



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO  
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

---

**DISEÑO Y VALIDACIÓN EXPERIMENTAL DE UNA  
CELDA DE COMBUSTIBLE DE ALTA DENSIDAD  
DE POTENCIA ELÉCTRICA**

---

TESIS

Para obtener el grado de  
**Ingeniero en Sistemas de Energía**

Presenta

**Kuan-Wen Kuo**

Director de Tesis

**Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool**

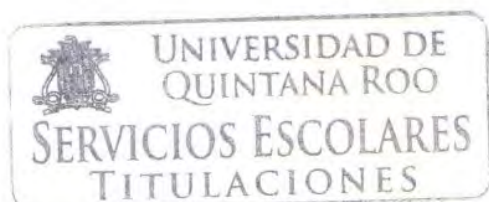
ASESORES

**Dr. Inocente Bojórquez Báez**

**Dr. Jorge Ovidio Aguilar Aguilar**

**Dra. Beatriz Escobar Morales**

**Dr. Víctor Manuel Sánchez Huerta**



Chetumal, Quintana Roo, México, septiembre 2016





**UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA**

**Tesis elaborada bajo la supervisión del Comité de Tesis y aprobada  
como requisito parcial para obtener el grado de:**

**INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA**

**COMITÉ DE TESIS**

Director:

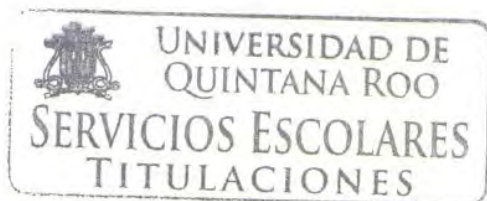
  
\_\_\_\_\_  
**DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL**

Asesor:

  
\_\_\_\_\_  
**DR. INOCENTE BOJÓRQUEZ BÁEZ**

Asesor:

  
\_\_\_\_\_  
**DR. JORGE OVIDIO AGUILAR AGUILAR**



Chetumal, Quintana Roo, México, septiembre 2016

Esta tesis corresponde a los estudios realizados con una beca otorgada por el gobierno de México,  
a través de la Secretaría de Relaciones Exteriores.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi comité de tesis: Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool, Dr. Inocente Bojórquez Báez, Dr. Ovidio Aguilar, Dra. Beatriz Escobar Morales y Dr. Víctor Manuel Sánchez. Especialmente al Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool y a la Dra. Beatriz Escobar Morales por guiarme y motivarme durante todo el proceso de este trabajo de tesis.

Al Centro Investigación Científica de Yucatán (CICY), Instituto di Technologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano" (CNR-ITAE) y Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) por el apoyo brindado para realizar esta tesis.

Un especial agradecimiento al CONACYT (proyecto SEP- CB-2013/221988) y al PRODEP, por el apoyo económico brindado bajo el proyecto UQROO-PTC-119 y UQROO/DGIP/003/16, Desarrollo de prototipos de la Red de energías renovables de la Península de Yucatán, así como a la División de Ciencias e Ingeniería y al programa de Redes Temáticas de Hidrógeno (RTH2).

# ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>II</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>III</b>
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>V</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>VI</b>
<b>OBJETIVO.....</b>	<b>VII</b>
<b>OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>VII</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>VII</b>
<b>CAPÍTULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS PEMFC.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. EL HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. CELDAS DE COMBUSTIBLE.....</b>	<b>2</b>
1.2.1. VENTAJAS GENERALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	3
1.2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	4
<b>1.3. FUNDAMENTOS DE OPERACIÓN DE LAS FC.....</b>	<b>8</b>
1.3.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS EN CIRCUITO ABIERTO.....	8
1.3.2. PÉRDIDAS DE POTENCIA EN CIRCUITO CERRADO.....	11
1.3.2.1. Pérdidas por activación.....	12
1.3.2.2. Pérdidas óhmicas.....	13
1.3.2.3. Pérdidas por cruce de combustible y corrientes internas (Crossover).....	13
1.3.2.4. Pérdidas por transporte de masa.....	14
1.3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	14
1.3.4. FUNCIONAMIENTO GENERAL DE UNA PEMFC.....	15
<b>1.4. COMPONENTES DE LA PEMFC.....</b>	<b>16</b>
1.4.1. MEMBRANA DE ELECTROLITO POLIMÉRICO.....	16
1.4.2. CAPA CATALÍTICA.....	17

1.4.3. CAPAS DE DIFUSORES DE GAS.....	18
1.4.4. PLACAS BIPOLARES.....	19
1.4.5. CAMPOS DE FLUJO DE GASES.....	19
1.4.6. SELLO.....	20
1.4.7. MONO-CELDA Y STACK.....	20

## **CAPÍTULO 2. LAS PEMFC DE ALTA DENSIDAD DE POTENCIA..... 21**

<b>2.1. APLICACIONES.....</b>	<b>22</b>
<b>2.2. MILI-CELDA (CELDA MINIATURIZADA).....</b>	<b>23</b>
2.2.1. DISTINCIÓN ENTRE MILI-PEMFC Y CELDAS MICROFLUÍDICAS.....	24
2.2.2. VENTAJAS DE LA MILI-PEMFC.....	25
2.2.3. RETOS DE FABRICACIÓN DE LAS MILI-PEMFC.....	27
2.2.4. CÁLCULO DE DENSIDAD DE POTENCIA DE LAS BATERÍAS CONVENCIONALES CONTRA LAS MILI-PEMFC.....	28
<b>2.3. MILI-PEMFC AIR-BREATHING.....</b>	<b>29</b>

## **CAPÍTULO 3. DISEÑO DE UNA MILI-PEMFC..... 31**

<b>3.1. METODOLOGÍA GENERAL.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. DEFINICIÓN DEL DISEÑO.....</b>	<b>31</b>
3.2.1. MATERIALES UTILIZADOS.....	33
<b>3.3. MANUFACTURA DE LA MILI-PEMFC Y SUS COMPONENTES.....</b>	<b>35</b>
3.3.1. PREMISAS DE PRINCIPALES RETOS DE MANUFACTURA.....	35
3.3.2. MANUFACTURA DE MEMBRANA CON CAPA CATALÍTICA (CCM).....	36
3.3.3. MANUFACTURA DEL SELLO.....	37
3.3.3.1. Elastómero - SILASTIC® J.....	38
3.3.3.2. PTFE (GORE-TEX GR®).....	40
3.3.4. MÉTODOS DEL ENSAMBLAJE.....	41
3.3.4.1. Hot pressing.....	41
3.3.4.2. Método directo del ensamblaje.....	42
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MILI-PEMFC Y PRUEBAS PRELIMINARES.....</b>	<b>43</b>
3.4.1. PRUEBAS PRELIMINARES.....	43

3.4.1.1. Prueba de fugas .....	44
3.4.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MILI-PEMFC .....	45
<b>3.5. MILI-PEMFC CONSTRUIDAS – DISEÑOS PRELIMINARES .....</b>	<b>46</b>
3.5.1. CELDA 1 .....	46
3.5.2. CELDA 2 .....	48
3.5.3. CELDA 3 .....	51
3.5.4. CELDA 4 .....	52
3.5.5. CELDA 5 .....	53
3.5.6. CELDA 6 .....	54
<b><u>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....</u></b>	<b><u>56</u></b>
4.1. PROTOTIPO FINAL – CELDA 7.....	56
4.2. CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LA CELDA 7.....	58
4.3. CRONOAMPEROMETRÍA .....	62
<b><u>CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS .....</u></b>	<b><u>64</u></b>
<b><u>BIBLIOGRAFÍA.....</u></b>	<b><u>65</u></b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de comparación de conversión electroquímica con conversión térmica.....	17
Figura 1.2 Curva del voltaje de una típica celda de combustible que opera a baja temperatura. .	25
Figura 1.3 Esquema de una celda de combustible tipo PEM [15].	30
Figura 1.4 Esquema de un PEMFC stack convencional con tres celdas conectadas en serie [12]. .....	34
Figura 2.1 Cargador portátil de FC comercializado de la marca Horizon [21].	37
Figura 2.2 Esquema de: a) una PEMFC [15] y b) una FC microfluídicas [22].	38
Figura 2.3 Comportamiento de: a) densidad de potencia; b) relación superficie-volumen de las celdas.....	41
Figura 2.4 a) Energizer EA91 y b) mili-PEMFC de este trabajo de investigación.....	42
Figura 2.5 Stack PEMFC con un ventilador pequeño para eliminar el calor (modificado de [26]) .....	44
Figura 3.1 Arreglo para el aseguramiento de la posición de los micro-cables de Pt. ....	51
Figura 3.2 Proceso de mezclado de la tinta catalítica en un equipo de ultrasonido.....	52
Figura 3.3 Base SILASTIC® J (color blanco) y el agente de curado SILASTIC® J (color verde)(Modificada de <a href="http://www.dowcorning.com">http://www.dowcorning.com</a> ) .....	53
Figura 3.4 a) Molde para la primera configuración; b) Molde con espacio para fabricar sello con cable de Pt inmerso. ....	54
Figura 3.5 El molde con el elastómero curado en forma del sello deseado.....	54
Figura 3.6 El sello cortado en el segundo molde para el elastómero en su segunda configuración. .....	55
Figura 3.7 El sello cortado en el segundo molde para el elastómero en su segunda configuración. .....	55
Figura 3.8 El sello de PTFE en diferentes configuraciones para sus implementaciones en las mili- PEMFC.. ....	56
Figura 3.9 Prensa utilizada para el ensamblaje de la Celda 1. ....	57
Figura 3.10 Utilización de guías sobre la placa final para ensamblar las mili-PEMFC por separado. ....	58



Figura 3.11 Método directo de ensamblaje utilizando la placa final para fabricar las mili-PEMFC en capas.....	58
Figura 3.12 Prueba de fugas de celda en la estación de pruebas de FC.....	59
Figura 3.13 Elaboración de curvas de polarización con equipo de Autolab.....	60
Figura 3.14 Diseño de la Celda 1 en SolidWorks.....	62
Figura 3.15 Celda 1 construida con configuración para facilitar la conexión eléctrica.....	62
Figura 3.16 Celda 2 construida virtualmente con configuración específica para facilitar la conexión eléctrica. ....	64
Figura 3.17 Celda 2 con vista explosionada en SolidWorks. ....	64
Figura 3.18 Ensamblaje de la Celda 2 por el método directo. ....	64
Figura 3.19 Celda 2 Construida, vista del lado ánodo. ....	65
Figura 3.20 Configuración de la Celda 2 y los accesorios para la prueba de fugas.....	65
Figura 3.21 Diseño de Celda 3 con la modificación del GDL-K2 (círculo rojo). ....	66
Figura 3.22 Celda 3 – prototipo construido, vista del lado del cátodo. ....	67
Figura 3.23 Celda 4 con GDL-K3 y el espacio creado por la capa de polímero para mejorar el transporte de masa.....	68
Figura 3.24 Celda 5 construida, vista de lado del cátodo .....	68
Figura 3.25 Las capas difusivas del lado cátodo en la Celda 5, incrementando el área de contacto con el aire.....	68
Figura 3.26 La medición de OCV de Celda 5: a) sin ventilación, b) con ventilación. ....	69
Figura 3.27 Diseño de GDL-K2 con canales para mejorar el transporte de masa en el lado del cátodo en SolidWorks. ....	70
Figura 3.28 Celda 6 fabricada: a) vista frontal, b) vista superior (se visualiza los canales).....	70
Figura 4.1 Celda 7 construida: a) vista frontal del lado cátodo y b) vista superior. ....	72
Figura 4.2 Curva de polarización de la Celda 7 sin uso del ventilador a 18 cm <sup>3</sup> /min. ....	74
Figura 4.3 Comparación de curvas de polarización de la mili-PEMFC en diferentes condiciones. ....	75
Figura 4.4 Medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC con ventilación natural. ....	77
Figura 4.5 Medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC con ventilación forzada.....	77
Figura 4.6 Producción de agua durante del funcionamiento de la mili-PEMFC. ....	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Sumario de la clasificación de las Celdas de Combustible.....	7
Tabla 2.1 Densidad de potencia de las baterías convencionales contra las mili-PEMFCs.....	28
Tabla 3.1 Lista de materiales que conforman los componentes de las celdas.....	34
Tabla 4.1 Materiales utilizados en Celda 7 con sus especificaciones.....	56

## RESUMEN

Las celdas de combustible son una de las aplicaciones de la energía renovable que convierten la energía química directamente en energía eléctrica. Las celdas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) representan a los dispositivos más versátiles por su alta densidad de energía, la cual ofrece bajo peso, costo y volumen. Este trabajo de investigación se centra en diseñar y construir un prototipo PEMFC de alta densidad de potencia específica que ofrezca una mayor flexibilidad en el suministro de energía para sistemas portátiles. Para su conceptualización se realizó un estudio de los diseños convencionales existentes en la literatura. El proceso de fabricación de las PEMFC miniaturizadas con cátodo abierto incluye el diseño de los componentes en diferentes capas: 1) placa bipolar de compuesto a base de polímero con configuración plana incluyendo micro-alambres de platino, 2) capa difusora de gases con campo de flujo y 3) ensamble membrana-electrodo con alta carga de platino. El desempeño de la celda construida fue estudiado experimentalmente con el fin de validar la viabilidad del diseño con el cátodo abierto. Se comparó la diferencia del comportamiento de la celda en diferentes condiciones de presión, flujo másico del combustible, flujo másico del reactante y la humedad del combustible. Asimismo, diferentes materiales difusivos fueron implementados para este estudio. Por otra parte, distintos diseños de la entrada para el gas reactante y el aire contribuyeron de manera significativa en el rendimiento de la celda.

## ABSTRACT

Fuel cells are one of the applications of renewable energy that convert chemical energy directly into electric energy. Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is the most versatile of all types due to its high power density which provides light weight, low cost and volume. This research work focuses on designing and fabricating a PEMFC prototype with high specific power density that offer greater flexibility in energy supply for portable systems. A study of existing conventional designs was carried out for its conceptualization. The fabrication process of the miniaturized air breathing PEMFC includes the designing of components in layers: 1) flat polymer composite bipolar plate with micro platinum wires, 2) gas diffusion layer with flow field and 3) membrane-electrode assembly with high platinum load. The performance of the manufactured cell is experimentally studied in order to validate the feasibility of the open-cathode design. The performance of the single air-breathing cell was compared under different conditions of pressure, mass flow of fuel and the reactant, and fuel humidity. Different diffusive materials were also implemented for further studies. In addition, the designs of the entrance for the reactant gas, air, also contribute significantly in the performance of the cell.

## INTRODUCCIÓN

La energía juega un papel imperativo en el desarrollo global en varios aspectos como lo social, tecnológico y económico. Además, con la creciente demanda de energía, la dependencia mundial de los combustibles fósiles también ha aumentado considerablemente, activando de forma alarmante el incremento de la contaminación ambiental. Evidentemente, es necesario y urgente acelerar el desarrollo de nuevas tecnologías para garantizar la demanda de energía eléctrica de la sociedad de manera sustentable en cualquier parte del mundo. En los últimos años se han realizado esfuerzos significativos en la búsqueda de alternativas para la generación de energía que sean más amigables con el medio ambiente [1]. Una de las tecnologías más factibles para alcanzar mayores eficiencias y menor impacto ambiental se centra en el aprovechamiento del hidrógeno como vector energético.

Las celdas de combustible, dispositivos que generan energía con una alta eficiencia energética y bajo impacto ambiental a partir de reacciones electroquímicas y utilizando al hidrógeno como combustible, representan una alternativa prometedora de energía limpia, en particular, las Celdas de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico-PEMFC, estas son las más versátiles por su peso ligero y fácil transporte [2]. Es por eso que, actualmente, las PEMFC han ido ganando su lugar en diferentes mercados por ser una mejor opción tecnológica que los generadores de motores de combustión interna convencionales o baterías para las aplicaciones portátiles [3, 4]. Empresas líderes en la tecnología de celdas de combustible las cuentan entre sus productos, sin embargo, tienen un costo elevado, lo cual ha creado una barrera económica para su introducción en el mercado. Actualmente se trabaja intensamente en la reducción de costos, a efectos de promover una etapa de producción masiva en el mediano o largo plazo.

Además de su sencillez y su perspectiva limpia y eficiente, las celdas de combustible, especialmente las PEMFC de tamaño milimétrico ofrecen una relación superficie-volumen alta para el aprovechamiento de la energía generada, además de presentar diseños innovadores. Entre sus características se encuentran, áreas efectivas relativamente pequeñas, novedosos diseños de las conexiones eléctricas y materiales ligeros. Estas características de las mili-PEMFCs permiten el alcance fácil y directo de su alta densidad energética. Por otro lado, la transferencia de calor, es decir la remoción de calor en una mili-celda es más eficiente que en las celdas de mayor

dimensión. Además, la dimensión milimétrica de una PEMFC generalmente contribuye a un menor costo de manufactura y de todo el sistema en general. Finalmente, ya que la mili-celda y/o el sistema de las celdas tipo PEM miniaturizadas es más compacta, se espera que un corto plazo responda a la alta demanda de aplicación para los sistemas portátiles, donde se requieren fuentes de energía que aporten más potencia con menos volumen y peso. En este trabajo, se desarrolló una mili-celda de combustible para aplicaciones portátiles de energía. Las condiciones de operación de la mili-PEMFC son cátodo abierto, temperatura ambiente y presión relativamente baja de hidrógeno, con el objetivo de lograr máxima potencia con el mínimo tamaño y peso.

## JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la población de los países desarrollados tiene disponibles una gran variedad de dispositivos electrónicos de comunicación como son teléfonos celulares, computadoras portátiles, reproductores de música, tabletas, etc. Se espera que esta gama de dispositivos se incremente con más numerosas y diversas aplicaciones en los próximos años. La tendencia mundial indica que estos aparatos serán cada vez más pequeños y ligeros pero su consumo de energía no seguirá este comportamiento, al contrario, la potencia requerida para la gran variedad de aplicaciones que estos dispositivos ofrecen será mayor. Además, existe un requerimiento de mayor almacenamiento de energía que permita un amplio periodo de funcionamiento sin necesidad de requerir constantemente el suministro de energía eléctrica. Con esta creciente demanda de los dispositivos con alta movilidad, especialmente en los países desarrollados, el nivel de investigación de nuevas tecnologías que ofrezcan un confiable y seguro suministro energético ha aumentado drásticamente. En efecto, actualmente se buscan tecnologías de suministros energéticos no solamente con mayor portabilidad, sino también con menor impacto negativo al medio ambiente.

Las baterías son la tecnología de suministro de energía eléctrica más ampliamente utilizada en los últimos años, sin embargo, sus características como la funcionalidad, el tiempo de vida, los procesos de carga y descarga de esta tecnología, han limitado el tiempo de vida de los dispositivos electrónicos donde son utilizadas. A diferencia de las baterías, las celdas de combustibles no necesitan recarga, generan energía con alta eficiencia y contaminan menos que otras tecnologías. Además, las celdas de combustible no están restringidas por limitaciones termodinámicas, como la eficiencia de Carnot [5]. Además, es importante considerar que las celdas de combustibles son fuentes eficientes y limpias de energía, no sufren del 'efecto de memoria' del proceso de carga y descarga lo cual es un problema conocido de las baterías. Se puede reconocer, entonces, la gran oportunidad de las celdas de combustible como una alternativa prometedora a las baterías en aplicaciones portátiles. Por otra parte, a diferencia de un tiempo largo de espera de la recarga en las baterías, una reposición del tanque del combustible puede ser realizada fácilmente para seguir aprovechando el suministro de energía en las celdas de combustible [6]. Además de su aplicación en teléfonos móviles y laptops, las celdas de combustible portátiles también se pueden implementar y mejorar la eficiencia en distintos

artefactos, tales como vehículos y barcos de control de radio, aparatos robóticos, hasta las luces de emergencia para propósitos domésticos o para actividades de campo. Las PEMFC portátiles satisfacen no solamente las necesidades domésticas, educativas y recreativas, sino también las aplicaciones militares, por ejemplo, en los radios de comunicación [1].

Este contexto justifica el desarrollo de un prototipo mexicano de una celda de combustible con alta densidad de potencia para aplicaciones portátiles, en donde el diseño contempla como principal criterio el aumento de la densidad de potencia.

## **HIPÓTESIS**

La sustitución de materiales de los componentes de la celda, el método innovador de ensamblaje, la nueva definición de la forma rectangular y área efectiva de electrodo, y la modificación en las capas difusivas y conductivas en este diseño proporcionan un desempeño mejorado de las celdas tipo PEM respecto a los diseños convencionales.



## **OBJETIVO**

### **Objetivo general**

Diseñar, manufacturar y caracterizar un prototipo de celda de combustible de membrana de intercambio protónico miniaturizada para que sea implementada en sistemas portátiles cuyo diseño contemple una alta densidad de potencia específica.

### **Objetivos específicos**

- ✓ Analizar los fenómenos de transporte de las celdas de combustible para delimitar el diseño miniaturizado
- ✓ Desarrollar los componentes requeridos para manufacturar y validar experimentalmente el diseño propuesto
- ✓ Estudiar distintas configuraciones de la mili-PEMFC con base en los nuevos diseños propuestos
- ✓ Caracterizar la respuesta eléctrica del prototipo para retroalimentar el diseño y encontrar oportunidades de mejora

# CAPÍTULO 1. CONCEPTOS BÁSICOS DE LAS PEMFC

## 1.1. El hidrógeno como combustible

El hidrógeno (H) es el elemento más simple, clásicamente su modelo atómico es concebido como un núcleo denso con un solo electrón en órbita. Además, es el elemento más abundante en el universo representando el 75% de la masa de toda la materia visible en las estrellas y las galaxias. En el aspecto químico, los átomos de hidrógeno se combinan de forma natural en parejas moleculares,  $H_2$ , debido a su estructura atómica altamente reactiva. Otras características del hidrógeno puro son que es inodoro, incoloro e insípido. El hidrógeno tiene el peso atómico más bajo de cualquier sustancia y por lo tanto tiene una densidad muy baja tanto en su estado gaseoso como líquido [7]. En los últimos años, la preocupación por un aire más limpio, junto con regulaciones más estrictas de la contaminación del aire y el deseo de reducir la dependencia de los combustibles fósiles, han reavivado el interés por el hidrógeno como combustible para aplicaciones automotrices.

