



UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TÍTULO

**DIAGNÓSTICO Y EVALUACIÓN DINÁMICA EN OPERACIÓN REAL
DE UN APILAMIENTO DE CELDA DE COMBUSTIBLE**

TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

PRESENTA
OSCAR ANTONIO AGUAYO TUT

DIRECTOR DE TESIS
DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESORES
DR. VÍCTOR MANUEL SÁNCHEZ HUERTA
DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES
DR. JOSÉ HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
DR. ABIMAEEL RODRÍGUEZ SÁNCHEZ





UNIVERSIDAD DE QUINTANA ROO
DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA

TRABAJO DE TESIS TITULADO
"DIAGNÓSTICO Y EVALUACIÓN DINÁMICA EN OPERACIÓN REAL DE UN APILAMIENTO DE
CELDA DE COMBUSTIBLE"

ELABORADO POR
OSCAR ANTONIO AGUAYO TUT

BAJO SUPERVISIÓN DEL COMITÉ DE ASESORÍA Y APROBADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE:

INGENIERO EN SISTEMAS DE ENERGÍA

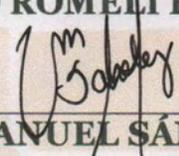
COMITÉ DE TESIS

DIRECTOR:



DR. GLISERIO ROMELI BARBOSA POOL

ASESOR:



DR. VÍCTOR MANUEL SÁNCHEZ HUERTA

ASESORA:



DRA. BEATRIZ ESCOBAR MORALES

ASESOR:

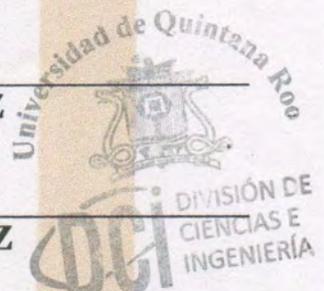


DR. JOSÉ HERNÁNDEZ RODRÍGUEZ

ASESOR:



DR. ABIMAEI RODRÍGUEZ SÁNCHEZ



CHETUMAL QUINTANA ROO, MÉXICO, MAYO DE 2019

“No se puede cambiar solo un parámetro en una celda de combustible- el cambio de un parámetro provoca variaciones en al menos otros dos, y al menos uno de ellos tienen el efecto contrario al que se espera.”

Autor anónimo

Agradecimientos

Un especial agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada bajo el proyecto SEP-CONACYT CB-2013/221988 y al proyecto SENER-CONACYT con clave FSE-2014-01-254667 (LENERSE).

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán por las facilidades aportadas durante la realización de mi estancia académica.

A mi familia que siempre me apoyaron incondicionalmente en la parte moral y económica para poder convertirme en un profesional.

A mi director de tesis el Dr. Romeli Barbosa Pool, por la orientación y ayuda que me brindo durante la realización de esta tesis.

A mi amigo Carlos Pacheco por el apoyo brindado en el laboratorio.

Agradezco a todos los que fueron mis compañeros de la Universidad ya que han aportado en un alto porcentaje a mi motivación de seguir adelante con mi carrera profesional

A Sujey por su ayuda incondicional hasta donde le fue posible e incluso más que eso. Por su apoyo durante los momentos más difíciles de mi vida. Fue la motivación más grande junto con mi madre para concluir con este proyecto de tesis.