El hidrógeno no contiene carbono ni azufre, lo cual significa que no produce  $CO$ ,  $CO_2$  o  $SO_x$  o el hollín durante la combustión. Eso también resulta en temperaturas de combustión más bajas y emisiones mínimas de  $NO_x$ . Además, el hidrógeno es considerado un elemento no tóxico por lo que el hidrógeno residual de la combustión no constituye un riesgo directo para la salud. Asimismo, puesto que el hidrógeno es el elemento más ligero y no tiene átomos pesados de carbono, posee la proporción energía-peso más alta entre los combustibles de hidrocarburos más comunes (comparando con el metano, propano, metanol, diésel, gasolina, etc.). Específicamente, la cantidad de energía liberada durante la reacción del hidrógeno es de aproximadamente 2.5 veces el calor de la combustión de los otros combustibles mencionados. En otras palabras, para una aplicación específica donde se utilice una carga determinada, la masa de hidrógeno requerida se aproxima a solamente un tercio de la masa del combustible de hidrocarburo necesario. Es por esta razón que el hidrógeno ha sido utilizado ampliamente en las aplicaciones espaciales donde el peso es crucial. Por otra parte, cuando se emplea como combustible para vehículos, donde se puede almacenar como un gas a alta presión o como un líquido criogénico, su baja densidad exige un gran volumen de hidrógeno para proporcionar un rango adecuado de manejo. La

disponibilidad pública de los vehículos impulsados por hidrógeno, sin embargo, no será evidente hasta que exista una infraestructura de recarga de combustible adecuada y profesionistas especializados para reparar y mantener estos vehículos [8, 9].

Otra implementación de hidrógeno reside en las celdas de combustible. En lugar de combustión, el hidrógeno es un combustible ideal en términos de reducción de contaminantes cuando se aprovecha electroquímicamente en una celda de combustible produciendo cero emisiones perjudiciales al medio ambiente. La combinación de la generación de electricidad mediante el hidrógeno ofrece un futuro estable como un reemplazo viable para el diésel como combustible para el automóvil. Los vehículos alimentados por celdas de combustible de hidrógeno con bajas emisiones son alternativas prometedoras a los automóviles convencionales [7].

La transición al hidrógeno implica la transformación económica, social y ambiental de la sociedad actual a nivel local como a nivel global. Se trata de decisiones que afectan no solamente la seguridad energética y la calidad del medio ambiente, sino también el crecimiento económico y el bienestar social. Entendiéndose, que las celdas de combustible son dispositivos que aprovechan eficientemente el potencial del hidrógeno como combustible, en una gran variedad de aplicaciones tan ambiciosas como las aplicaciones espaciales y tan prácticas como las aplicaciones portátiles. Descripciones más detalladas de la tecnología de las celdas de combustible están presentadas en las siguientes secciones de este trabajo de investigación.

## 1.2. Celdas de combustible

Las celdas de combustible o pilas de combustible, o Fuel Cells en su terminología en inglés, de acuerdo al principio que descubrió William Grove en 1839, son dispositivos electroquímicos que convierten directamente y continuamente la energía química en energía eléctrica y calor cuando el combustible, hidrógeno, y el oxidante son suministrados [10]. El término empleado para la redacción de este documento es Celdas de Combustible (FC, por su sigla en inglés). En la Figura 1.1 se muestra el esquema de transformación de la energía que ocurre entre un sistema convencional de energía comparado con el de una FC, se observa que el proceso de generación de energía sucede de forma directa sin procesos intermedios lo que repercute en una mejor eficiencia al eliminar las partes móviles.



Figura 1.1 Esquema de comparación de conversión electroquímica con conversión térmica.

Las FC utilizan un electrolito sólido que está en contacto con estructuras porosas de electrodos electro-catalíticamente activos, ánodo y cátodo. El electrolito no solamente separa los gases reactantes entre ambos electrodos, previniendo reacciones químicas no deseadas, sino también actúan como el medio en dónde se realizan otros procesos. El más importante es la conducción de un ion específico en altas tasas durante la operación de las celdas. En el caso más simple, una celda de combustible opera con hidrógeno como combustible y oxígeno como el gas reactante; y como resultado se obtiene corriente eléctrica que se conduce a través un circuito externo, generando energía eléctrica y calor (efecto Joule) [9]. Las operaciones en una celda de combustible, naturalmente, deben de cumplir las leyes de la termodinámica. Los principios electroquímicos y termodinámicos que rigen el funcionamiento de las celdas de combustible están descritos en la sección 0.

En un sistema de FC, una sola celda se conoce como una mono-celda; por otra parte, cuando más de una FC están conectadas, ya sea en serie o paralelo, para formar el sistema, el termino FC stack es utilizado. Esta configuración de las celdas está definida para obtener la corriente y el voltaje deseados dependiendo de las diferentes aplicaciones de las celdas de combustible [11].

### 1.2.1. Ventajas generales de las celdas de combustible

Los sistemas de FC están frecuentemente en comparación con las baterías y los motores de combustión interna que son las fuentes de energía dominante en la sociedad actual. Aunque

dichos sistemas, como todas las fuentes de energía renovable tienen un costo elevado de manufactura, lo cual representa una desventaja en el aspecto económico.

Una de las características más importantes de las FC es que ofrecen alta eficiencia en conversión de energía. Dado que sus procesos no están limitados por la eficiencia de Carnot, las celdas de combustible tienen alta eficiencia de conversión de energía de alrededor del 55%-65%, mientras que los sistemas basados en combustión interna o turbinas tienen eficiencias de 40%-50%. Por otra parte, la buena flexibilidad (también conocida como modularidad) de las FC permite que el rendimiento de las celdas sea independiente del tamaño de la planta de potencia. Es decir, sistemas pequeños de FC pueden tener eficiencias semejantes a sistemas de mayor escala, ofreciendo más opciones para aplicaciones portátiles [12]. Las celdas no solamente son altamente eficientes sino también son sumamente ecológicas, generando mínima emisión. Los sistemas de celdas de combustibles funcionan esencialmente sin contaminación cuando operan con hidrógeno de alta pureza ya que los subproductos de la reacción son agua y calor. Por otro lado, cuando operan con mezclas de gases reformados con alto contenido de hidrógeno, las emisiones aún resultan menos que las emitidas por un motor de combustión interna. Esta ventaja de los sistemas de FC permitirá en un corto plazo coadyuvar en el desarrollo sustentable.

Es más, las celdas de combustible son reconocidas también por su sencillez. La configuración y los componentes de una sola celda y de un sistema de FC son relativamente sencillos. Asimismo, no contienen partes móviles, o en caso de los sistemas pocas partes móviles, lo cual significa mayor confiabilidad y seguridad cuando se comparan con las plantas de potencia con turbinas o de combustión interna. Finalmente, las FC ofrecen operaciones silenciosas, garantizando el confort y el fácil uso tanto en aplicaciones domésticas, industriales y en los sistemas portátiles. Para concluir, en la actualidad se están realizando variados esfuerzos en la investigación y comercialización con el objetivo de alcanzar el uso optimizado de la tecnología del hidrógeno [7].

### *1.2.2. Clasificación de las celdas de combustible*

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas de maneras diferentes. Una de estas clasificaciones es referente a los tipos de membranas que las celdas utilizan ya que esta determinará la temperatura de operación del dispositivo [13]. A temperaturas de operación

mayores de 200 °C se consideran temperaturas altas, menores de este valor están consideradas como temperaturas de operación bajas [12]. Entre las celdas de combustible, las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC, proton exchange membrane fuel cells), las alcalinas (AFC, alkaline fuel cells), y las de ácido fosfórico (PAFC, phosphoric acid fuel cells) operan con movimientos de los  $H^+$  y  $OH^-$  en el electrolito y, en general, con temperaturas bajas. Por otra parte, las de carbonato fundido (MCFC, molten carbonate fuel cells) y las de óxido sólido (SOFC, solid oxide fuel cells) trabajan respectivamente con los iones de carbonatos  $CO_3^{2-}$  y de óxidos  $O^{2-}$ , operando a temperaturas sobre 600 °C. Por lo tanto, las PEMFC, AFC y PAFC tienen temperaturas de operación relativamente bajas en comparación con las MCFC y SOFC.

#### *Carbonato fundido (MC – Molten Carbonate)*

Las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) operan a temperaturas altas igual o mayores de 660 °C [8]. Celdas de este tipo utilizan combinaciones de  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , y  $K_2CO_3$  como electrolito; suministrando caminos iónicos para las reacciones en los electrodos. En el ánodo, el hidrógeno se oxida con los iones del carbonato y se forma vapor y dióxido de carbono como resultado, mientras que en el cátodo el oxígeno se oxida con el dióxido de carbono y se forman iones de carbonato  $CO_3^{2-}$ . En los diseños actuales de MCFC, los flujos son controlados por placas separadoras con patrones ondulados y utilizan sellos húmedos para separar los flujos de gas corrosivo de la matriz de electrolito sensible permitiendo independientemente el paso del carbonato fundido. Una desventaja de MCFC es que las altas temperaturas aumentan la corrosión la cual ocasiona problemas en los materiales, particularmente en su estabilidad mecánica que impacta su vida útil [14].

#### *Óxidos Sólidos (SO – Solid Oxides)*

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) son otro tipo de FC de alta temperatura de operación en el rango de los 500-850 °C. Los componentes activos consisten en materiales cerámicos; en la mayoría de los casos, el electrolito es una capa de cerámica sólida no porosa de zirconio o material de cerio, tal como  $ZrO_2$  estabilizada o  $Y_2O_3$ . Las celdas de este tipo se construyen en tres configuraciones principales: tubular, bipolar y una configuración plana [11].

Debido a la alta temperatura de funcionamiento, la SOFC puede utilizar metano directamente como combustible que es convertido posteriormente internamente a hidrógeno y dióxido de carbono. La eficiencia eléctrica de los sistemas SOFC puede alcanzar arriba del 60 % en cogeneración, dependiendo de los parámetros de operación [9]. Esto hace a las SOFCs muy flexibles para la generación de energía estacionaria en todas las escalas, también para su uso en vehículos. Sin embargo, incluso a una temperatura de funcionamiento mayor, su eficiencia teórica es todavía inferior a las de MCFC.

#### *Alcalinas (A – Alkaline)*

En las celdas alcalinas (AFC), el electrolito es normalmente una solución acuosa alcalina de hidróxido de potasio (KOH). Operan en el rango de temperatura entre la temperatura ambiente a 250 °C. Las AFC ofrecen un mayor rendimiento dado que en el cátodo mantiene una reacción más rápida en el electrolito alcalino con respecto a los otros tipos de celdas. Es por esta ventaja, que este tipo de FC ha sido utilizado por la NASA en misiones espaciales y puede alcanzar eficiencias de generación de energía de hasta un 70%. Por otra parte, a pesar de que los materiales utilizados en los AFC son relativamente económicos, muchos esfuerzos se siguen realizando para la reducción del costo y el mejoramiento de la flexibilidad en su operación. Además, una desventaja de las AFC es que el hidrógeno puro y el oxígeno tienen que ser estrictamente suministrados a las celdas por su poca tolerancia a pequeñas cantidades de dióxido de carbono. Este último con el tiempo degrada al electrolito de KOH, causando problemas significativos. Debido a estas limitaciones, los AFC no son muy populares para aplicaciones de potencia. Es más, a pesar de que las AFC tienen generalmente densidades de potencia más altas que los otros tipos de FC, en muchos campos están siendo reemplazadas por las PEMFC, especialmente para sistemas de potencia portátil.

#### *Ácidos Fosfóricos (PA – Phosphoric Acids)*

Las celdas de combustible de ácidos fosfóricos (PAFC) son la tecnología de FC más madura. Las PAFC generan electricidad con una eficiencia de más del 40 %. Las temperaturas de operación están en el intervalo de 150 a 220 °C. A temperaturas más bajas las PAFC se comporta

como un pobre conductor de iones y la contaminación de monóxido de carbono (CO) al catalizador de platino en el ánodo puede llegar a tener efectos graves. Dos ventajas principales de las PAFC incluyen una eficiencia de cogeneración, utilizando el vapor producido durante el funcionamiento, de casi el 85%, y su capacidad para utilizar el hidrógeno impuro como combustible. Sin embargo, las PAFC son pesadas y de mayores dimensiones. Además, generan corriente y potencia bajas comparando con otros tipos de celdas de combustible [14].

### *Membrana de Intercambio Protónicos (PEM – Proton Exchange Membrane)*

Este tipo de celda de combustible proporciona alta densidad de potencia operando con temperaturas por debajo de 80 °C. Como operan a bajas temperaturas, el calor generado no se puede utilizar para la cogeneración o para producir potencia adicional. Sin embargo, tienen una eficiencia real del 50 a 70%, aproximadamente. Esto permite una alta flexibilidad en la potencia de salida para satisfacer cambios en la demanda energética en diversas aplicaciones, especialmente las que requieren demanda inicial rápida. Actualmente, el material de electrolito estándar implementado en las celdas de combustible tipo PEM es un material a base de Teflón totalmente fluorado producido por DuPont, conocida por el nombre de Nafion®, el cual es un electrolito de muy alta estabilidad química y térmica. Las PEMFC son la tecnología de estudio en este trabajo de investigación, por este motivo se tendrán descripciones más completas para la comprensión de este tipo de FC. En la tabla 1.1 se presenta la clasificación de las celdas de combustible de acuerdo al electrolito utilizado y a su temperatura de operación.

Tabla 1.1 Sumario de la clasificación de las Celdas de Combustible

Tipo	Electrolito Utilizado	T <sub>Operación</sub>	Reacciones en Electrodo	
PEMFC	Membrana Polimérica	< 80 °C	Ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
			Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	Hidróxido de Potasio	150 – 220 °C	Ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
			Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	Membrana Polimérica	T <sub>ambiente</sub> - 250 °C	Ánodo	$H_2 + 2OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-$
			Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
MCFC	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	>= 660 °C	Ánodo	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
			Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	ZrO <sub>2</sub> estabilizada/ Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-850 °C	Ánodo	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
			Cátodo	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$



### *Otras celdas*

Los estudios para el desarrollo de otros tipos de celdas de combustible siguen siendo interesantes para sus usos optimizados en diversas aplicaciones. Las investigaciones se centran en mejorar los tipos de FC ya existentes; las celdas de cerámica protónicas (PCFC), celdas de zinc-aire (ZAFC), celdas de metanol directo (DMFC) por mencionar algunos. Para este propósito, otros materiales alternativos para los componentes esenciales de las FC se continúan estudiando. Los principales esfuerzos se han enfocado en la optimización de los electrolitos y los electrodos utilizados [12]. En lo referente al diseño de las celdas, distintas configuraciones para cada tipo de celda han sido propuestos y trabajados para un mayor alcance tecnológico en estos dispositivos.

## **1.3. Fundamentos de operación de las FC**

### *1.3.1. Fundamentos teóricos en circuito abierto*

Antes de empezar a realizar un diseño analítico de una FC, es necesario estudiar y entender los principios electroquímicos y termodinámicos que rigen el comportamiento y determinan finalmente el desempeño de una celda de combustible.

#### Ecuación de Nernst:

La potencia eléctrica de un sistema se puede definir con la ecuación 1,

$$P = E * I \quad (1)$$

dónde  $E$  es la tensión proporcionada por el sistema en volts (V) e  $I$  es la corriente que se produce por la carga en amperes (A). Sabemos también que la potencia es la relación que existe entre la energía producida por el sistema en un tiempo determinado.

$$\varepsilon = E * I * t \quad (2)$$

La energía libre de Gibbs (GF) se define como la energía disponible para la realización de un trabajo externo sin importar el trabajo realizado por los cambios de volumen y/o presión. La energía libre de Gibbs de formación, por otro lado, se define como la energía asociada a una celda de combustible, por lo que  $\Delta G_F$  representa la energía liberada en la celda.

$$\Delta G_F = G_{F \text{ Productos}} - G_{F \text{ Reactantes}} \quad (3)$$

En función de sus reactantes y sus productos, la energía liberada específica molar de una celda de combustible se puede definir como:

$$\Delta \bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{\text{Productos}} - (\bar{g}_f)_{\text{reactantes}} \quad (4)$$

El voltaje a circuito abierto para un proceso reversible, cuando no sufre pérdidas por calor, es:

$$E = \frac{-\bar{g}_f}{zF} \quad (5)$$

dónde F es la constante de Faraday (96485 Coulombs) y z el número de electrones liberados.

La presión y la concentración de los reactantes en una celda de combustible contribuyen a las variaciones en la energía libre de Gibbs. Además, debido a que el hidrógeno es un gas ideal, la actividad del combustible que está en función de las presiones se define como:

$$a = P/P^0 \quad (6)$$

dónde P es la presión en la FC, y  $P^0$  es la presión estándar (0.1 MPa).

En términos de la ley de los gases ideales y de la actividad de los elementos, el cambio en la energía libre de Gibbs para la reacción de hidrógeno en una celda de combustible,



está dado por:

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{g}_f^0 - RT \ln \left( \frac{a_{H_2} * a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (8)$$

Se obtiene la relación de la actividad con el voltaje cuando se sustituye la ecuación 8 en la ecuación 5, que también se conoce como *Ecuación de Nernst*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_{H_2} * a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (9)$$

dónde  $E_0$  es el voltaje en circuito abierto de la celda a presión estándar y  $E$  es el Potencial de Nernst. La ecuación de Nernst es una expresión termodinámica del estado de equilibrio de una reacción electroquímica. Se puede obtener el valor del potencial termodinámico de los materiales en el electrodo, así como señalar la dirección de reacción. Además, el potencial de una reacción electroquímica depende de la temperatura, ya que la energía libre es dependiente de la temperatura:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

Por lo tanto, en una celda tipo PEM cuando el combustible es hidrógeno y el reactante es oxígeno, el potencial teórico de la celda disminuye con el aumento de la temperatura. Sobre todo, suponiendo que el proceso es reversible, el límite máximo de eficiencia de una celda de combustible es 100% y se puede definir como:

$$Eficiencia = \frac{Energía\ Eléctrica\ Producida}{Cambio\ en\ la\ Energía\ Libre\ de\ Gibbs} \times 100 \quad (11)$$

### 1.3.2. Pérdidas de potencia en circuito cerrado

Deduciendo de las ecuaciones de la sección anterior y según lo determinado por el cambio en la energía libre de Gibbs, el potencial estándar para la reacción de una celda que opera con hidrógeno/oxígeno es 1.229 V/mol de hidrógeno a 25 °C. En la práctica real, sin embargo, el voltaje tiene un comportamiento completamente distinto y su valor es menor que el valor de circuito abierto. En la Figura 1.2 se muestra el comportamiento del voltaje para el tipo de celda que opera a temperaturas bajas como las PEMFC, variando la densidad de corriente que está en función del área que se tengan en los electrodos ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ). De esta figura se observa las regiones de los fenómenos específicos de las irreversibilidades: la caída por activación, la caída óhmica y la caída por concentración conforme se grafique la curva.

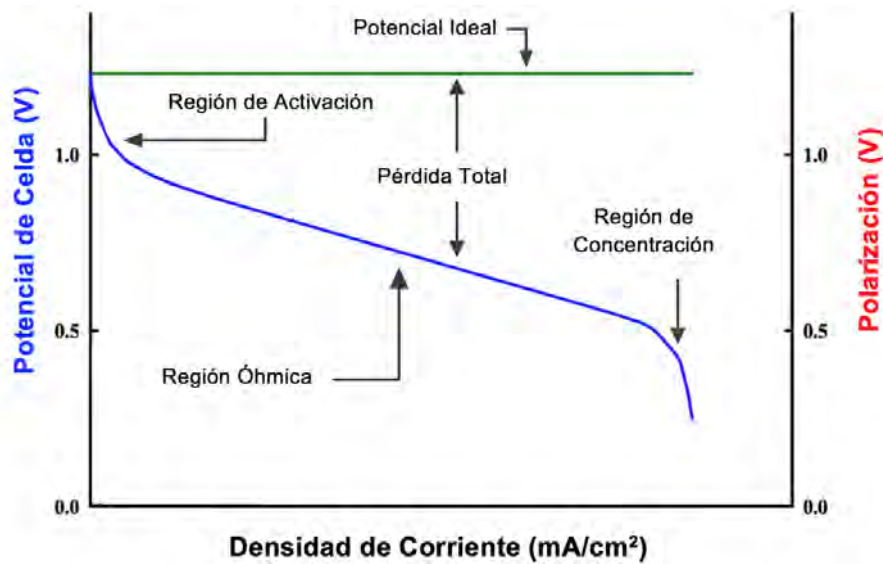


Figura 1.2 Curva del voltaje de una típica celda de combustible que opera a baja temperatura.

En la misma figura donde se grafica la densidad de corriente – tensión, se puede apreciar las siguientes observaciones:

- i. El potencial en circuito abierto es menor que el valor teórico;
- ii. Se presenta una rápida caída del voltaje inicial correspondido a una baja densidad de corriente;

- iii. En la región intermedia la caída del voltaje es lenta y lineal; y
- iv. Llegando al final de la curva, la región de alta densidad de corriente, existe otra caída escarpada del voltaje.

El comportamiento del voltaje en una FC, observado en la figura anterior, es irreversible, es decir, no toda la energía contenida en el hidrógeno es convertida en energía eléctrica; una parte se transforma en calor. Las siguientes sub-secciones son descripciones breves de las causas principales de la irreversibilidad del proceso de las FC.

#### *1.3.2.1. Pérdidas por activación*

Pérdida de rendimiento resultante de la cinética de reacción lenta en superficies tanto en el cátodo y el ánodo se conoce como polarización de activación. La polarización de activación está relacionada con la barrera de energía de activación entre los reactantes y está principalmente en función de la temperatura, presión, concentración, y las propiedades de los materiales empleados como electrodos. En otras palabras, una fracción del voltaje generado es utilizada (perdida) en activar la reacción química que transfiere los electrones hacia o desde un electrodo a otro. Para la reducción de las pérdidas por activación, es necesario incrementar el valor de la densidad de corriente de intercambio mediante los siguientes métodos:

- i. Aumentar la temperatura de operación de la FC; esta pérdida es prácticamente insignificante a temperaturas altas de operación;
- ii. Utilizar catalizadores más efectivos a bajas temperaturas de operación, como platino o paladio, lo cual encarece el proceso de manufactura de los electrodos;
- iii. Incrementar la porosidad de los electrodos para aumentar el área efectiva superficial de cada  $\text{cm}^2$ ;
- iv. Incrementar la concentración de los reactantes implementando hidrógeno de alta pureza y oxígeno puro para tener una mejor reacción con el catalizador; e
- v. Incrementar la presión del combustible en el interior; al tener una mejor interacción, la reacción con el catalizador incrementa.

### 1.3.2.2. Pérdidas óhmicas

Esta pérdida es ocasionada por la resistencia al flujo de electrones a través los materiales utilizados en los componentes de la celda, tanto en los electrodos, las placas bipolares, los interconectores y cualquier otro componente por donde fluyen los electrones; así como por la resistencia iónica de la membrana electrolítica [10]. Esta pérdida varía linealmente con la densidad de corriente (ver Figura 1.2). Esta pérdida se presenta en todas las celdas sin considerar su temperatura de operación. Es importante, entonces, minimizar su valor mediante los siguientes mecanismos:

- i. Usar materiales altamente conductivos eléctricamente en la manufactura de los electrodos;
- ii. Realizar diseños apropiados y empleo de materiales altamente conductivos en las placas bipolares, inter-conectores y cualquier otro componente por donde fluyen los electrones;
- iii. Elaborar la membrana electrolítica tan delgada como sea posible. Para ello, se debe considerar un grosor que garantice el soporte mecánico de los electrodos y una suficiente separación entre ellos para prevenir el corto circuito o realizar un diseño bastante amplio para permitir el flujo circulante del electrolito; e
- iv. Implementar temperaturas altas de operación (100 °C), ya que la conducción iónica de la membrana favorece a altas temperaturas [13].

### 1.3.2.3. Pérdidas por cruce de combustible y corrientes internas (Crossover)

Durante el proceso, la membrana electrolítica de una FC que separa al ánodo del cátodo, está caracterizada para la conducción de iones ( $H^+$ ) entre los electrodos, funcionando como un “filtro” de electrones ( $e^-$ ) para obligarlos a fluir por el circuito externo de carga y generar energía eléctrica. Sin embargo, existe en la práctica un pequeño flujo de electrones que fluye a través de ella del ánodo al cátodo, en forma directa, provocando con ello la reacción con el oxígeno sin generar corriente eléctrica. En el mismo sentido, puede darse el caso que una molécula de hidrógeno sea transportada directamente al cátodo a través de la membrana, teniendo el mismo efecto que el electrón, reacción con el oxígeno sin generación de energía eléctrica. Estas

condiciones se conocen como corrientes internas y cruce de combustible respectivamente. Esta pérdida es normalmente pequeña, sin embargo, puede ser más importante en las celdas que operan a baja temperatura [12].

#### *1.3.2.4. Pérdidas por transporte de masa*

Durante la operación de una celda de combustible, la rapidez del consumo de los gases reactantes depende de la demanda de la carga externa, a una cierta presión del combustible. Si la demanda de corriente se incrementa, esto requerirá de un flujo mayor de electrones y traerá consigo un aumento en la reacción química en el electrodo, por lo que se consumirá una mayor cantidad de combustible y por consecuencia se crea una disminución de la concentración de gases en la superficie del electrodo, caracterizado por una caída de presión. Esto crea una pérdida de potencial, lo cual se observa en la Figura 1.2 mediante una abrupta caída del potencial de la celda en la región de concentración. Esta pérdida está presente en ambos lados; en el ánodo, concentración del hidrógeno y en el cátodo, concentración del oxígeno o aire. Los siguientes mecanismos pueden minimizar este gradiente de concentración:

- i. Implementar difusión lenta en los poros del electrodo.
- ii. Incrementar la concentración de los gases puros con mayor presión o en caso de operación con gases de menos pureza, implementar un aumento en el flujo de los gases.

#### *1.3.3. Técnicas de caracterización*

La existencia de las pérdidas mencionadas durante del proceso electroquímico en una celda de combustible son inevitables. Las necesidades de reducir dichas pérdidas, entonces, son indispensables. Para alcanzar este objetivo se han implementado diversas técnicas de caracterización, en modo estático y dinámico. Dichas técnicas son utilizadas para comprender y analizar los fenómenos de irreversibilidad de las FC. A continuación, se describe brevemente el funcionamiento de estas técnicas.

### *Caracterización estática – Curvas de polarización*

Conocer el rendimiento de una FC implica considerar varios factores, como las propiedades de los materiales utilizados en cada uno de los componentes. Las curvas de polarización son utilizadas para estudiar eficientemente el comportamiento estático global de las celdas de combustible mediante un barrido de potencial lineal. La prueba de polarización para PEMFC consiste en descargar eléctricamente la celda desde el valor de potencial de circuito abierto hasta el valor cuando alcanza la corriente límite de la celda. Este comportamiento eléctrico es caracterizado por caídas de potencial que corresponden a las pérdidas de la celda mencionadas en la sección 1.3.2.

### *Caracterización dinámica – cronoamperometría*

El comportamiento dinámico de las celdas de combustible es estudiado mediante la técnica de cronoamperometría. En cronoamperometría, se somete la celda electroquímica de estudio a un cambio de potencial y se registra la respuesta transitoria de la corriente producida por la celda. Se monitorea la respuesta en corriente, entre otras variables, como la resistencia óhmica y la potencia. Este estudio permite conocer el comportamiento de la celda en condiciones de operación variantes de voltaje o corriente dependiendo de la demanda energética en función del tiempo para prevenir fallas y analizar la estabilidad electroquímica de la celda.

#### *1.3.4. Funcionamiento general de una PEMFC*

Las celdas de combustible tipo PEM son celdas electroquímicas que utilizan el hidrógeno como combustible; este es alimentado y oxidado en el ánodo mientras que el oxidante es suministrado y reducido en el cátodo de la celda. Además de operarse directamente con el hidrogeno puro, este tipo de celda también puede operar con hidrocarburo reformado, en combinación con el oxígeno contenido en el aire o el oxígeno puro. Los protones liberados durante la oxidación del hidrógeno son conducidos a través de la membrana hacia el cátodo. Puesto que esta membrana no es eléctricamente conductiva, los electrones liberados en la reacción del hidrógeno viajan a lo largo del camino eléctrico proporcionado por un circuito



eléctrico, generando como resultado una corriente eléctrica [13]. En la Figura 1.3 se observa un esquema general que describe el funcionamiento de una PEMFC.

Los electrodos utilizados en la celda son separados por un electrólito sólido, la membrana de intercambio de protones. La implementación de este tipo de electrólito aumenta la seguridad de operación, reduce la corrosión y proporciona más larga vida a la celda en comparación con los otros tipos de celdas que utilizan electrolitos líquidos. Asimismo, la membrana inmovilizada simplifica el sellado en los procesos de producción. Finalmente, las PEMFC operan a baja temperatura, permitiendo una rápida e inmediata respuesta a los cambios en la demanda de la densidad de energía [12].

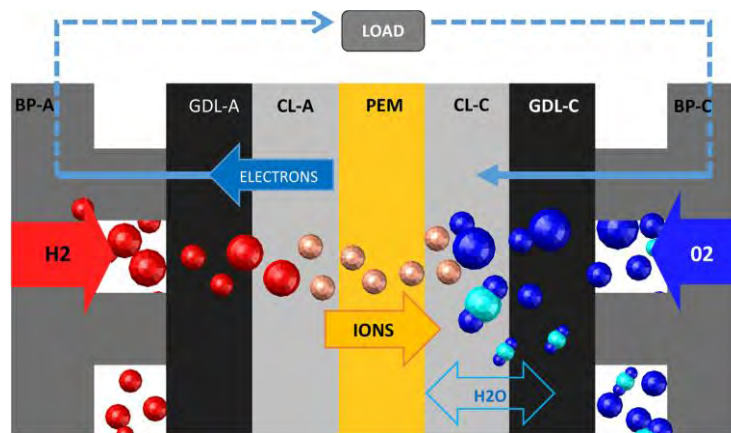


Figura 1.3 Esquema de una celda de combustible tipo PEM [15].

## 1.4. Componentes de la PEMFC

Para una comprensión más completa del funcionamiento de las PEMFC, se presenta una descripción detallada de cada uno de los componentes que la integran.

### 1.4.1. Membrana de electrolito polimérico

También se conoce como membrana de intercambio protónico, ubicada en el centro de una PEMFC. Los polímeros de esta membrana poseen grupos sulfónicos por lo que facilitan su función principal: el transporte de protones desde el ánodo al cátodo. Las otras funciones incluyen mantener el combustible y el oxidante separado, impedir la mezcla de los dos gases y

soportar condiciones difíciles tales como reacciones de catalizadores activos, fluctuaciones de temperatura, el uso de oxidantes fuertes, y la generación de radicales reactivos. Por lo tanto, el polímero ideal debe tener una conductividad protónica excelente, estabilidad química y térmica, resistencia, flexibilidad, baja permeabilidad a los gases, baja resistencia del agua, de costo considerablemente factible y alta disponibilidad.

La membrana combina todas las partes claves de una celda de combustible, los electrodos y el electrolito, en una unidad muy compacta, formando lo que se conoce como la MEA, ensamble membrana electrodo. Este ensamble es considerado el corazón de una PEMFC que, cuando se suministra hidrógeno, aire, u oxígeno, se genera energía eléctrica en voltajes de celda de alrededor de 0.7 V y densidades de potencia de hasta aproximadamente, 1 W/cm<sup>2</sup> de área de electrodo [10]. Cabe mencionar que la membrana depende de la presencia de agua líquida para ser capaz de llevar a cabo eficazmente el transporte de protones. Sin embargo, el uso de una membrana polimérica limita la temperatura de operación de una PEMFC, que está normalmente entre 60 y 80° C.

Actualmente, la membrana más conocida por su frecuente aplicación en las PEMFC es el Nafion®, un polímero creado por la empresa DuPont. El Nafion® tiene una estructura semejante al politetrafluoroetileno, PTFE, también conocido como Teflon, que provee resistencia física y estabilidad en condiciones reductoras u oxidantes. Cuando la membrana absorbe agua, los dominios iónicos se abultan y forman canales que conducen protones por encima de un contenido crítico de agua. La conductividad aumenta con el contenido de agua hasta un determinado límite. Si el nivel de agua continua incrementándose hasta alcanzar un valor límite superior la concentración de protones se reduce por lo que la conductividad disminuye.

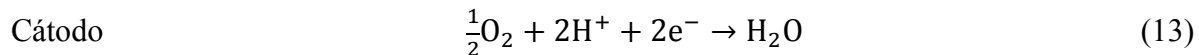
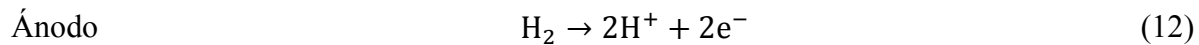
Este componente es crucial en el desarrollo de las PEMFC, encontrándose actualmente en proceso de investigación y con varios retos tecnológicos por resolver. Uno de ellos es la degradación que se presenta durante largos periodos de uso.

#### *1.4.2. Capa catalítica*

Los electrodos, ánodo y cátodo, compuesto de varias capas de espesores micrométricos, por lo general carbón más catalizador, es comúnmente conocida como la capa catalítica (CL). Esta capa tiene forma muy delgada, alrededor de 10 µm. La capa catalítica es donde se lleva a

cabo la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en el ánodo (Ver Ec. 12) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo (Ver Ec. 13). El catalizador tiene el papel fundamental de reducir la barrera de activación de estas reacciones. Frecuentemente, los catalizadores son producidos por medio de deposición fina de partículas de platino o aleación de platino sobre polvos de carbono de modo que el platino se dispersa muy cuidadosamente con un área superficial máxima.

Campos activos de investigación sobre la reducción de la carga de Pt y la exploración de nuevos materiales son medios importantes en el desarrollo de la CL, especialmente, en el aspecto económico. Las reacciones que se llevan a cabo para una celda alimentada con hidrógeno son:



Para que se forme la MEA, es decir, la membrana con la capa catalítica, una delgada capa de la tinta catalítica es depositada sobre la membrana. Este paso asegura un contacto deseable entre el catalizador de platino y el electrolito, por lo tanto es muy importante lograr la interacción de estas tres fases entre el gas, el catalizador y la membrana; dicha unión es fundamental para que la reacción transcurra [16]. Estas fases contenidas en la CL son la clave para la reacción electroquímica siendo de fundamental consideración los siguientes aspectos: (1) soporte de carbono con partículas de catalizador Pt dispersos sobre la superficie de carbono, (2) ionómero y (3) espacio vacío (poros, para asegurar la difusión de los gases).

#### 1.4.3. Capas de difusores de gas

Las capas de difusores de gas (GDL) son las encargadas de distribuir de manera uniforme el hidrógeno y el oxígeno sobre el ánodo y el cátodo para que se efectúen eficientemente las reacciones de reducción y oxidación. Específicamente, tienen como función principal difundir el gas con la ayuda de su naturaleza porosa para facilitar la difusión eficaz de cada gas reactivo sobre el catalizador en la MEA. La GDL es también una conexión eléctrica entre el catalizador soportado sobre carbono y la placa bipolar. Es considerado otro componente crítico en las PEMFC porque ayuda en el manejo de agua y calor en la celda, ya que transporta el agua

producida en la superficie del electrólito. Además, suministra protección a la capa catalítica de la corrosión o erosión causada por los flujos u otros factores. Es por eso que son fabricadas con materiales de alta conductividad eléctrica y estables en un medio ambiente húmedo [5].

#### *1.4.4. Placas Bipolares*

Normalmente, las placas bipolares (Bipolar Plates, BP) tienen como función principal suministrar los gases reactivos a los GDL a través de los canales de flujo. Sin embargo, las BP juegan más de un rol en las celdas de combustibles. Las placas bipolares deben proporcionar conexiones eléctricas entre las celdas individuales, eliminar el agua producida en el cátodo con eficacia, ser relativamente impermeable a los gases, y tener suficiente resistencia mecánica para poder soportar otros componentes frágiles, como los GDL y la MEA, en la formación de un stack de celdas. Por otra parte, al estar en condiciones ácidas y corrosivas durante la operación de las PEMFC, las BP deben de poseer alta estabilidad química y ser resistente a la corrosión. Para aplicaciones de transporte, es necesario considerar las PB que tengan características como peso ligero y bajo volumen.

#### *1.4.5. Campos de flujo de gases*

Los campos de flujo de gases (FF) son componentes importantes en las celdas de combustible tipo PEM, suministran y distribuyen el hidrógeno y el oxígeno reactante para las reacciones y eliminan el agua, el subproducto de la reacción) [1]. Conforme se realizan avances en la investigación, se proponen nuevos y novedosos diseños de los campos de flujos. La eficacia del transporte de los reactivos depende parcialmente en el arte del diseño de estos campos. El diseño de la distribución del flujo puede variar para mejorar el desempeño de la celda. Por otra parte, el campo de flujo, ya sean canales u orificios, pueden ser situadas en las placas bipolares o en las capas difusores de gases.

#### 1.4.6. Sello

Es un empaque de materiales resistentes a la temperatura, a los esfuerzos mecánicos y las reacciones químicas, que tiene como objetivo preservar el proceso electroquímico y evitar fugas en la celda. El empaque de Teflón, silicón y otros materiales plásticos son frecuentemente utilizados como este componente indispensable para la funcionalidad y buen desempeño de una celda de combustible.

#### 1.4.7. Mono-celda y stack

Como se mencionó anteriormente, las PEMFC individuales, o llamadas mono-celdas, generan menos de 1 V de electricidad, lo que normalmente es insuficiente para las aplicaciones modernas. Con el fin de poder producir una tensión útil, múltiples celdas son conectadas en serie, ensamblando lo que se conoce como un stack de celdas de combustible, como se observa en la Figura 1.4. En este caso, los gases, el combustible y el aire, se puede suministrar en modo paralelo desde una entrada del combustible/aire común. En caso de alimentación en serie, el gas desde la salida de la primera celda pasa por la entrada de la segunda celda y así sucesivamente hasta la celda del otro extremo. Para evitar una gran caída de presión, la cantidad de celdas configuradas en un stack de PEMFC está limitada [12].

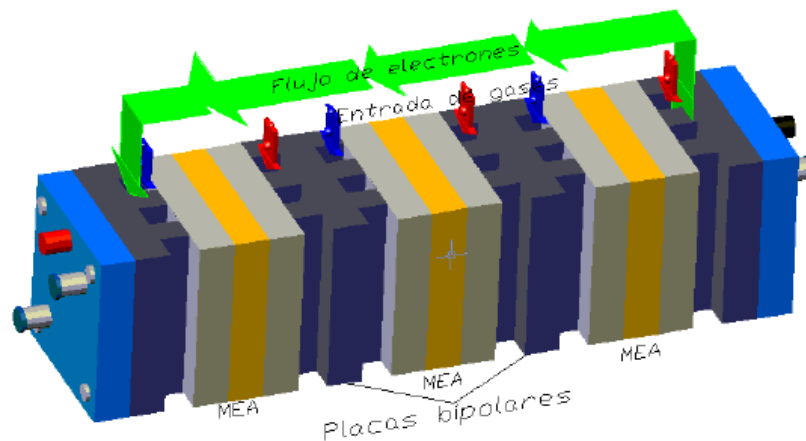


Figura 1.4 Esquema de un PEMFC stack convencional con tres celdas conectadas en serie [12].

## CAPÍTULO 2. LAS PEMFC DE ALTA DENSIDAD DE POTENCIA

En el Capítulo I se describieron los fundamentos de las celdas de combustible, específicamente de las PEMFC. Dado que una sola celda no alcanza un voltaje deseado para la mayoría de aplicaciones y debido a que la corriente de las FC depende del área efectiva de una celda (la cual se define para alcanzar un valor de corriente eléctrica establecido), es utilizado en la mayoría de los casos un stack de FC, cuyo voltaje depende del número de celdas en conexión serie y/o paralelo. Todo lo mencionado anteriormente, determina el tamaño de una FC, a partir de la valorización de la masa y el volumen. Estos parámetros son muy importantes al momento de considerar un diseño ya que determinan la densidad de potencia de una mili-PEMFC.

La densidad de potencia es la potencia producida por unidad de volumen de la FC. Por otra parte, la densidad de potencia específica de un FC se define como la potencia por unidad de masa de la celda. Una alta densidad de potencia de una mili-PEMFC, entonces, implica una alta relación de potencia con respecto a su peso ligero.

Como se mencionó previamente, las características que distinguen a las PEMFC son la temperatura de operación relativamente baja (menos de 90 °C), alta densidad de potencia, un sistema compacto y facilidad en el manejo. Además de lo ya conocido, se han realizado mejoras tales como materiales alternativos y tecnologías específicas para la fabricación de las PEMFC. Estas mejoras han aumentado significativamente su densidad de potencia haciéndolas la opción más adecuada para aplicaciones portátiles [5].

Para aplicaciones portátiles, las condiciones para las mili-PEMFC de alta densidad de potencia son: i) operación en condiciones ambientales de presión y temperatura, ii) cátodo auto respirable (air-breathing), iii) el menor número posible de dispositivos periféricos como ventiladores, bombas, válvulas, y placas finales del stack [17]. Por otro lado, para los dispositivos móviles, el objetivo es aumentar el tiempo de ejecución de los dispositivos por 5-10 veces, sin aumentar el tamaño o la masa de la fuente de alimentación, en este caso, la mili-PEMFC [18]. Estas condiciones permiten un producto final compacto, ligero, conveniente y seguro para su implementación. En este trabajo, un prototipo de mili-PEMFC con un diseño que pretende una alta densidad de potencia eléctrica fue desarrollado para su implementación en

aplicaciones portátiles. Los detalles de la metodología de la manufactura del prototipo están descritos en el Capítulo III.

## 2.1. Aplicaciones

Existe una demanda creciente para la generación de electricidad portátil con alta densidad de potencia y autonomía, ya que con más frecuencia el desarrollo de dispositivos electrónicos sigue una reducción en el tamaño acompañado por nuevas aplicaciones las cuales exigen mayores suministros de potencia. Diferentes tipos de FC están actualmente en desarrollo, con una amplia variedad de aplicaciones específicas que van desde las fuentes de alimentación miniaturizadas hasta las plantas combinadas de cogeneración en gran escala. La mayoría de estas FC aún no han pasado de la fase de pruebas de campo, lo cual indica la importancia de la investigación en este tema. Las FC que son utilizadas en pequeños equipos electrónicos portátiles, principalmente las PEMFC y las FC microfluídicas son consideradas como alternativas adecuadas debido al hecho de que es poco probable que el desarrollo técnico de las baterías Li-ion seguirá el ritmo acelerado de la creciente demanda energética; También, las FC pequeñas, mili-métricas y micro-estructuradas permiten una densidad de energía global más elevado que las baterías [19].

Las PEMFC convencionales son conocidas para aplicaciones de transporte, como por ejemplo, en los autobuses, utilizando hidrógeno comprimido como combustible. En este caso, se operan con eficiencias de hasta 40 %. Por otro lado, las PEMFC apropiadamente diseñadas forman una posibilidad progresiva para los dispositivos portátiles ya que aportan densidades de potencias más altas que van de  $0.5\text{--}1\text{ W/cm}^2$  en condiciones de operación limpias y seguras. Las aplicaciones adecuadas para la implementación de las PEMFC de alta densidad de potencia son aparatos médicos, equipos electrónicos y juguetes que operan en rangos de potencia de 1 W a 10 W, haciéndolas comparables con las baterías modernas de Litio [6].

En la actualidad, el costo, el fácil manejo para el usuario, y los variables relacionados con el tamaño de las FC son los factores más importantes para su uso en las aplicaciones portátiles en las vidas cotidianas. Las PEMFC de alta densidad tienen como aplicaciones cargadores de los dispositivos electrónicos tales como celulares, laptops, reproductores de músicas y cámaras

digitales; asimismo, lámparas portátiles y dispositivos usados en campos. En la figura 2.1, se aprecia un cargador portátil comercializado de FC de la marca Horizon Fuel Cell Technologies.



Figura 2.1 Cargador portátil de FC comercializado de la marca Horizon [20].

La operación limpia y silenciosa de las PEMFC en los generadores portátiles aporta una opción adecuada para los usos recreativos, empresariales y aplicaciones críticas de respaldo energético. Por otro lado, las PEMFC de alta densidad de potencia son buenos candidatos para los dispositivos militares, por su baja producción de calor y ruido, reduciendo la probabilidad de detección por parte de los enemigos [18]. Asimismo, el tamaño pequeño, peso ligero, y la fiabilidad de las FC permite un aumento en la velocidad de los movimientos de los soldados, también para personales de seguridad. Sin embargo, el interés y la demanda de las investigaciones modernas en desarrollar FC de alta densidad para su sustitución asegurada de las baterías convencionales y el mejoramiento de la conservación ambiental se incrementa continuamente sobre todo en esta era de tecnología y digitalización global.

## 2.2. Mili-celdas (Celdas miniaturizadas)

A diferencia de las baterías, la energía química en las mili-PEMFC reside en el combustible y el oxidante que fluya a través del ánodo y el cátodo, respectivamente. Por lo tanto, la autonomía de estas celdas está limitada por la capacidad de almacenamiento de combustible. Además, la potencia suministrada por estas FC, de micro a mili-watts, se puede utilizar en aplicaciones y sistemas micro-electrónicos de baja potencia, aunque su desarrollo aún se basa en un esfuerzo significativo de investigación. Las FC que funcionan con combustibles líquidos, como metanol, etanol o ácido fórmico, se desarrollan mejor y más cerca de aplicaciones prácticas



en el rango de 1-100 W ya que el almacenamiento de combustibles líquidos es más fácil y también aportan altas densidades energéticas. Sin embargo, los problemas relacionados con la toxicidad y la emisión perjudicial causada por los combustibles no permiten sus implementaciones en los dispositivos portátiles. Por tanto, las posibilidades residen en el desarrollo de las celdas de pequeñas dimensiones, o celdas miniaturizadas, que no dependen de combustibles líquidos, que, además, se pueden operar utilizando los recursos del su entorno, como las mili-PEMFC de hidrógeno y las celdas microfluídicas.

### 2.2.1. Distinción entre mili-PEMFC y celdas microfluídicas

Entre las celdas miniaturizadas existen las PEMFC milimétricas, la cuál es el enfoque de este trabajo de investigación, y las celdas microfluídicas. Estas celdas son estudiadas ampliamente para sus aplicaciones portátiles autónomas. A pesar de que ambos tipos son celdas de pequeñas dimensiones y con potencial de alcanzar una alta densidad de potencia por su forma compacta y alto rendimiento, sus fundamentos de funcionamientos varían de uno al otro. En la figura 2.2a y 2.2b, se presentan los esquemas de los flujos reactantes en ambos tipos de celdas de combustible, notando el uso o la falta de uso de la membrana.

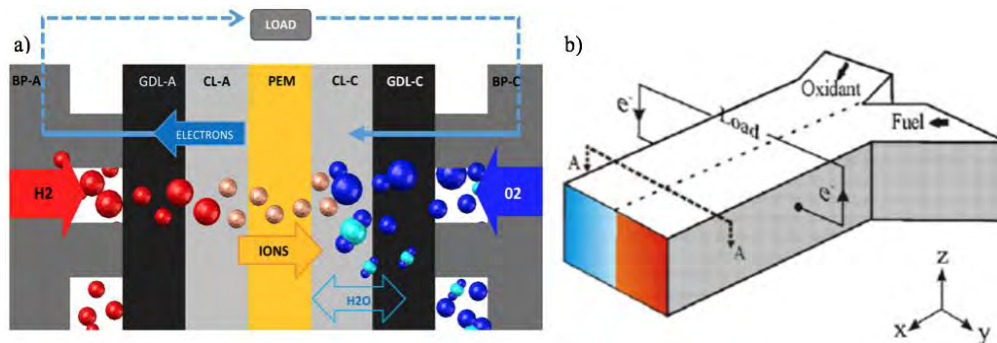


Figura 2.2 Esquema de: a) una PEMFC [15] y b) una FC microfluídicas [21]

FC microfluídicas, conocidas como FC basadas en flujo laminar o celdas sin membrana, son FC que se presenta en forma de un chip microfluídico. Estas celdas operan con el suministro y la remoción de fluido donde las estructuras de electrodos y los sitios de reacción son confinados a un canal microfluídico. Este esquema es completamente diferente al de las mili-PEMFC, ya que las celdas microfluídicas generalmente operan en una configuración de flujo co-

laminar sin el uso de una barrera física, como una membrana, para separar el ánodo del cátodo. Las FC microfluídicas pueden utilizar catalizadores metálicos y biológicos. Por otra parte, las configuraciones más comunes de este canal microfluídico se toman en formas de T, Y (Ver Figura 2.2b) o de F. En el caso de los electrodos, estos son integrados en las paredes de la capa colectiva con una separación suficiente formada por la difusión co-laminar de los flujos de combustible y del oxidante, creando el efecto de una membrana y evitando el cruce de combustible. En las operaciones de las celdas microfluídicas se evita los problemas tales como humidificación y la degradación de la membrana que se encuentran normalmente en las PEMFC [22]. Sin embargo, las placas colectivas con electrodos requieren suficiente grosor y rigidez del material grafito, limitando la máxima reducción del valor de su volumen y masa. Además, a las FC microfluídicas les hacen falta muchos avances científicos y tecnológicos para sobrepasar los retos de utilización de combustible y de la obtención de alta densidad de potencia [23].

En el caso específico de la mili-PEMFC construida en este trabajo de investigación se procuró utilizar materiales poliméricos delgados, junto con alambres conductores de diámetro micrométricos con el objetivo de miniaturizar óptimamente esta celda, considerando siempre el diseño de un prototipo adecuado para aplicaciones portátiles, donde se requieren fuentes de energía con alta densidad de potencia eléctrica. El diseño se basa principalmente en el aprovechamiento de la convección natural de una celda auto respirable en el lado del cátodo. La descripción más detallada sobre el diseño y concepto propuesto para este trabajo de investigación se presentan en el Capítulo III.

### 2.2.2. Ventajas de la mili-PEMFC

Las ventajas principales de las mili-PEMFC son: bajo peso, bajo volumen y costo de manufactura. Además de las dimensiones compactas de las mili-PEMFC, la miniaturización de estas celdas tiene como principal ventaja una alta densidad de potencia volumétrica y específica. Esto se refiere tanto a la relación de potencia-volumen ( $W/cm^3$ ), como la relación potencia-masa ( $W/kg$ ).

Comparando las celdas convencionales con las celdas miniaturizadas, la característica con mayor diferencia es el espesor de la mono-celda ( $\epsilon_{cell}$ ).  $\epsilon_{cell}$  está conformado por la suma de los espesores de los componentes de la celda, que son: placa bipolar (BP), difusores (GDL),

electrodos (CL) y membrana (PEM); en donde el espesor de la BP es comúnmente el mayor. De esta forma, reducir el espesor de la BP significa una reducción directa de  $\epsilon_{\text{cell}}$ , resultando en un volumen total de celda menor. Esta comparación influye significativamente a la relación “superficie-volumen”. Se aprecia que esta relación es inversa a la función  $\epsilon_{\text{cell}}$  ( $\text{SUP}/\text{VOL}=1/\epsilon_{\text{cell}}$ ), es decir, mientras mayor sea dicha relación, mayor es la densidad de potencia eléctrica de la celda. Además, una alta relación de superficie-volumen también contribuye a una mejor disipación de calor, la cual es otro factor importante para el rendimiento de las FC.

Como se ha mencionado anteriormente, las dos reacciones electroquímicas de la celda son superficiales (heterogéneas), por lo cual el aumento del área efectiva incrementa la densidad de corriente ( $J$ ) de cualquier electrodo.  $J$  está vinculada con la densidad de potencia como el dividendo en la inversa de la función, como lo expresa la ecuación 14:

$$\text{Densidad de Potencia} = \frac{\text{Potencia}}{\text{VOL}} = EJ/\epsilon_{\text{cell}} \quad (14)$$

donde  $E$  es el potencial en volts y  $J$  es la densidad de corriente en  $\text{A}/\text{cm}^2$ .

En todas las funciones de variación inversa la constante y el dividendo, en este caso  $E$  y  $J$ , modifican la velocidad del cambio de la función. Entonces, para una celda específica, una  $J$  mayor promueve una mayor densidad de potencia. La **Error! Reference source not found.** muestra el comportamiento de: a) la función de la densidad de potencia y b) la relación superficie-volumen, respecto a la variación del espesor de una celda hipotética.

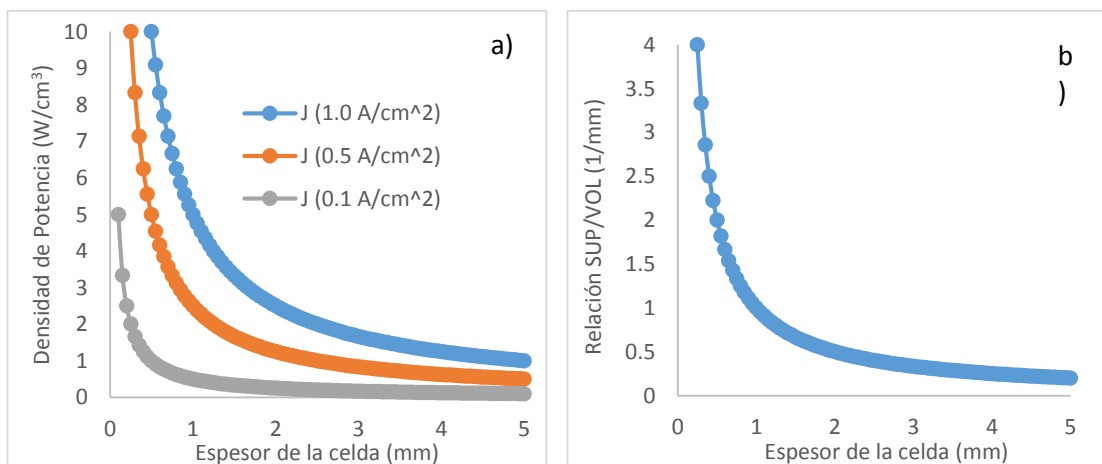


Figura 2.3 Comportamiento de: a) densidad de potencia; b) relación superficie-volumen de las celdas

Las celdas miniaturizadas con una relación superficie-volumen alta ofrecen, además, los siguientes beneficios: 1) costo menor de manufactura debido a menos material utilizado por celda, 2) menor resistencia interna ya que el ducto conductivo es más corto, 3) sistema FC de menor complejidad y fácil manejo y 4) campos de flujo con dimensiones pequeñas que permiten mayor cercanía a los sitios de reacción, lo cual promueve un transporte de masa más eficiente. Los anteriores son, nuevamente, razones por las que las mili-PEMFC tienen alta viabilidad para su implementación en aplicaciones portátiles. Finalmente, para mejorar y presentarse con más ventajas, se requiere un progreso significativo en términos de la utilización eficiente de combustible, aumentando la viabilidad de los diseños para asegurar su uso en dispositivos electrónicos [22].

### *2.2.3. Retos de fabricación de las mili-PEMFC*

A pesar de que se han desarrollado y comercializado FC de grandes dimensiones de alta eficiencia, existen todavía muchos retos en la manufactura de las FC miniaturizadas con alto rendimiento, basándose en los diseños tradicionales de las FC. Una de las razones principales de esta dificultad reside en los materiales y métodos de manufactura convencionales. No se han desarrollado procesos efectivos de miniaturización para materiales esenciales de las FC tradicionales como el grafito, un material comúnmente utilizado para producir las placas bipolares de una celda. Para esto, se han intentado sustituir las BP de grafito con otros materiales, tales como acero inoxidable, aluminio, titanio y plásticos conductores; sin embargo, ninguno de estos materiales ha podido reemplazar en forma eficiente al carbono debido a su tiempo de vida y resistencia a la corrosión [6]. Además del problema de los materiales, no existe tecnología suficientemente desarrollada para fabricar las celdas miniaturizadas de uso portátil en forma precisa y eficiente.

Como solución a estos problemas, se implementaron materiales y métodos de manufactura innovadores en este trabajo de investigación para sustituir a los componentes de las PEMFC convencionales y para obtener un producto final con mayor densidad de potencia eléctrica, pretendiendo una PEMFC miniaturizada más apta para aplicaciones portátiles. Sin embargo, los nuevos materiales y métodos de este trabajo sugirieron otros retos de fabricación. Los materiales implementados para la construcción de la mili-PEMFC son muy frágiles,

pequeños y susceptibles a contaminarse con cualquier sustancia como grasa, polvos, entre otros. Esto significa que se requiere un manejo cuidadoso a lo largo del proceso de manufactura.

#### 2.2.4. Cálculo de densidad de potencia de las baterías convencionales contra las mili-PEMFC

Para demostrar la viabilidad del prototipo propuesto en este trabajo de investigación se realizó el cálculo de densidad de potencia de las baterías convencionales contra las mili-PEMFC. Para este fin, se compararon las densidades de potencia eléctrica entre los siguientes productos: 1) Pilas de Litio AA de la marca Energizer Advanced Lithium [24], 2) una mili-PEMFC del presente trabajo (prototipo actual) y 3) prototipo esperado de acuerdo a esta línea de investigación. En la Figura 2.3a y 2.3b se muestran la batería convencional de litio y las mili-PEMFC, respectivamente.

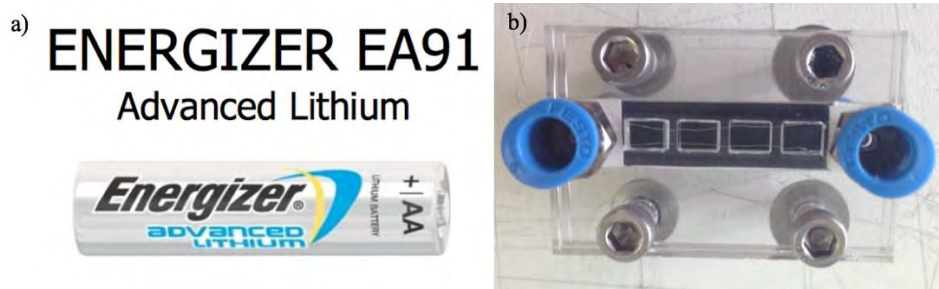


Figura 2.4 a) Energizer EA91 y b) mili-PEMFC de este trabajo de investigación

A partir de la ecuación 14, se realizó el cálculo de la densidad de potencia de las dos fuentes de energía. Además, se comparó los resultados con los valores de un prototipo esperado de acuerdo a esta línea de investigación. Los resultados se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Densidad de potencia de las baterías convencionales contra las mili-PEMFCs.

Parámetros	Energizer EA91	Prototipo actual	Prototipo esperado
Potencial de circuito abierto (V)	1.50	0.81	1.23
Potencial en la descarga (V)	1.00	0.35	0.50
Corriente total en la descarga (mA)	1000	280.15	2500
Volumen (mm <sup>3</sup> )	7773.8	500	500
Potencia en la descarga (mW)	1000	98.05	1250
Densidad de Potencia (W/mm <sup>3</sup> )	130.00	200.00	2500

Como se observa en la Tabla 2.1, la mili-PEMFC aporta una mayor densidad de potencia que una batería de litio convencional, operando bajo condiciones ambientales y con mínimo impacto ambiental negativo. Se puede deducir que las mili-PEMFC podrían convertirse en una alternativa competitiva para aplicaciones móviles, sustituyendo a las baterías en el largo plazo.

### 2.3. Mili-PEMFC air-breathing

Como se describió en el Capítulo I, en la práctica, una fracción de la energía del combustible entrante en la FC se convierte en energía eléctrica por las pérdidas internas del sistema. Generalmente en una PEMFC, aproximadamente la mitad de la energía se transforma en corriente continua, el resto en calor. Entonces, para eliminar este calor, principalmente en las PEMFC de baja potencia, se puede utilizar la convección natural del aire atmosférico en los campos de flujo de lado del cátodo y alrededor de la carcasa de la celda. Esta remoción de calor no solamente sirve para enfriar la celda, sino también para proporcionar suficiente flujo de aire para evaporar el agua producida en la reacción. A este tipo de FC se les denominan, FC air-breathing, o celdas de combustibles auto respirables. Por otra parte, para una FC más compacta, como otra opción para la eliminación del calor, existen pequeños ventiladores para soplar aire de refrigeración a través de la celda. Sin embargo, el uso de ventilación impide más suministro de energía eléctrica y más peso en el sistema, lo cual no es lo ideal para un sistema portátil. En la figura 2.4 se muestra un PEMFC stack con el uso de un ventilador pequeño para su transporte de masa del lado del cátodo.

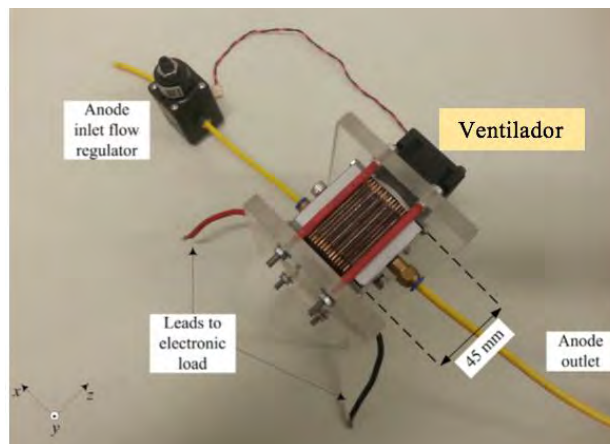


Figura 2.5 Stack PEMFC con un ventilador pequeño para eliminar el calor (modificado de [25])

Entonces, para las mili-PEMFC con cátodo abierto en su diseño, como en el caso de este trabajo de investigación, existen dos posibilidades relacionadas con las condiciones de operación en el lado del cátodo, variando la transferencia de masa durante el funcionamiento de la celda: a) convección forzada implementando un dispositivo soplador como un ventilador y b) convección natural, es decir, una PEMFC auto respirable. En este trabajo, el comportamiento de las mili-PEMFC diseñadas y construidas fue estudiado y comparado en condiciones de eliminación de calor.

Una PEMFC air-breathing sin un humidificador externo y sistema de ventilación es uno de los candidatos de suministro de potencia más prometedor para las aplicaciones portátiles en el futuro. Es uno de los diseños más simples en donde se minimiza la complejidad del sistema, los dispositivos periféricos, volumen y masa del sistema debido al flujo de aire ambiental a través del área de contacto del cátodo. Las mili-PEMFC air-breathing son consideradas como un sistema adecuado para trabajar a rangos de potencia entre 100 W a 1 kW en sistemas de drones y los dispositivos electrónicos móviles, por mencionar algunos; incluso se pueden lograr aplicaciones con potencias mayores a largo plazo con tecnología más avanzada.

Esta investigación se llevó a cabo para reducir la masa y la complejidad de una FC, así como para lograr un diseño de mili-PEMFC de auto-respiración con una configuración de cátodo abierto con canales de flujo. Por otra parte, la mayoría de los sistemas PEMFC air-breathing se limitan a una sola celda o doble stack debido al problema del sellado del hidrógeno. Por esto, se utilizaron diferentes tipos de materiales de sellado para estudiar su funcionalidad en el sellado de la PEMFC air-breathing [25]. Además, se llevaron a cabo pruebas de fugas antes de los estudios electroquímicos de las FC diseñada. Mediante curvas de polarización se realizó un estudio de las propiedades eléctricas de la mili-PEMFC estudiando su respuesta I-V para conocer la densidad de corriente de la celda. Mejoras en el área de desempeño pueden ser identificadas por la evaluación de la curva de polarización de la FC. La caracterización física y electroquímica de las mili-PEMFC están descritas en los siguientes capítulos.

## CAPÍTULO 3. DISEÑO DE UNA MILI-PEMFC

### 3.1. Metodología general

Un prototipo de una celda de combustible tipo PEM con alta densidad de potencia eléctrica fue realizado considerando los diseños convencionales, antecedentes y planteando las necesidades y posibilidades de desarrollo en las aplicaciones portátiles. Los conceptos básicos de la electroquímica y termodinámica de las celdas fueron estudiados y aplicados para el análisis y consideración del diseño. Asimismo, los posibles retos y requerimientos de la configuración propuesta fueron definidos para alcanzar un prototipo conceptualmente viable. Por otra parte, las posibles aplicaciones de este diseño fueron consideradas para intentar alcanzar un diseño útil y comercializable en el mercado. Los planos y modelos de la celda fueron ejecutados para una mejor visualización utilizando los programas de AutoCAD 2015 y DS SolidWorks 2014.

Varios diseños fueron elaborados experimentalmente antes de la construcción del prototipo final que se presenta en el Capítulo IV. Para asegurar el comportamiento viable de cada uno de los diseños, distintas pruebas y mediciones fueron realizadas durante el desarrollo: medición de resistencia, pruebas de fugas, curvas de caracterización, y la medición amperométrica en función de tiempo. En función de los resultados obtenidos en cada una de las caracterizaciones se fueron planteando diversas modificaciones, lo cual permitió la realización de mejores al prototipo inicial.

### 3.2. Definición del diseño

Con el fin de aumentar la densidad de potencia, al diseño convencional ampliamente conocido de la celda de combustible tipo PEM se le realizó un cambio importante en cuanto a la conceptualización de las diferentes capas que conforman la FC. Otro cambio sustancial fue la utilización de diferentes materiales con la finalidad de garantizar un diseño más ligero y más compacto. Además, con este diseño modificado, se espera que el rendimiento y comportamiento de la celda sea mejorado, tanto electroquímicamente y termodinámicamente. Las



especificaciones y los beneficios de cada una de las partes del diseño que fueron modificadas son los siguientes:

- A. Placa bipolar (bipolar plate, BP): sustitución de las BP generalmente manufacturadas a partir de un compuesto a base de grafito, por una capa de polímero (Mylar) como separador de los gases y un alambre de platino que permite la conexión eléctrica en serie de las celdas. El uso de este polímero reduce el espesor de la BP así como el costo de este componente, tradicionalmente basados en grafito. Mylar es uno de los materiales más prometedores para su uso en mili PEMFC debido a su baja densidad, mínima permeabilidad a los gases, alta conductividad térmica y fácil manejo. Es importante mencionar que el uso de un alambre conductor no afecta la estabilidad química del polímero en presencia de los gases reactantes.
  
- B. Electrodo: una pequeña área del electrodo es considerada en la geometría del electrodo de este diseño particular, lo que implica que la densidad de potencia de este diseño no depende únicamente del área del electrodo. La alta densidad de potencia final de salida de la FC se obtiene a través del apilamiento en serie de las celdas de combustible PEM miniaturizadas, acumulando potencial eléctrico. Este concepto y la sugerencia de la geometría rectangular que proporciona el sistema implica:
  - a. Baja corriente eléctrica la cual está directamente relacionada a la baja caída de tensión;
  - b. ventilación mejorada de aire para una concentración mayor de oxígeno y remoción mejorada de calor;
  - c. y mejor distribución del reactante y los subproductos.
  
- C. Campos de flujo: este diseño presenta un solo canal de forma recta, desempeñando la función de campo de flujo del hidrógeno en el lado de ánodo. Esto permite el transporte eficiente y directo del combustible.

El prototipo final pretende ofrecer los siguientes beneficios:

- Alta relación de superficie y volumen que aumenta la densidad de potencia y la eficiencia de la celda,
- Bajos costo de fabricación,
- Apto para gran cantidad de aplicaciones portátiles debido a su tamaño compacto y peso reducido,
- Fácil mantenimiento de la homogeneidad de las condiciones ambientales en la celda por la miniaturización y el cambio de la forma de la mono-celda,
- Amplia gama de aplicaciones electrónicas y aplicaciones off-grid, debido a su alto potencial eléctrico y el cuerpo miniaturizado;
- Y finalmente, resistencia interna baja debido a una trayectoria conductora corta.

### 3.2.1. Materiales utilizados

La dimensión de la celda fue definida con el objetivo de obtener un producto final ligero y relativamente pequeño para su implementación en aplicaciones portátiles. Por tanto, los materiales para las diferentes partes de las mili-PEMFC fueron seleccionados específicamente para esta finalidad. Como membrana de intercambio protónico, se utilizó NR212 con espesor de 0.05 mm, ambas de la marca Dupont. La capa catalítica utilizada fue de 100% Pt fabricada por condiciones establecidas en el CNR-ITAE. Por otra parte, el diseño original implicó la sustitución de la placa convencional de grafito por una capa de polímero, Mylar de 0.19 mm de espesor como separador de los gases y dos alambres de platino de 0.1 mm de diámetro como conductor eléctrico de la celda. En el caso de un stack, este hilo conductor permite la conexión en serie entre las celdas. Adicionalmente a la capa de Mylar utilizada como BP, se utilizó otra capa de Mylar con un diseño en forma de canal en la parte central. Esta última capa fue diseñada para facilitar la difusión del combustible a la membrana a través de los GDL's y fue colocada del lado del ánodo. Para los GDLs, se emplearon difusores con capa micro-porosa de la marca SIGRACET 34BC de 0.315 mm, variando el diseño en el lado del ánodo respecto al lado del cátodo. Por otra parte, difusores de 1 mm de espesor de la marca Toray también fueron utilizados para fines de experimentación en la mejora en el diseño. Finalmente, como sello en las mili-PEMFC se utilizaron diferentes materiales, los cuales fueron implementados para comparar resultados. Además, para mejorar el flujo de aire en el lado del cátodo diferentes componentes

fueron agregados. Estas modificaciones varían de acuerdo a los diseños con el objetivo de obtener mejoras en los diseños.

Tabla 3.1 Lista de materiales que conforman los componentes de las celdas.

Material	Nombre de Componente	Características	Función	Utilizado en Celdas
NR212 con capa catalítica	CCM (membrana con capa catalítica)	Fabricada con 100% Pt oscuro, espesor: 0.05 mm, área total de 50 x 10 mm, área efectiva de 30 x 6 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>El transporte de protones desde el ánodo al cátodo.</li> <li>Separación del combustible y el oxidante</li> </ul>	1-7
Politereftalato de Etileno	Mylar BP	Tamaño varía entre diseños, espesor: 190 µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Parte de la BP</li> <li>Separación entre celdas</li> <li>Soporte mecánico de la celda</li> </ul>	1-7
Politereftalato de Etileno	Mylar FF	4.4 x 0.6 mm, espesor: 190 µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Parte de la BP</li> <li>Separación entre celdas</li> <li>Soporte mecánico de la celda</li> </ul>	1-7
SIGRACET 34BC	GDL-A	Con capa micro-porosa, espesor: 315 µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Difusión del gas combustible</li> <li>Conducción eléctrica</li> </ul>	1-7
SIGRACET 34BC	GDL-K	Con capa micro-porosa, espesor: 315 µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Difusión del gas reactante</li> <li>Conducción eléctrica</li> </ul>	1-7
SIGRACET 34BC	GDL-K2	Con capa micro-porosa, espesor: 315 µm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoramiento de difusión del gas reactante</li> </ul>	2
Toray TGPH	GDL-K2	Espesor: 1.2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoramiento de difusión del gas reactante</li> <li>Mejoramiento de sellado</li> </ul>	3-5
Toray TGPH	GDL-K3	Espesor: 1.2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoramiento de difusión del gas reactante</li> </ul>	4-6
Toray TGPH	GDL-K4	Espesor: 1.2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoramiento de difusión del gas reactante</li> </ul>	5
Toray TGPH	GDL-K2	Con campos de flujo, espesor: 1.2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mejoramiento de difusión del gas reactante</li> </ul>	6
Elastómero SILASTIC® J	Sello A	Color verde, espesor: 0.6 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado que impide fugas de combustible y el cruce de combustible</li> </ul>	1
Elastómero SILASTIC® J	Sello K	Color verde, espesor: 0.6 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado que impide el cruce de combustible</li> </ul>	1
GORE-TEX GR® PTFE	Sello A	Color blanco, espesor: 0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado que impide fugas de combustible y el cruce de combustible</li> </ul>	2-7
GORE-TEX GR® PTFE	Sello K	Color blanco, espesor: 0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado que impide el cruce de combustible</li> </ul>	2-7
Elastómero SILASTIC® J	Sello A Final	Color verde, espesor: 0.6 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado final que impide la fuga de gases</li> </ul>	1
Elastómero SILASTIC® J	Sello K Final	Color verde, espesor: 0.6 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado final que impide el cruce de combustible</li> </ul>	2
GORE-TEX GR® PTFE	Sello A Final	Color blanco, espesor: 0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado final que impide la fuga de gases</li> </ul>	2-7
GORE-TEX GR® PTFE	Sello K Final	Color blanco, espesor: 0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sellado final que impide el cruce de combustible</li> </ul>	2-7
Alambre de platino	Cable Pt	Longitud varía entre diseños, Ø 0.1 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conexión bipolar entre celdas</li> <li>Conexión eléctrica de la celda.</li> </ul>	1-7

La Tabla 3.1 representa un resumen de todos los materiales utilizados durante la experimentación que incluye el diseño y la construcción de las celdas. En la misma tabla se presenta la función de cada uno de los componentes que integran las mili-PEMFC. La lista de materiales utilizados en el prototipo final se encuentra en la Tabla 4.1.

### **3.3. Manufactura de la mili-PEMFC y sus componentes**

Los diferentes componentes de la celda de combustible fueron elaborados por separado y ensamblados manualmente en el orden definido para cada prototipo en particular. Los diseños de los componentes fueron primeramente definidos utilizando AutoCAD y SolidWorks. Después, los materiales asignados a los diferentes partes de la celda fueron seccionados con la ayuda de un cortador laser a las dimensiones deseadas para las mili-PEMFC.

#### *3.3.1. Premisas de principales retos de manufactura*

Durante de la manufactura de la mili-PEMFC, es importante reconocer los retos del proceso. De acuerdo a la selección de componentes y materiales en este trabajo de investigación, los retos principales del ensamblado de la PEMFC miniaturizada, que usa hidrógeno en el ánodo, son el posicionamiento del micro-cable y el evitar fugas del combustible. Estos factores afectan los diferentes fenómenos de transporte y condiciona el desempeño eléctrico de la celda. La posición del cable afecta especialmente la conducción efectiva de la corriente eléctrica y condiciona los esfuerzos cortantes que pueden dañar a la MEA. Esto puede provocar sobrepotenciales óhmicos y cruce de combustible, efectos que se verán reflejados principalmente en la región óhmica de las curvas de polarización. Respecto a las fugas, estas ocasionan caída del nivel de concentración del combustible en los sitios activos, mezcla del combustible con gases oxidantes del exterior, alteración del balance de agua interno y pérdida económica al liberar el hidrógeno indeseablemente. Por otra parte, estas fugas también afectan la curva de polarización, ya que: a) al tener una menor presión, existe una caída de potencial en circuito abierto en la región de activación, b) la alteración del manejo de agua afecta la hidratación de la membrana y en consecuencia al transporte de iones, reflejándose en la región lineal de la curva de

polarización y c) caída en la región de transporte de masa al tener menor concentración cuando se compara con la curva de una celda sin fugas.

Los dos retos identificados fueron atacados mediante: a) el uso de herramientas y materiales auxiliares para posicionamiento de los micro-cables y b) el encapsulamiento del ánodo. Para facilitar el posicionamiento de los micro-cables se utilizó película de aluminio, debido de a su relativa rigidez y fácil acceso, para un mejor manejo de los alambres de platino, los cuales son frágiles y diámetro pequeño (0.1 mm). En la Figura 3.1 se observa el aseguramiento de la posición los cables utilizando película de aluminio y cinta adhesiva. Para el proceso del encapsulamiento, se utilizó un material PTFE expandido (color blanco) como sello, el cual paralelamente restringe movimientos indeseables de los cables debido a su maleabilidad. Esto se logró cuando los micro cables se encuentran atrapados entre dos capas del sello. El diseño del sello se enfoca en aislar los extremos de la celda en el lado del ánodo, creando un efecto de encapsulamiento del mismo ánodo y evitando fugas de gas combustible hacia la envolvente.

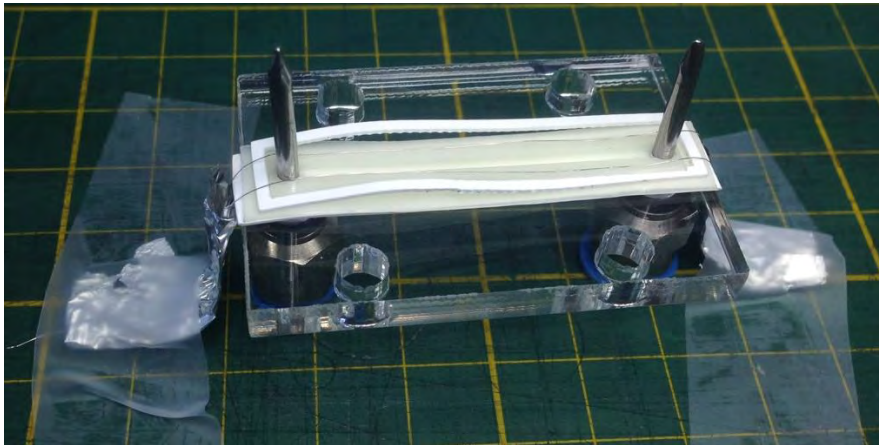


Figura 3.1 Arreglo para el aseguramiento de la posición de los micro-cables de Pt.

### 3.3.2. Manufactura de membrana con capa catalítica (CCM)

Para la manufactura de membrana con capa catalítica (CCM), el tipo de membrana seleccionado para el prototipo fue la NR212 DuPont con espesor de 0.05 mm. Las capas catalíticas del ensamble de membrana-electrodo utilizadas en este diseño fueron preparadas con

condiciones establecidas en el CNR-ITAE, Messina, Italia. La mezcla de la tinta consiste en catalizador de platino oscuro (100% Pt), solución de agua de carbonato de amonio y solución de 5% de Nafion®, la cual se mezcló durante 30 minutos utilizando un agitador ultrasonico Branson 2200 como se puede observar en la Figura 3.2. Después, se atomizó la mezcla sobre la membrana mencionada anteriormente. Para secar la membrana con las capas de platino oscuro, esta fue colocada en un horno a 70 °C por 60 minutos. Este proceso de atomización y de calentamiento se repitió para la otra cara de la membrana. El producto final, la CCM, fue posteriormente utilizada para formar la mili-PEMFC con diferentes diseños.

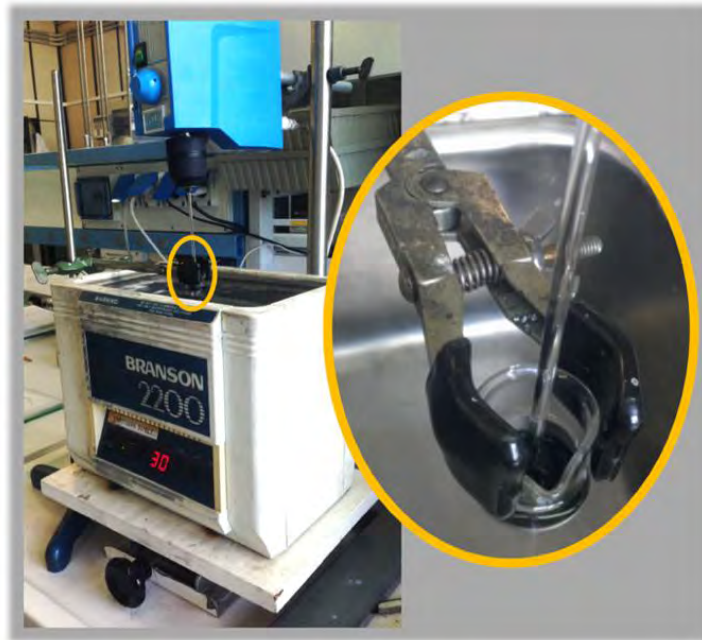


Figura 3.2 Proceso de mezclado de la tinta catalítica en un equipo de ultrasonido.

### 3.3.3. Manufactura del sello

Dos opciones de material fueron implementadas para sellar los prototipos de las mili-PEMFC: un elastómero SILASTIC® J y el politetrafluoroetileno (PTFE) GORE-TEX®. Las características y la manufactura de ambos materiales están descritas en las siguientes subsecciones.

### 3.3.3.1. Elastómero - SILASTIC® J

El elastómero SILASTIC® J es un material que consiste en dos componentes: la base SILASTIC® J y el agente de curado SILASTIC® J (Figura 3.3). Cuando la base se mezcla con el agente de curado, el producto cura (seca y endurece) a temperatura ambiente por una reacción de adición. Es un material adecuado para el diseño de prototipos por sus excelentes propiedades tales como su alta dureza, bajos niveles de contracción, buena estabilidad dimensional y por su alta resistencia mecánica y térmica. Por otra parte, si es necesario, el proceso de curado puede acelerarse por aplicación de calor.



Figura 3.3 Base SILASTIC® J (color blanco) y el agente de curado SILASTIC® J (color verde)(Modificada de <http://www.dowcorning.com>)

Para el uso del elastómero *SILASTIC® J*, este se probó en dos configuraciones: 1) sin cable de Pt inmerso (MC, método convencional), Figura 3.3a) y 2) con cable de Pt dentro del sello (AES, alambre embebido en el sello), Figura 3.3b). En la primera configuración (MC), se mezcló manualmente la base y el agente de curado (en una relación 100:10) en pequeñas cantidades en un recipiente limpio, durante un corto período y a temperaturas menores de 35 °C, hasta que el agente de curado se dispersó completamente en la base. Esta mezcla fue colocada sobre un molde previamente fabricado especialmente para la formación del sello deseado (Figura 3.4a). Después de este paso, cualquier aire atrapado formando burbujas de aire fue eliminado con presión forzada en la superficie de la mezcla para generar una composición más homogénea

posible; este proceso se repitió hasta que la mezcla estuviera libre de burbujas de aire. Posteriormente, se colocó el molde que contiene la mezcla en un horno a 65 °C por 30 minutos para acelerar el proceso de curado. Finalmente, el material en la configuración MC es retirado del molde. En la Figura 3.5 se presenta el molde con el elastómero ya curado y con la forma del sello diseñado.

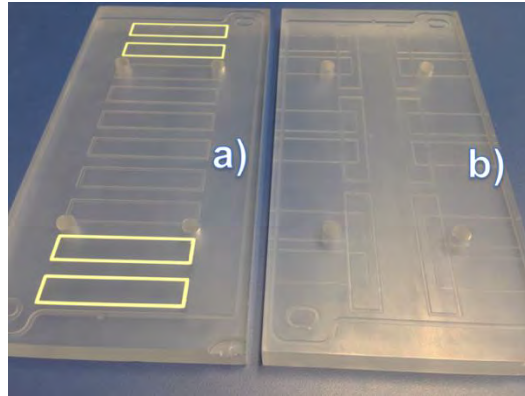


Figura 3.4 a) Molde para la primera configuración; b) Molde con espacio para fabricar sello con cable de Pt inmerso.

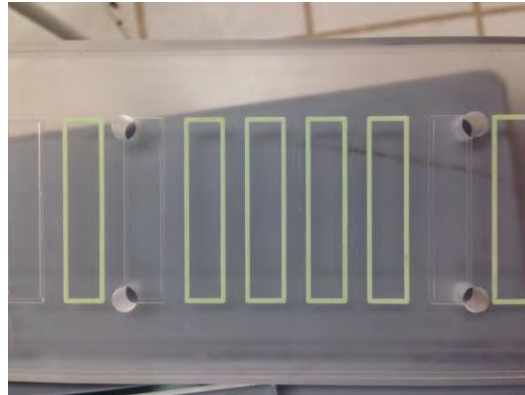
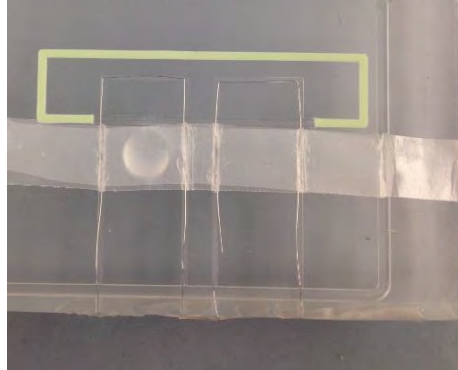


Figura 3.5 El molde con el elastómero curado en forma del sello deseado.

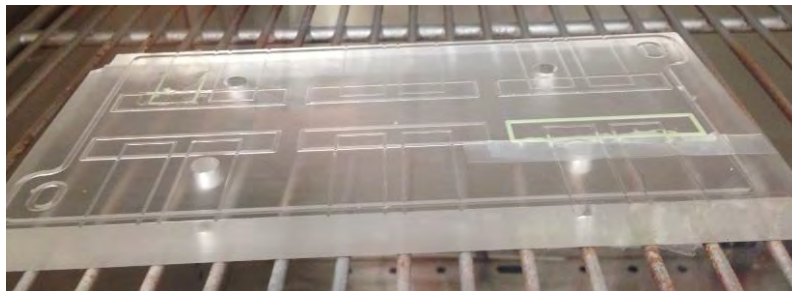
Para la segunda configuración (AES) se utilizó el molde donde se obtuvo el primer sello que ahora se muestra con una vista superior en la Figura 3.5. Se fabricó un sello con el procedimiento antes descrito y se le cortó un tramo para colocarlo en el molde previamente fabricado para la nueva configuración (Figura 3.4b). Es importante mencionar que esta nueva configuración incluye a los cables de Pt en las posiciones que se observan en la Figura 3.6. Antes y después de colocar el molde en el horno, los pasos seguidos en la fabricación de la primera



configuración del sello fueron repetidos y la mezcla del material antes de curarse fue colocada cuidadosamente en el espacio vacío por el tramo cortado del sello (ver Figura 3.7). A continuación, este nuevo molde del método AES fue colocado en el horno a la misma temperatura para que se cure el resto del material, formando una sola unidad, es decir, sello más alambres de platino inmerso, formando un único elemento.



*Figura 3.6 El sello cortado en el segundo molde para el elastómero en su segunda configuración.*



*Figura 3.7 El sello cortado en el segundo molde para el elastómero en su segunda configuración.*

### 3.3.3.2. PTFE (GORE-TEX GR®)

Para sellar la celda, también se utilizó PTFE de la marca GORE-TEX GR®. Este material es 100% PTFE expandido (PTFE) con orientación estructural multidireccional. Esto significa que tiene alta resistencia térmica, química y mecánica. Además, es un material con alta adaptabilidad a la superficie de sellado y de uso seguro, ya que sella confiablemente en condiciones de PH en el rango de 0 – 14. Es por esas razones y su uso fácil, que este material fue utilizado para la fabricación de varios prototipos en este trabajo de investigación. Para su uso

como sello, el material fue seccionado en partes de dimensiones deseables con un cortador laser antes de su implementación en las celdas (Figura 3.8). Finalmente, sellos de material PTFE (GORE-TEX®) de 0.5 mm de espesor fueron utilizados para el lado del ánodo y el lado del cátodo para los últimos diseños.

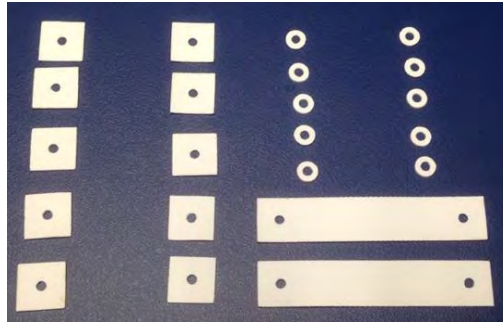


Figura 3.8 El sello de PTFE en diferentes configuraciones para sus implementaciones en las mili-PEMFC.

#### 3.3.4. Métodos del ensamblaje

Después de haber fabricado los componentes de la celda por separado, se elaboraron varios prototipos de mili-PEMFC. Para esto, se emplearon dos métodos del ensamblaje de los componentes para formar las celdas.

##### 3.3.4.1. Hot pressing

Se utilizó el método de hot-pressing en la manufactura de la Celda 1 (Sección 3.5) con el objetivo de alcanzar el óptimo contacto entre los cables, la membrana y los GDL; además de que este proceso facilita el ensamblado de la celda. Considerando las condiciones establecidas en el ITAE y después de varias pruebas, se encontró que la condición óptima para el prensado de la MEA de la celda era 125°C con 36 kg/cm<sup>2</sup> por 90 segundos. En la Figura 3.9 se presenta la prensa utilizada para el ensamblaje de la Celda 1.



Figura 3.9 Prensa utilizada para el ensamblaje de la Celda 1.

#### 3.3.4.2. Método directo del ensamblaje

Para evitar los posibles esfuerzos cortantes causados por los cables de Pt y para eliminar las variables como el tiempo y temperatura del prensado, las mili-PEMFC (con excepción de la Celda 1) fueron ensambladas con un método más directo, sin la implementación de la prensa. En este método, las celdas fueron ensambladas con la ayuda de dos clavos de acero inoxidable colocados en la placa final de la celda como guías para asegurar la posición de cada componente como se presenta en la Figura 3.10. Los alambres fueron directamente colocados en contacto con los GDL's en ambos lados con el objetivo de alcanzar una mejor conexión (Figura 3.11). Las celdas con las placas finales, fueron ensambladas con la presión suministrada por los tornillos buscando la máxima presión para un óptimo contacto entre las distintas partes de la celda. Es importante mencionar que se cuidó que la membrana no entrará en contacto con los alambres de Pt, disminuyendo con esto el posible esfuerzo cortante por parte de los alambres.

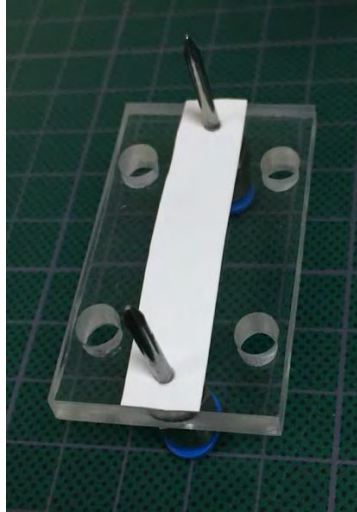


Figura 3.10 Utilización de guías sobre la placa final para ensamblar las mili-PEMFC por separado.

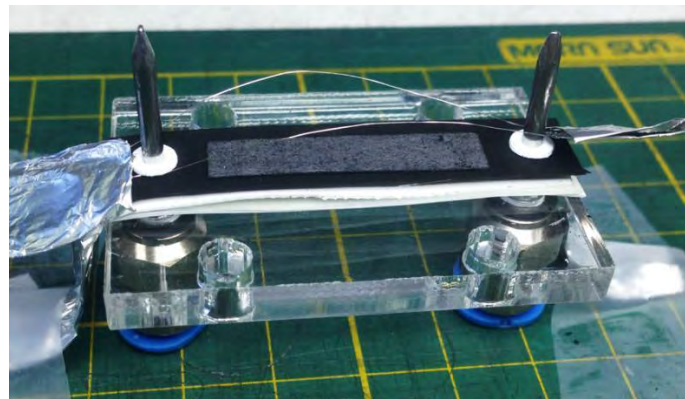


Figura 3.11 Método directo de ensamblaje utilizando la placa final para fabricar las mili-PEMFC en capas.

### 3.4. Caracterización de las mili-PEMFC y pruebas preliminares

#### 3.4.1. Pruebas preliminares

Después de la manufactura de cada prototipo, se realizaron pruebas preliminares para estudiar el comportamiento de las celdas. Estas pruebas discriminatorias consisten en: medición de resistencia, prueba de fugas, elaboración de las curvas de polarización y medición cronoamperométrica. Considerando los resultados de las pruebas, se realizaron las modificaciones necesarias para el mejoramiento del rendimiento de las celdas. Además, se

repitieron las pruebas en el diseño con nuevas modificaciones para la optimización de las características del diseño final. El alcance de este trabajo consiste en la presentación del diseño con el mejor desempeño en el Capítulo IV de este documento.

#### 3.4.1.1. Prueba de fugas

Para este trabajo, se realizaron las pruebas de fugas en dos configuraciones. En ambas configuraciones, el flujo másico de la entrada del combustible fue controlado a un valor constante, al igual que la presión de la celda. Luego, se observó el valor de presión indicado en el manómetro basándose en la siguiente premisa: si este valor disminuye, existe fugas de combustible en la celda; caso contrario, la celda está sellada apropiadamente y se realizará la caracterización electroquímica. Como medida de seguridad, se implementó una prueba de fugas con nitrógeno en lugar de hidrógeno, esta fue realizada antes de aplicar cualquier caudal de hidrógeno en la celda. En la Figura 3.12 se puede observar una estación de pruebas de FC en la cual su sistema consiste en un control de la entrada del combustible y un manómetro para indicar la presión.

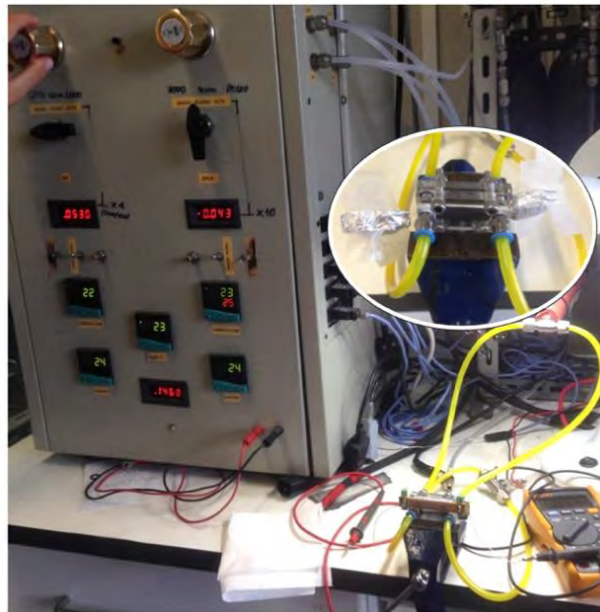


Figura 3.12 Prueba de fugas de celda en la estación de pruebas de FC.

### 3.4.2. Caracterización de las mili-PEMFC

El comportamiento de la celda diseñada y fabricada fue estudiado vía las curvas de polarización y cronoamperometría utilizando un equipo Autolab y el software Nova 9.1. Debido a las bajas corrientes producidas por la celda, no fue necesario utilizar el booster de corriente en este estudio. Una vez alcanzada la condición deseable, es decir, sin fuga del sistema, hidrógeno humidificado a  $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ , a 1 bar de presión absoluta y con temperatura ambiente fue aplicado para empezar el estudio del comportamiento de la celda. En el caso de la reacción del lado del cátodo, el transporte de masa del aire fue aprovechado. En la Figura 3.13 se observa la mili-PEMFC conectada al potencióstato para caracterizar su desempeño global.

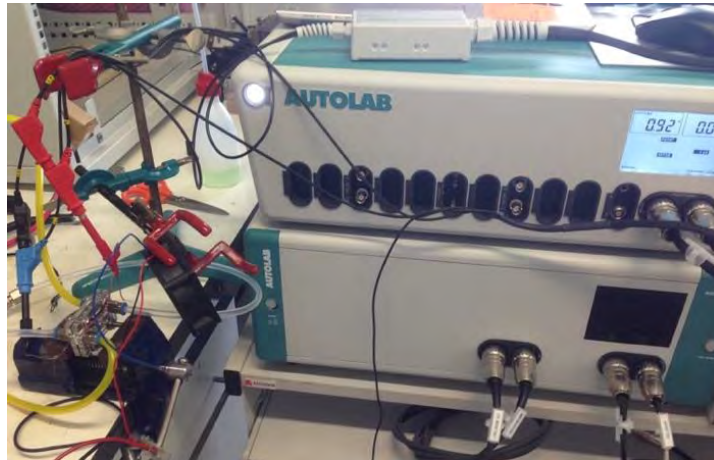


Figura 3.13 Elaboración de curvas de polarización con equipo de Autolab.

Se realizaron análisis de las curvas obtenidas por el equipo y dependiendo del resultado, modificaciones necesarias fueron implementadas para mejorar el diseño. El experimento fue repetido después de cada cambio realizado a la celda para comparar las diferencias entre los desempeños de las mili-PEMFC. Las modificaciones mencionadas consisten principalmente en el cambio o la sustitución de los componentes, variando el diseño o el material. Una modificación fue realizada a la vez con la finalidad de estudiar el efecto de cada variable e identificar los cambios constructivos de los cambios improductivos. Este proceso principalmente se enfocó en las modificaciones del GDL del lado del cátodo, pretendiendo el mejoramiento de la difusión del aire para la reacción electroquímica de la celda. Por otra parte, la implementación de

ventilación externa y diseños de cátodo abierto también fueron considerados en algunos de los cambios realizados.

Además, mediciones cronoamperométricas también fueron realizadas como criterio auxiliar de la estabilidad electroquímica de las mili-PEMFC. Cada medición de este tipo se realizó con duración de 3600 segundos. Finalmente, los resultados en las pruebas en diferentes condiciones fueron analizados y considerados para optimizar el diseño final.

### **3.5. Mili-PEMFC construidas – diseños preliminares**

En esta sección los diferentes diseños fabricados son presentados con descripción de característica, figuras y resultados obtenidos con cada configuración. La presentación de los prototipos de las mili-PEMFC están ordenadas cronológicamente.

#### *3.5.1. Celda 1*

La Celda 1 se fabricó de acuerdo con el diseño que se estableció originalmente. Se utilizó el elastómero (SILASTIC® J, ver sección 3.3.3.1) como sello pre-fabricado en el lado del ánodo y cátodo de la celda. Mientras que para los sellos finales se utilizó el politetrafluoroetileno (PTFE) GORE-TEX. La configuración de las capas incluye el siguiente orden: Sello A Final, Mylar BP, Sello A, Mylar FF, GDL-A, Cable Pt, CCM, Cable Pt, GDL-K, Sello K Final. En la Figura 3.14 se presentan: a) diseño del ánodo, b) diseño del cátodo, y c) vista explosionada del ensamblaje. Los componentes representados con el color café y azul en la figura son los GDLs de ambos electrodos respectivamente.

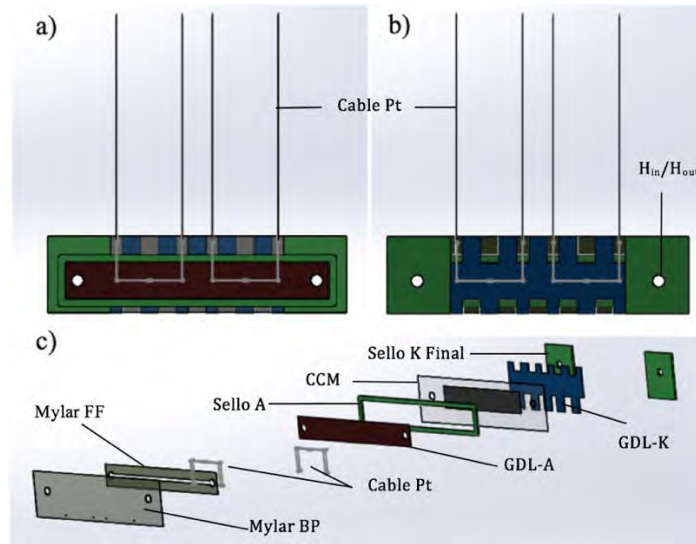


Figura 3.14 Diseño de la Celda 1 en SolidWorks.

En esta celda se utilizó el método de hot-pressing descrito en la sección 3.3.4.1. La celda fue construida junta con las placas finales y una placa de cobre para facilitar la conexión eléctrica final. La Figura 3.15 muestra la placa de cobre agregada a la Celda 1.

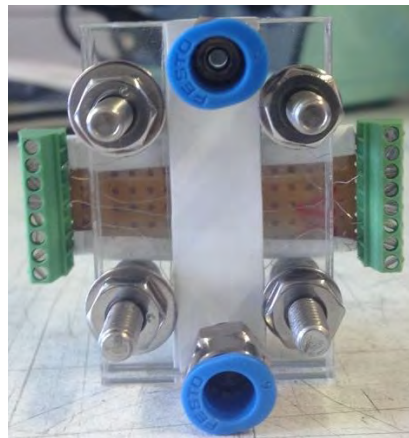


Figura 3.15 Celda 1 construida con configuración para facilitar la conexión eléctrica.

En esta celda, antes de la prueba de fuga se realizaron mediciones de continuidad para asegurar que no existiera corto circuito debido a la pobre visualización de los elementos al interior de la mili-PEMFC. Con esta prueba se determinó que existía continuidad entre el ánodo y el cátodo. En este caso, que se presentó el corto circuito se asumió que fue originado por la temperatura y la presión del método del hot-pressing, ya que estas condiciones pudieron



ocasionar que la membrana haya sido rota por esfuerzos mecánicos creando un contacto directo entre los cables de ambos lados (negativo y positivo).

Se procedió a abrir la celda, no se observaron daños visibles ni contacto directo de los alambres de ambos lados. Sin embargo, las posiciones de cada una de las partes de la celda pudieran haber sido ligeramente modificadas durante del proceso de desarmado de la celda. Se midió la resistencia de la membrana (CCM) y se comparó con el valor de resistencia de otra CCM no usada, resultando que la resistencia de la CCM utilizada para la Celda 1 aparecía significativamente menor que la CCM nueva. Esto significa que la membrana fue rota durante el proceso de ensamblaje y por tanto la Celda 1 no presentó conducción eléctrica.

### 3.5.2. Celda 2

Después de los problemas de daño de la membrana presentada en la Celda 1, se conceptualizó una configuración diferente. La Celda 2 fue elaborada sin la utilización de hot-pressing y con un diseño nuevo para evitar exceso de esfuerzos mecánicos sobre la membrana y para facilitar la manufactura. Además se evitaron, en el diseño de Celda 2 dobleces de los alambres de platino los cuales tienen la posibilidad de comportarse como puntos calientes durante la conducción de la celda.

Considerando lo anterior, se fabricó la Celda 2 con el diseño que se observa en la Figura 3.16 y Figura 3.17. Los cables son horizontales, por esta misma razón, el tamaño de la celda fue reducida a 50 mm por 10 mm. De esta forma se asegura que la conexión bipolar sea por los lados en lugar de la parte de arriba del electrodo (en caso de la construcción de un stack). Se utilizó el material PTFE GORE-TEX como sello en la celda para facilitar la construcción de la celda, además se consideraron sellos finales con diseños apropiados para cada parte de la Celda 2. Es importante mencionar que el orden del ensamblaje fue modificado con respecto a la Celda 1. En este diseño, los GDL fueron colocados entre la CCM y los cables para evitar rotura de la membrana por los alambres. La configuración de las capas incluye el siguiente orden: Sello A Final, Mylar BP, Mylar FF, Cable Pt, Sello A, GDL-A, CCM, GDL-K, Cable Pt, GDL-K2, Sello K, Sello K Final.



Figura 3.16 Celda 2 construida virtualmente con configuración específica para facilitar la conexión eléctrica.

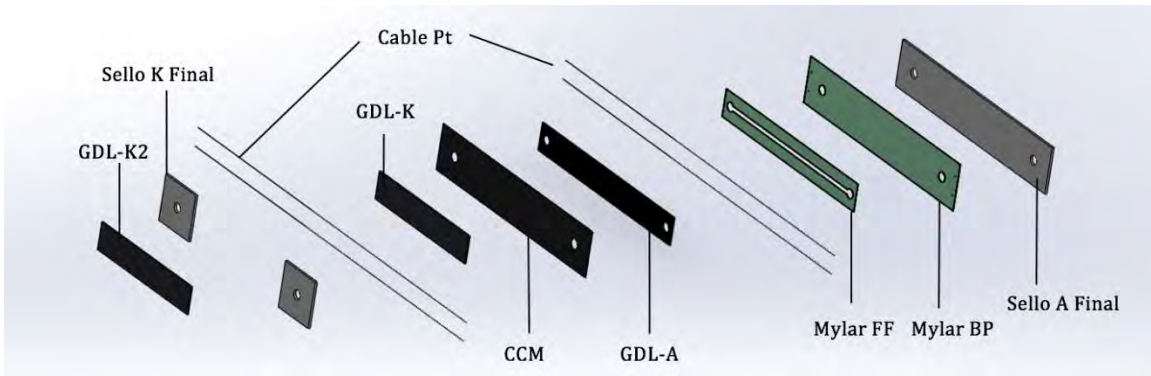


Figura 3.17 Celda 2 con vista explosionada en SolidWorks.

El contacto entre los componentes depende del 'prensado natural' durante del ensamblaje de la celda completa con el método directo mencionado en la sección 3.3.4.2. Esto fue logrado con el atornillado de las placas finales con una presión máxima procurando un buen contacto entre los componentes y a la vez protegiendo el estado de los componentes, por ejemplo, la rotura de la CCM. En este diseño, la membrana está cubierta completamente con la capa catalítica. En la Figura 3.18 se presenta el ensamblaje de la Celda 2 por el método directo.

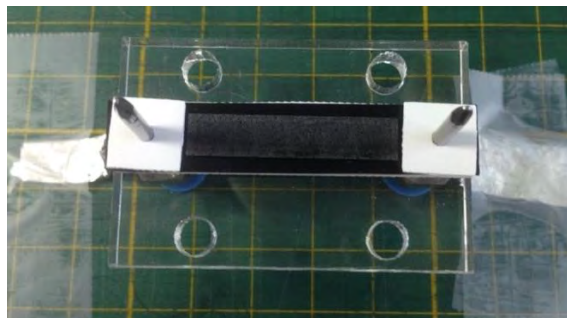
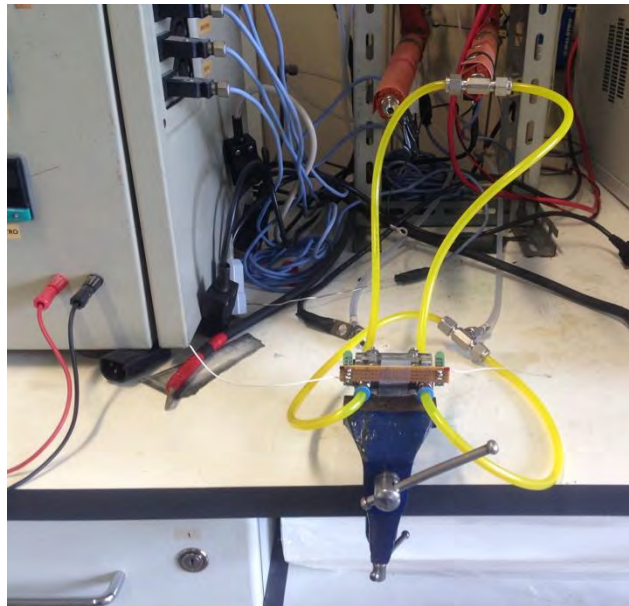


Figura 3.18 Ensamblaje de la Celda 2 por el método directo.



*Figura 3.19 Celda 2 Construida, vista del lado ánodo.*

En la Figura 3.19 se observa la Celda 2 construida, a esta le realizó una configuración eléctrica por medio de soldadura para facilitar la conexión eléctrica final en las pruebas como se puede observar en la Figura 3.20. En este caso, también se realizaron pruebas de continuidad (como la realizada para la Celda 1). Las mediciones de continuidad y resistencia entre los cables fueron realizadas para la Celda 2 para verificar la viabilidad del nuevo método directo del ensamblaje. Se encontró que no hubo continuidad entre el ánodo y el cátodo en esta celda, entonces se prosiguió con la prueba de fugas.



*Figura 3.20 Configuración de la Celda 2 y los accesorios para la prueba de fugas.*

En esta prueba, se presentaron muchas fugas por el lado perpendicular de la celda, es decir, donde se espera que atravesase el aire a través del lado del cátodo. El valor de presión de entrada indicada en la estación descendió rápidamente lo cual sugirió fugas en la celda. Por lo tanto, no se pudo seguir con la prueba electroquímica. Debido a este inconveniente fue necesario mejorar el diseño y/o método de ensamblaje. En conclusión, este diseño no proporcionó suficiente soporte para el sellado del lado del ánodo, por esta razón se sugirió modificar el diseño de Celda 2.

### 3.5.3. Celda 3

La Celda 3 tiene la misma configuración que la Celda 2. La única modificación realizada fue la ampliación de la segunda capa del GDL en el lado del cátodo, GDL-K2, como se puede visualizar en la Figura 3.21. Para el GDL-K2 se utilizó GDL Toray TGPH con 1.2 mm de espesor. Esto se realizó para obtener un mejor soporte en el lado opuesto del sello-A, pretendiendo alcanzar un mejor sellado de la celda. En este caso, se implementó el mismo método de ensamblaje utilizado para la Celda 2 para elaborar la Celda 3.

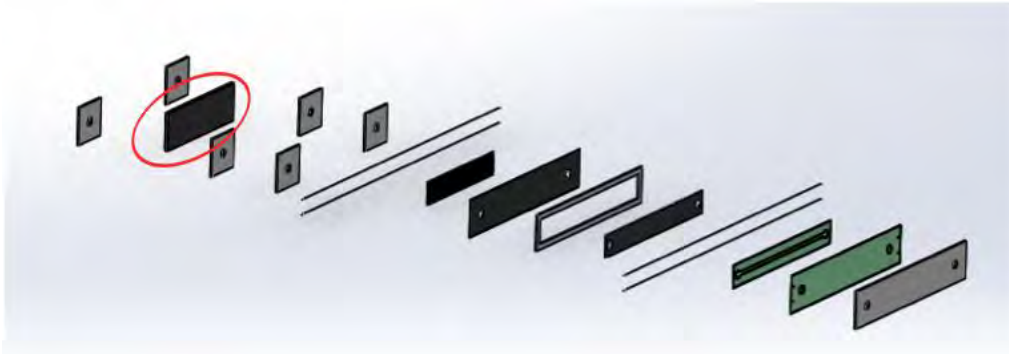


Figura 3.21 Diseño de Celda 3 con la modificación del GDL-K2 (círculo rojo).

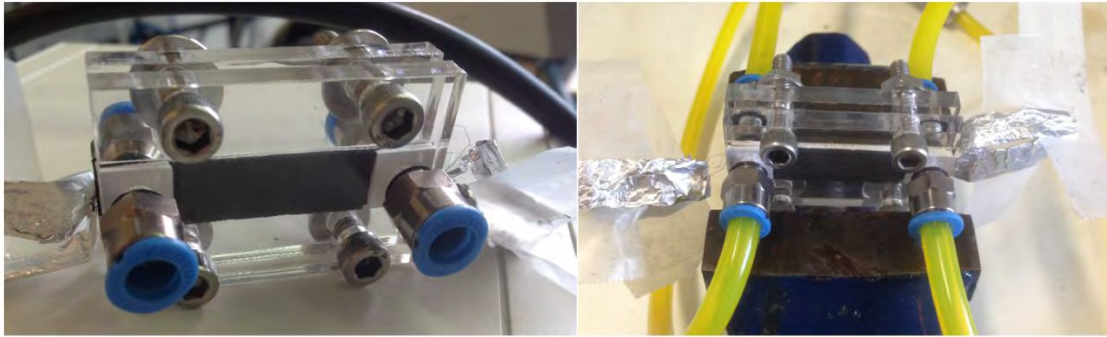


Figura 3.22 Celda 3 – prototipo construido, vista del lado del cátodo.

La nueva capa de GDL-K2 resultó ser un buen soporte para el sello del lado del ánodo. Como primer resultado, no se detectó fuga del gas. Con esta prueba superada, se procedió a la caracterización electroquímica de la Celda 3. En la Figura 3.22 se observa a la Celda 3 lista para la caracterización. Sin embargo, el voltaje de circuito abierto (OCV, open circuit voltage) que aportó antes de la polarización fue muy bajo; se sugirió nuevamente modificar el diseño de la Celda 3, enfocando los cambios en mejorar el diseño del lado del cátodo para lograr una mejor difusión de gas. Esta sugerencia se realizó suponiendo que una cantidad muy baja del reactante está llegando al lado del cátodo, lo cual resultó en una reacción incompleta.

#### 3.5.4. Celda 4

Para la construcción de la Celda 4, otra capa de GDL Toray TGPH nombrada como GDL-K3 fue agregada junto con una capa de polímero entre los dos GDL's permitiendo una entrada más fácil para el aire. Este diseño fue realizado con la intención de lograr mejoras en el transporte de masa del lado del cátodo (Ver Figura 3.23). Durante las pruebas iniciales, se observó que hubo pequeñas fugas. Las capas de polímero no contribuyeron a mejorar el soporte mecánico del sello. Además, el voltaje de circuito abierto obtenido fue muy bajo. Estos resultados replantearon nuevamente, modificar el diseño de la Celda 4, continuando los esfuerzos en mejorar el diseño del lado del cátodo para una mejor difusión del gas.



Figura 3.23 Celda 4 con GDL-K3 y el espacio creado por la capa de polímero para mejorar el transporte de masa.

### 3.5.5. Celda 5

En la Celda 5 (Figura 3.24) se agregó otra capa adicional de Toray TGPH (GDL-K4) al ensamble en lugar de dejar espacio entre las capas difusivas como en el caso anterior, con el objetivo de incrementar el área de contacto con el aire. En la Figura 3.25 se puede observar la vista perpendicular de la celda construida con tres capas de GDL Toray TGPH en el lado del cátodo. Esta modificación fue otro intento de mejorar el transporte de masa de lado del cátodo.

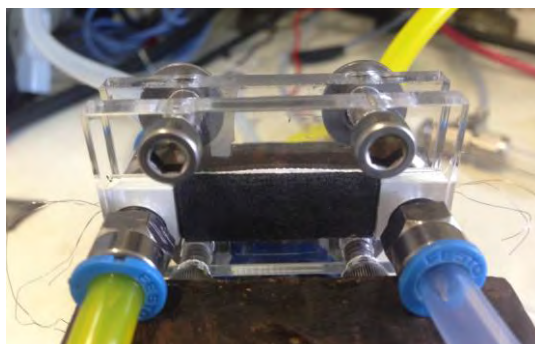


Figura 3.24 Celda 5 construida, vista de lado del cátodo



Figura 3.25 Las capas difusivas del lado cátodo en la Celda 5, incrementando el área de contacto con el aire.

Con esta configuración, se observaron fugas mínimas lo cual permitió la prueba de polarización. Por el bajo voltaje obtenido en circuito abierto inicial, se implementó la convección forzada con la ayuda de un ventilador. Sin embargo, aún con la convección forzada del aire y con flujo másico a  $52 \text{ cm}^3/\text{min}$  del combustible, el OCV de esta celda solamente alcanzó  $0.8385 \text{ V}$  (Figura 3.26b). Por otro lado, sin la aplicación del ventilador, el OCV a las mismas condiciones bajó a  $0.5692 \text{ V}$  (Figura 3.26a). Los valores de OCV reducidos sugirieron nuevamente otra configuración de la parte difusiva del mili-PEMFC.

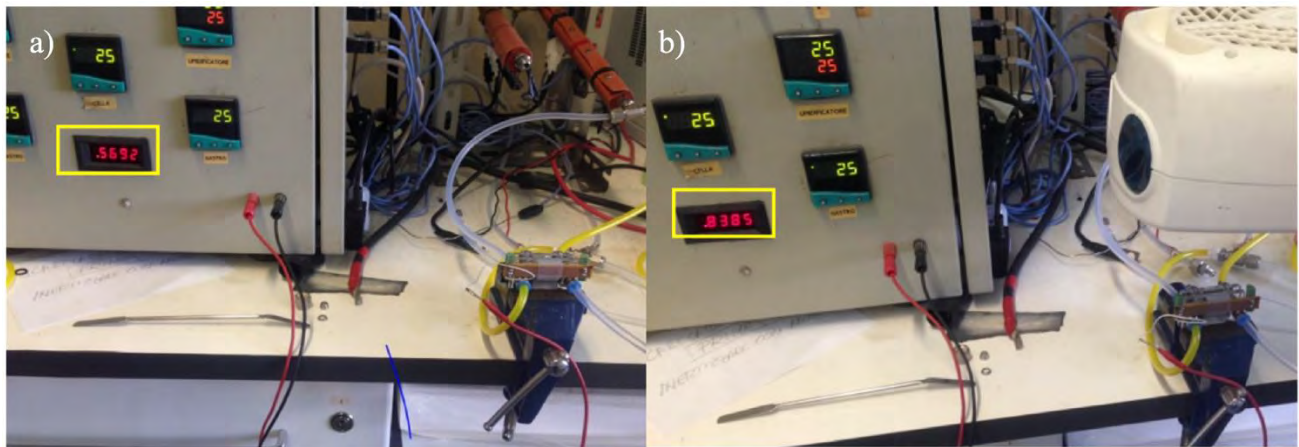


Figura 3.26 La medición de OCV de Celda 5: a) sin ventilación, b) con ventilación.

### 3.5.6. Celda 6

Para aumentar el OCV obtenido con la Celda 5 y pensando en mejorar el transporte de masa en el lado del cátodo para la reacción electroquímica de la mili-PEMFC, se realizaron modificaciones en el diseño de los GDL-K's para este prototipo. En la Celda 6, se utilizaron dos GDL-K's de Toray TGPH. Al GDL-K2 de este prototipo, se le agregó canales transversales que desempeñaron la función de campos de flujo para el aire como se observa en la Figura 3.27. En la Figura 3.28a se presenta la celda construida y la Figura 3.28b se muestra la vista superior de la Celda 6.

Esta nueva configuración de la celda, sin embargo, no permitió un valor adecuado para el voltaje de circuito abierto para empezar con la prueba de polarización, incluso con el uso de la

ventilación. Estos resultados obtenidos de los prototipos anteriores fueron considerados para alcanzar al diseño final de este trabajo de investigación que se presenta en el siguiente capítulo.

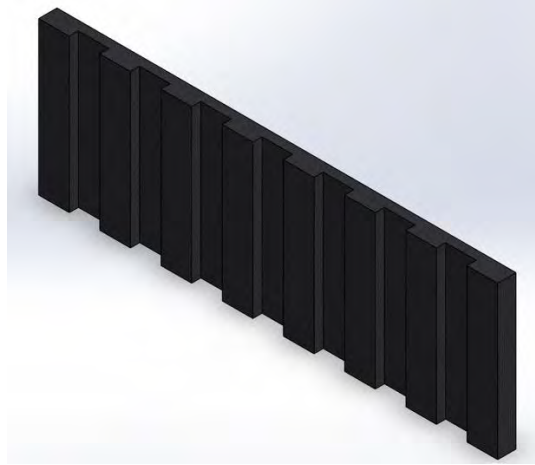


Figura 3.27 Diseño de GDL-K2 con canales para mejorar el transporte de masa en el lado del cátodo en SolidWorks.

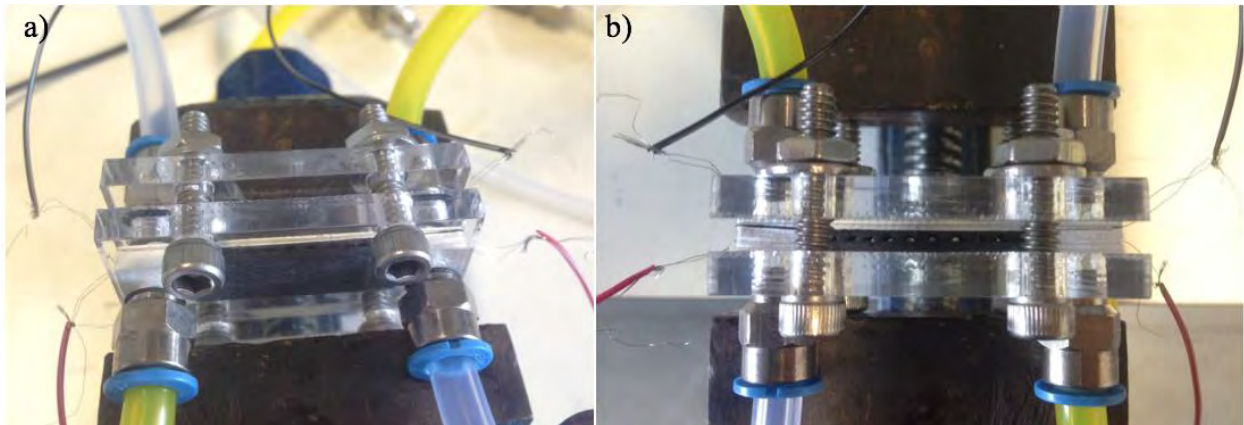


Figura 3.28 Celda 6 fabricada: a) vista frontal, b) vista superior (se visualiza los canales)



## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se describen los resultados de los experimentos del prototipo final, Celda 7. Los resultados consisten en las curvas de polarización y las mediciones cronoamperométricas realizadas a la celda. Posteriormente, se comparan estos resultados en diferentes condiciones del flujo másico del combustible y el tipo de convección utilizado para la transferencia de aire en el lado del cátodo.

### 4.1. Prototipo final – Celda 7

Antes de comenzar la discusión, se presenta primero el prototipo final y sus características. Como se mencionó en la sección 3.1, se diseñó la celda con la ayuda del programa de SolidWorks 2014 y se utilizó el método directo de ensamblaje para la construcción del prototipo. En la Tabla 4.1 se presentan las especificaciones de los principales materiales utilizados en cada componente de la Celda 7.

Tabla 4.1 Materiales utilizados en Celda 7 con sus especificaciones.

Componentes	Especificaciones	Dimensiones (cm)
Mylar I (Parte BP)	Película de poliéster (PETP), 190 $\mu\text{m}$	5 x 1
Mylar II (con FF)	Película de poliéster (PETP), 190 $\mu\text{m}$	4.4 x 0.6
Membrana (CCM)	NR212 DuPont, espesor de 50.8 $\mu\text{m}$ , con capa catalítica de 1 mg de Pt/cm <sup>2</sup>	5 x 1
GDL-A	GDL 34 BC con capa micro-porosa, 315 $\mu\text{m}$	4.4 x 0.6
GDL-K	GDL 34 BC con capa micro-porosa, 315 $\mu\text{m}$	3 x 0.6
Sello A/K	GORE-TEX GR®, 0.5 mm	Diseño propio/electrodo
Conexión BP	Alambre de platino, $\varnothing$ 0.1 mm, 99.997%	L = 10/cable

Para mantener la sencillez del diseño original y simultáneamente mejorar el rendimiento de la mili-PEMFC, se implementaron las siguientes modificaciones de la configuración de la Celda 7: (1) se eliminaron las capas adicionales de GDL en el lado del cátodo utilizando únicamente una capa de papel de carbono, SIGRACET 34 BC; (2) se suprimió el uso de

ventilador; y finalmente (3) se utilizaron placas finales con un diseño distinto de las placas previamente utilizadas, adjuntando cuatro orificios en el lado cátodo y exponiendo los alambres conductores de platino directamente al aire del ambiente. El diseño de las placas finales del lado del cátodo afecta significativamente el comportamiento de una FC auto-respiradora ya que tiene gran influencia sobre las pérdidas durante de la operación, ya sea las óhmicas o las de transporte de masa [26]. Además, los orificios que fueron incorporados al diseño de la placa final del lado del cátodo facilita una difusión mejor del oxígeno del ambiente hacia la GDL, permitiendo una distribución más uniforme de oxígeno en la capa catalítica. Esto resulta en mejor remoción de humedad y agua por evaporación [27].

En la Figura 4.1 se presenta la celda construida. La vista frontal del lado del cátodo está mostrada en la Figura 4.1a y en la Figura 4.1b se observa la vista superior de la Celda 7.

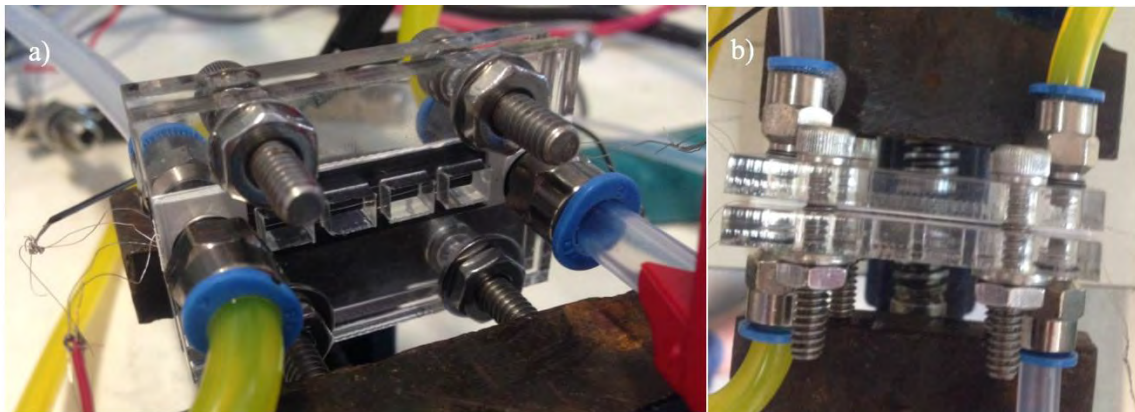


Figura 4.1 Celda 7 construida: a) vista frontal del lado cátodo y b) vista superior.

Como se puede apreciar en la Figura 4.1, este prototipo final aprovecha el aire sin convección forzada aportada por el uso de un ventilador, definiéndose como una mili-PEMFC air-breathing. Además, la eliminación de las GDLs adicionales en el lado del cátodo utilizando una sola capa de GDL, proporciona una celda ligera y de espesor verdaderamente milimétrico, pretendiendo recibir la mayor parte del flujo de aire en el lado frontal de la celda (Figura 4.1a).

Para analizar el comportamiento de la celda, el proceso de caracterización incluyó la elaboración de las curvas de polarización y las pruebas cronoamperométrica de la celda. Inicialmente, las curvas de polarización fueron obtenidas realizando un barrido de un potencial de circuito abierto, lo que aporta la celda (normalmente alrededor de 0.9 V), hasta 0 V. Después

de haber observado comportamiento estable de la celda en las curvas, pruebas cronoamperométricas fueron realizadas durante una hora a un potencial de 0.5 V.

## 4.2. Curvas de Polarización de la Celda 7

Se realizó la caracterización del funcionamiento global de la mili-PEMFC, Celda 7, mediante el equipo Autolab y el software Nova 9.1. Se elaboraron curvas de polarización de la mili-PEMFC para diferentes condiciones de flujo másico de hidrógeno y el tipo de convección utilizado. Las condiciones definidas para estas mediciones son como se describe a continuación: i) alto flujo másico de hidrógeno y uso de ventilador en el lado del cátodo; ii) bajo flujo másico de hidrógeno y uso de ventilador en el lado del cátodo; y iii) bajo flujo másico y sin uso de ventilador en el lado del cátodo. Cabe mencionar que las curvas de polarización fueron realizadas a temperatura ambiente.

El valor de 52 cm<sup>3</sup>/min fue utilizado para el flujo másico más alto de hidrógeno y para el flujo más bajo se utilizó 18 cm<sup>3</sup>/min. Estos valores fueron definidos considerando condiciones ya establecidas en CNR-ITAE para una celda con área de electrodo de 5 cm<sup>2</sup>. Para celdas de este tamaño, 52 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno es suministrado para la elaboración de las curvas de polarización. Considerando el valor definido por el CNR-ITAE y dado que el diseño de la mili-PEMFC incluye un área de electrodo de 1.8 cm<sup>2</sup>, se decidió utilizar un flujo másico de 18 cm<sup>3</sup>/min de hidrógeno para la condición de bajo flujo. Por otra parte, se realizó el proceso de polarización con y sin el ventilador para estudiar el comportamiento del diseño propuesto en este trabajo en condiciones de convecciones naturales y forzadas. Esto tiene como objetivo validar el rendimiento estable de la mili-PEMFC sin la utilidad de la convección forzada ya que el uso de un ventilador significa consumo energético lo cual disminuye la eficiencia total del sistema de mili-PEMFC.

Debido a la naturaleza transitoria de los variables como la temperatura y el transporte de agua en las diferentes regiones de la MEA en la mili-PEMFC auto-respiradora durante del proceso de la medición, es complicado asegurar la repetibilidad de las curvas de polarización en cada prueba de la celda. Además, las variaciones de las condiciones de la envolvente, incluyendo la temperatura y la humedad relativa, también son factores que alteran las respuestas de las curvas de polarización. Por ejemplo, auto-humidificación de una FC mejora el comportamiento

de la celda ya que el agua producida en el lado del cátodo promueve la conductividad iónica de la membrana durante de medición. En caso contrario, el rendimiento de la FC tiende a disminuir cuando existe una producción excesiva de agua en el lado del cátodo, inundando la GDL del cátodo; esto a su vez impide la difusión de oxígeno hacia la capa catalítica [27].

En la Figura 4.2 se puede observar la curva de polarización de la celda construida con un flujo másico de hidrógeno de  $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ , con convección natural, es decir, sin el uso de ventilador.

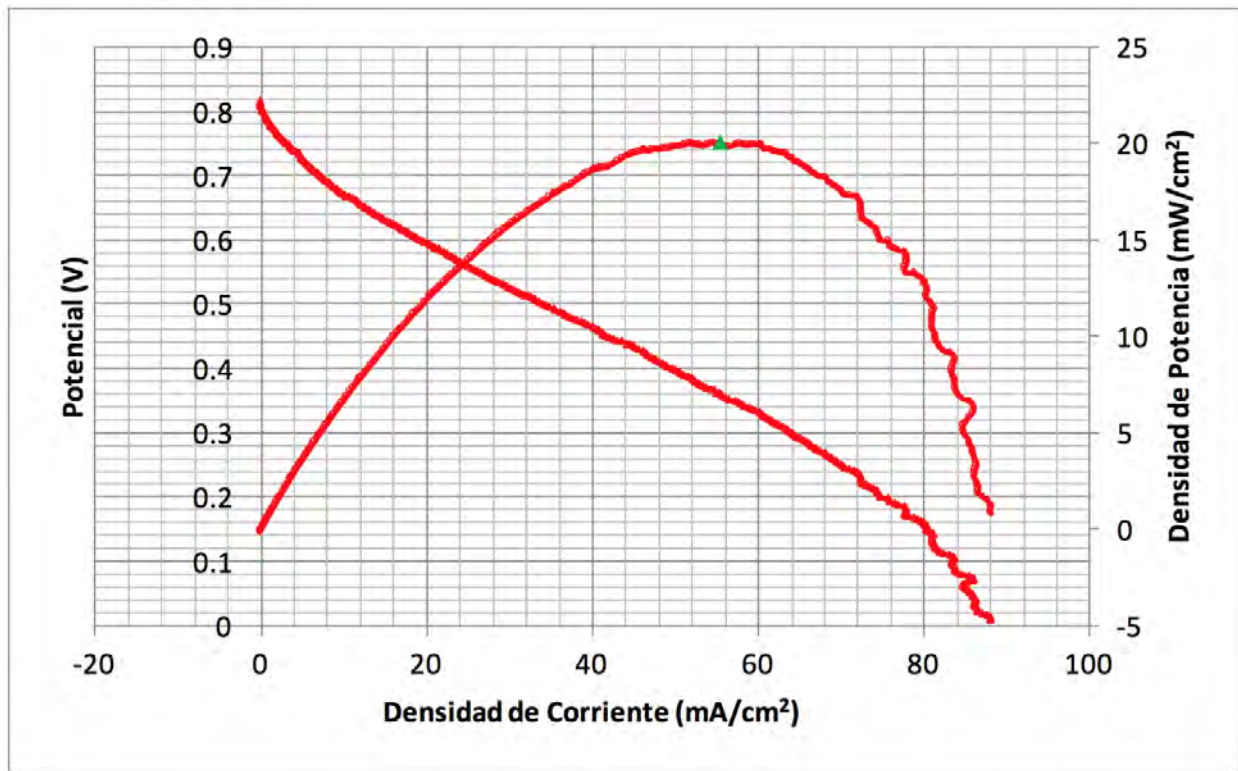


Figura 4.2 Curva de polarización de la Celda 7 sin uso del ventilador a  $18 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

En la Figura 4.3 se comparan los resultados de la mili-PEMFC en diferentes condiciones: (1) con el uso de ventilador e hidrógeno a  $52 \text{ cm}^3/\text{min}$  (líneas negras); (2) con el uso de ventilador e hidrógeno a  $18 \text{ cm}^3/\text{min}$  (líneas azules); y (3) sin el uso de ventilador e hidrógeno a  $18 \text{ cm}^3/\text{min}$  (líneas rojas).

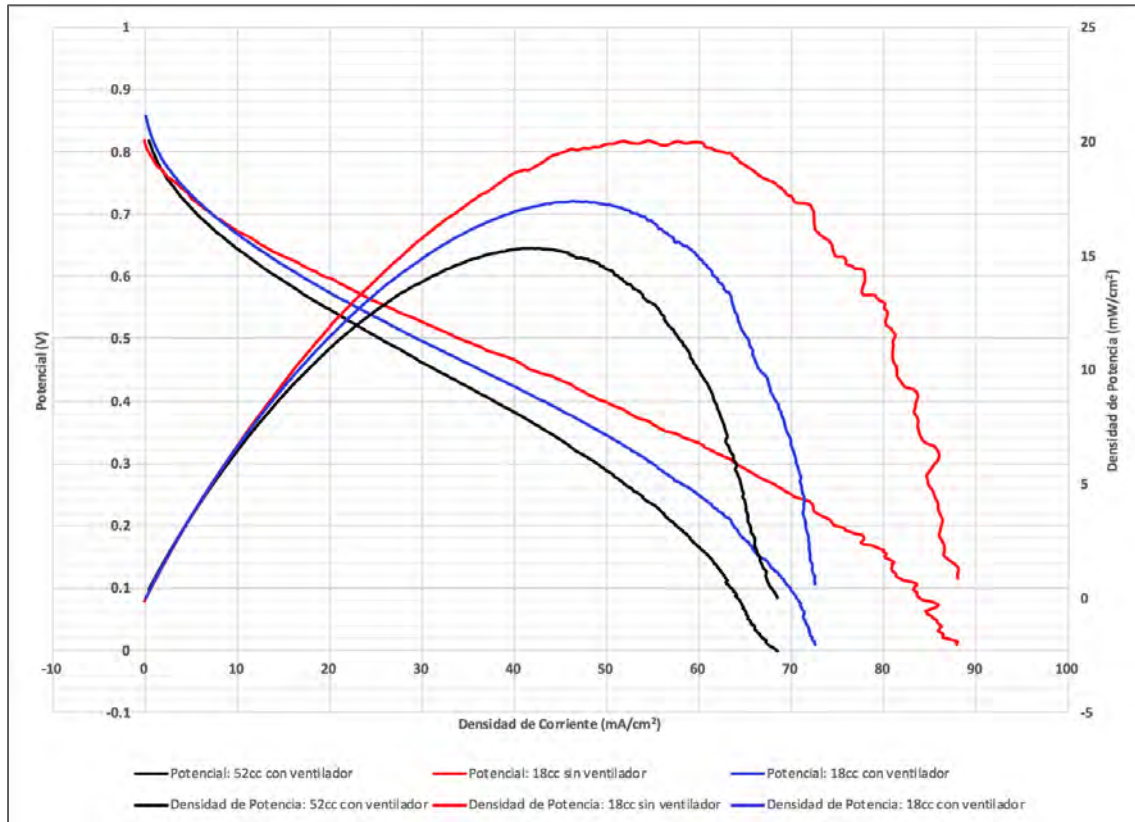


Figura 4.3 Comparación de curvas de polarización de la mili-PEMFC en diferentes condiciones.

De la Figura 4.3 se puede observar que las tres curvas presentan el contenido típico de una PEMFC. La primera caída de las curvas de polarización a corrientes bajas (0-10 mA) representa al proceso de activación electroquímica, la cual fue causada por la cinética lenta de la reducción de oxígeno en el cátodo. El siguiente descenso lineal que se observa en la curva de polarización se debió a una pérdida óhmica que basa en el flujo iónico a través la membrana, el flujo de electrones a través los materiales del electrodo, las placas de campos de flujo y los colectores de corriente. El último descenso se debió a una pérdida difusiva causada por las dificultades del transporte de masa de los reactantes, oxígeno en la mayoría de los casos.

También es posible observar en la Figura 4.3, que la mili-PEMFC tiene el mejor rendimiento con convección natural y a un flujo másico de hidrógeno menor. Se puede deducir que un flujo másico menor de los gases reactantes, ya sea el combustible o el aire, es más adecuado para celdas con áreas pequeños de electrodo. Este resultado tiene alto significado ya que un sistema mili-PEMFC puede tener buen desempeño sin la ayuda de un ventilador; es decir, el sistema FC será ligero, compacto y de fácil uso, asegurando la viabilidad del diseño propuesto.

Sin embargo, se observa en la gráfica inestabilidad de la generación eléctrica en la zona de transporte de masa en la sección final de la línea roja. Se puede deducir que este resulta del manejo inconstante de agua en la mili-PEMFC air-breathing. Esta característica se puede mejorar con un diseño modificado de las placas finales ya que el diseño de los orificios en la placa del lado cátodo influye significativamente en la entrada del gas reactante de la celda. Sin embargo, considerando a largo plazo, las aplicaciones portátiles normalmente incluyen movimiento lo cual puede optimizar el manejo de la humedad de este dispositivo. Además, estas curvas demuestran el buen desempeño del diseño de la mili-PEMFC en este trabajo a temperatura ambiente, sin y con el uso de ventilador, por lo que demuestra que es una opción adecuada para aplicaciones portátiles.

Es interesante comparar estas condiciones descritas anteriormente. Se observa que el flujo másico de los gases afecta más en la zona óhmica y la zona de concentración. Al disminuir el flujo másico del combustible, la zona óhmica de la curva tiene forma más suave en comparación a la de flujo másico alto. También, al aumentar el flujo másico del aire con la ayuda de convección forzada, se observa una mejora en la zona de concentración de las curvas. Esto puede ser atribuido a que la convección natural mantiene la humedad necesaria para el funcionamiento estable de la membrana permitiendo la reacción electroquímica adecuada en la celda por lo que aumenta el desempeño de la mili-celda. Además, la convección natural permite una mejor interacción entre las partículas de aire y la superficie del GDL ya que el menor movimiento de la masa de aire promueve una mejor reacción electroquímica en la PEMFC.

Para las curvas de polarización presentadas en la figura 4.3 se encontraron las siguientes ecuaciones, las cuales representan las pendientes de caída óhmica y las de transporte de masa, incluyendo las regiones de activación y concentración:

$$\text{Línea negra:} \quad V = -0.0002J^3 + 0.0056J^2 - 0.0744J + 0.8042 \quad (15)$$

$$\text{Coeficiente de correlación:} \quad 0.99933$$

$$\text{Línea azul:} \quad V = -0.0002J^3 + 0.0055J^2 - 0.0737J + 0.8262 \quad (16)$$

$$\text{Coeficiente de correlación:} \quad 0.99877$$

$$\text{Línea roja:} \quad V = -0.000001J^3 + 0.0002J^2 - 0.0131J + 0.7918 \quad (17)$$

$$\text{Coeficiente de correlación:} \quad 0.99887$$

### 4.3. Cronoamperometría

Además de la elaboración de las curvas de polarización, se realizó la medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC. Esta medición es una prueba de la estabilidad física y electroquímica que aporta la mili-celda. La Figura 4.4 muestra la medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC con ventilación natural. Por otro lado, se puede observar en la Figura 4.5 la medición cronoamperométrica de la misma celda con el uso de un ventilador. En ambos casos, la celda mostró estabilidad física y electroquímica.

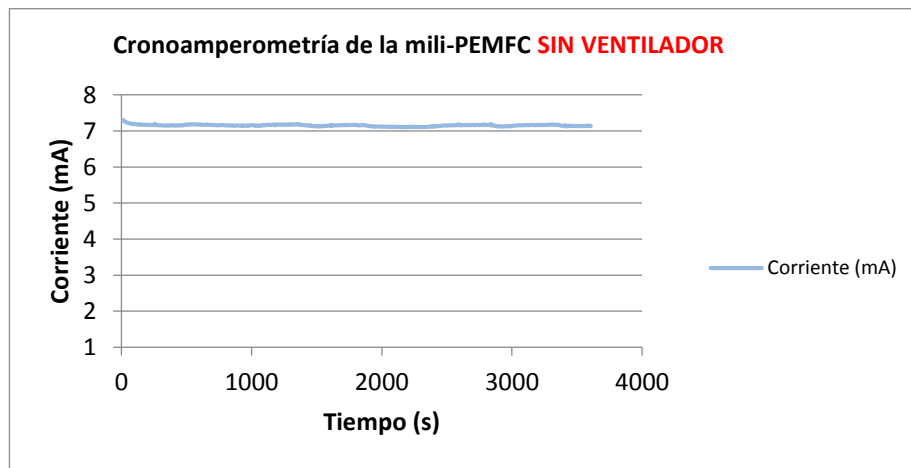


Figura 4.4 Medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC con ventilación natural.

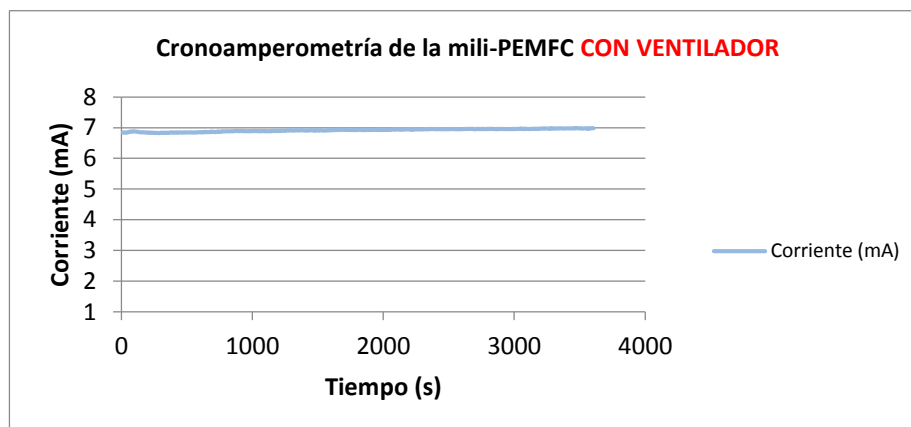
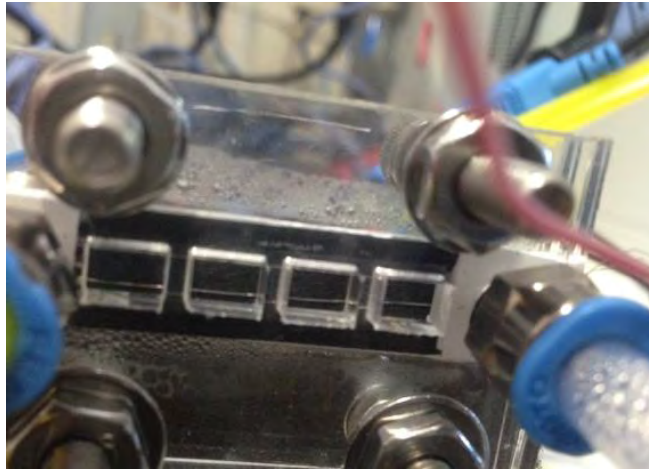


Figura 4.5 Medición cronoamperométrica de la mili-PEMFC con ventilación forzada.

Se aprecia que la mili-PEMFC construida es bastante estable ya que el valor de corriente producida se mantuvo constante durante un periodo de 3600 segundos. Este resultado de la estabilidad de esta mili-PEMFC air breathing es sumamente significativa. Se puede deducir que la mili-celda de este diseño es apta para una gran variedad de aplicaciones portátiles ya que puede mantener la producción continua de corriente sin un sistema que aporte convección forzada.

Dado que la humedad es un factor importante para el buen desempeño de una celda, se presentaron dos posibilidades en este diseño. Por un lado, la convección natural de este prototipo puede contribuir a un problema de inundación del electrodo, afectando a la difusión de los gases y como consecuencia disminuir el rendimiento de la celda. Por el lado contrario, ya que no incluye convección forzada, esto mantiene la membrana suficientemente hidratada permitiendo la conducción iónica eficiente y aumenta el desempeño de la celda. En la Figura 4.6 se observa la producción de agua durante del funcionamiento de la mili-celda.



*Figura 4.6 Producción de agua durante del funcionamiento de la mili-PEMFC.*



## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ El diseño propuesto en este trabajo incluye: la sustitución de materiales de los componentes de la celda, el método innovador de ensamblaje; la nueva definición de la forma rectangular y área efectivo de electrodo; y la modificación en las capas difusivas y conductivas. Este diseño proporciona un desempeño eléctrico y dimensiones de celda que pueden ser usadas en las aplicaciones portátiles, ya que aporta un dispositivo compacto y ligero.
- ✓ Como perspectiva principal, el diseño debe ser probado en un stack de mayor potencia. En este aspecto un diseño planar y un diseño multicapas, de un stack convencional, serán realizados en investigaciones más profundizadas en el desarrollo de un sistema FC.
- ✓ El prototipo final presentado en este trabajo pretende un diseño de stack planar ya que en su diseño incluyen orificios en el lado cátodo en cada celda. Esto requerirá investigaciones y experimentos del diseño del stack para asegurar la viabilidad del mismo; asimismo, para definir el área específica de aplicación para su uso óptimo.
- ✓ Dado que el trabajo propone un diseño ligero, las placas finales utilizadas para este trabajo no fueron la opción más apropiada para el diseño ya que aporta la mayoría del peso total de la celda. Para mejorar esto, se diseñarán placas finales más adecuadas para los usos posibles de esta mili-celda.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wang Yun, et al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*. 2011; 88:981-1007.
- [2] Barbosa R. Tesis de maestría: Construcción y evaluación de un generador de alta densidad de potencia eléctrica mediante celdas de combustible. UNAM. 2007.
- [3] Barbosa R, et al. Evaluation of assemblies based on carbon materials modified with dendrimers containing platinum nanoparticles for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009; 2008-2014.
- [4] Barbosa R, et al. Cyclic current profile performance of proton exchange membrane fuel cells in stationary applications. *ECS Transactions*. 2007; 11:1527–1533.
- [5] Zhang J. Ed. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications. Springer. Canada. 2008; pp. 25-27.
- [6] Park B, Madou M. J. Design, fabrication, and initial testing of a miniature PEM fuel cell with micro-scale pyrolyzed carbon fluidic plates. *Journal of Power Sources*. 2006; 162: 369–379.
- [7] Lanz A. Hydrogen Fuel Cell Engines and Related Technologies. College of the Desert. CA. 2001; pp. 31-34
- [8] Sørensen B. Hydrogen and Fuel Cells: Emerging technologies and applications. Elsevier Academic Press. Denmark. 2005; pp. 113.
- [9] Kreuer K-D. Ed. Fuel Cells Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology. Springer. USA. New York. 2013; pp. 1-7.
- [10] Hoogers G. Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press. USA. Florida. 2003.
- [11] Basu S. Ed. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Springer. USA. New York. 2011; pp. 3-16.
- [12] Barbosa R. Tesis de licenciatura: Diseño, Construcción y Evaluación de una Celda de Combustible Tipo PEM. 2004.
- [13] Barbir F. PEM Fuel Cell: Theory and Practice. Elsevier Academic Press. Turkey. 2005.

- [14] Spiegel C. Designing and Building Fuel Cells. The McGraw-Hill. USA. New York. 2007
- [15] Barbosa R, et al. Multiscale relationship of electronic and ionic conduction efficiency in a PEMFC catalyst layer. International Journal of Hydrogen Energy. 2016; 1-9.
- [16] Kuang K, Keith E. Ed. Fuel Cell Electronics Packaging. Springer. CA. 2007.
- [17] Kim M, Lee D. Development of the anode bipolar plate/membrane assembly unit for air breathing PEMFC stack using silicone adhesive bonding. Journal of Power Sources, 2016; 315: 86-95.
- [18] Kundu P, Dutta K. Hydrogen fuel cells for portable applications. University of Calcutta Kolkata. 2012.
- [19] Alcaide F, et al. Development of a novel portable-size PEMFC short stack with electrodeposited Pt hydrogen diffusion anodes. International Journal of Hydrogen Energy. 2010; 35: 5521-5527.
- [20] H. F. C. Technologies. Open Cathode Pem Fuel Cells. Horizon Fuel Cell Technologies.
- [21] Shaegha M, et al. Air-breathing membraneless laminar flow-based fuel cell with flow-through anode. International Journal of Hydrogen Energy. 2011; 1-11.
- [22] Kjeang E, et al. Microfluidic fuel cells: A review. Journal of Power Sources. 2009; 186: 353-369.
- [23] Kjeang E, et al. Advances in Microfluidic Fuel Cells Micro Fuel Cells: Principles and Applications, Elsevier, Canada. British Colombia. 2009; pp. 99-103.
- [24] Energizer. Product Datasheet: Energizer EA91 Advanced Lithium. Energizer Brands, LLC.
- [25] Ling Y, et al. Compact open cathode feed system for PEMFCs. Applied Energy. 2016; 164:670-675.
- [26] Ying W, et al. Effects of cathode channel configurations on the performance of an air-breathing PEMFC. International Journal of Hydrogen Energy. 2005; 30(12):1351-61.
- [27] Kim SH, et al. Air-Breathing miniature planar stack using the flexible printed circuit board as a current collector. International Journal of Hydrogen Energy. 2009; 34: 459-466.