INDICE

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 2 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA | 3 |
| JUSTIFICACIÓN | 4 |
| OBJETIVOS | 5 |
| Objetivo general..... | 5 |
| Objetivos específicos | 5 |
| CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEORICOS | 6 |
| 1.1. El hidrógeno | 6 |
| 1.2. Propiedades del hidrógeno | 7 |
| 1.3. Métodos de producción del hidrógeno | 8 |
| 1.4. Almacenamiento de hidrógeno | 9 |
| 1.5. Hidrógeno como vector energético | 9 |
| 1.6. Vinculación sostenibilidad-hidrógeno..... | 10 |
| 1.8. Tipos de celdas de combustible de hidrógeno y aplicaciones | 11 |
| 1.7. Generalidades de las PEMFC | 13 |
| 1.8. Dimensionado del stack..... | 16 |
| 1.9. Sistemas portátiles basados en PEMFC..... | 17 |
| 1.10. Aplicaciones de las PEMFC en sistemas híbridos | 19 |
| 1.11. Resultados de trabajos previos..... | 22 |
| CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS | 24 |
| 2.1 Energía libre de Gibbs | 24 |
| 2.2 Potencial en circuito abierto..... | 25 |
| 2.3. Eficiencia | 26 |
| 2.4. Pérdidas de potencia en circuito cerrado..... | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5 Efectos de la presión, concentración y temperatura..... | 29 |
| 2.6 Técnicas de caracterización | 30 |
| CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA | 31 |
| 3.1 Descripción de los prototipos..... | 31 |
| 3.2 Materiales utilizados | 32 |
| 3.3 Manufactura de los componentes..... | 34 |
| 3.3.1 Membrana de intercambio protónico..... | 34 |
| 3.3.2 Electrodo..... | 34 |
| 3.3.3 Sellos | 36 |
| 3.3.4 Canal de flujo | 37 |
| 3.4 Ensamblaje de la celda de combustible..... | 38 |
| 3.5 Sistema de ventilación de la celda..... | 39 |
| 3.6 Descripción del protocolo de pruebas..... | 39 |
| 3.6.1 Prueba de fugas..... | 40 |
| 3.6.2 Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana..... | 40 |
| 3.6.3 Evaluación en el tiempo | 41 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS | 42 |
| 4.1 Pruebas en monoceldas | 42 |
| 4.1.2 Prototipo 1 | 42 |
| 4.1.2 Prototipo 2..... | 45 |
| 4.2 Pruebas en stack de 3 celdas..... | 47 |
| 4.3 Pruebas en stack 7 celdas..... | 49 |
| 4.4. Dimensionamiento para sistemas de recarga portátiles | 52 |
| CONCLUSIONES | 56 |
| BIBLIOGRAFÍA | 57 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1. Materiales y características de las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno [9]. | 12 |
| Figura 1.2. Representación gráfica de una celda de combustible tipo PEM [2]. | 14 |
| Figura 1.3. Aplicaciones portátiles para las celdas de combustible [12]. | 18 |
| Figura 1.4. Esquema de un sistema híbrido que utiliza la PEMFC como fuente principal [18]. | 21 |
| Figura 1.5. Esquema de un Sistema Híbrido que utiliza la PEMFC como unidad de respaldo [18]. | 22 |
| Figura 2.1. Regiones de polarización de una celda de combustible [19]. | 28 |
| Figura 3.1. Stack de 7 celdas, prototipo 1. b) Monocelda, prototipo 2. | 32 |
| Figura 3.2. Tinta catalítica después de agitación ultrasónica. | 35 |
| Figura 3.3. Manigueta y shablon utilizados para serigrafía. | 36 |
| Figura 3.4. Sello ánodo | 36 |
| Figura 3.5. Sello cátodo. | 37 |
| Figura 3.6. Canal de flujo | 38 |
| Figura 3.7. a) Mesa de ensamble manufacturada, b) Diseño en SolidWorks® 2018 [3]. | 38 |
| Figura 3.8. Case para el sistema de ventilación de la celda en SolidWorks® 2018. | 39 |
| Figura 4.1. Curvas IVC y de potencia de las monoceldas. | 43 |
| Figura 4.2. Cronoamperometrías de monoceldas. | 44 |
| Figura 4.3. Curvas IVC con cambio en la convección, prototipo 2. | 46 |
| Figura 4.4. Curvas IVC con cambio en la temperatura del suministro de aire, prototipo 2. | 47 |
| Figura 4.5. Curvas IVC y de potencia del stack de 3 celdas | 48 |
| Figura 4.6. Cronoamperometría del stack de 3 celdas con cambio en la convección. | 48 |
| Figura 4.7. Curvas IVC y de potencia del stack de 7 celdas con convección natural. | 49 |
| Figura 4.8. Curvas IVC y de potencia del stack de 7 celdas con convección forzada | 50 |

Figura 4.9. Cronoamperometrías en stack de 7 celdas a diferentes tipos de convección y flujo de hidrógeno. 51

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Densidades energéticas de diversos combustibles [5]. | 7 |
| Tabla 1.2. Propiedades del hidrógeno | 8 |
| Tabla 1.3. Almacenamiento de hidrógeno | 9 |
| Tabla 1.4. Demanda de potencia de diferentes PED'S [13]. | 17 |
| Tabla 2.1. Tabla resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno [19]. | 25 |
| Tabla 2.2. Variación en la energía libre de Gibbs para la reacción global de una PEMFC a diferentes temperaturas y valor del circuito abierto reversible [20]. | 27 |
| Tabla 3.1. Materiales usados en la elaboración de las CC. | 33 |
| Tabla 4.1. Tiempos de aplicación de la perturbación. | 45 |
| Tabla 4.2. Resultados de caracterización eléctrica. | 52 |
| Tabla 4.3. Resultados del dimensionamiento de acuerdo con las curvas de polarización. | 53 |

RESUMEN

En esta tesis de licenciatura se continuo con la investigación previa realizada por el grupo de trabajo. Se realizó un diagnóstico y evaluación en operación real de un apilamiento de celdas de combustible al cual se le realizó sustituciones de ciertos materiales y modificaciones en el orden de ensamblaje de los componentes. El proceso de manufactura consistió en depositar los componentes en capas: 1) placa final, 2) canal de flujo con la capa difusora de gas, 3) sellos de silicón, 4) MEA, 5) capa difusora de gas. Los resultados experimentales obtenidos fueron comparados con los resultados de los trabajos anteriores.

La operación real fue emulada con variaciones en las curvas cronoamperométricas. El mejor desempeño eléctrico se logró con las condiciones del stack de 3 celdas obteniendo a potencia máxima (47 mW) con densidades de corriente de 33.30 mA cm^{-2} , potencial del stack de 1.4 V, potencial por celda de 0.47 V y eficiencia del 37.89%. En el stack de 7 celdas se obtuvo 241 mW a 1.75 V y 138.27 mA. Las pruebas se realizaron a distintas condiciones de flujo masico del combustible y de convección. Respecto a los trabajos anteriores, resalta: la utilización de una carcasa (*case*) para el sistema de ventilación, pruebas dinámicas de operación y mayor potencia en el stack.

INTRODUCCIÓN

El modelo energético actual basado en la alta dependencia de los combustibles fósiles alberga serios problemas con respecto a la sostenibilidad, debido a factores como el rápido crecimiento de la población y el incremento en la demanda de energía eléctrica. A su vez, el decaimiento de las fuentes convencionales de energía, a la par con el incremento en el precio de los combustibles fósiles y los problemas ambientales que implican su utilización, han promovido urgentemente la necesidad de encontrar nuevas alternativas para darle solución a la problemática energética actual. 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].

La utilización de las energías renovables permite dar solución a gran parte de esta problemática, sin embargo, este tipo de energías presenta un gran inconveniente relacionado con la variabilidad para la generación de energía eléctrica debido principalmente a su dependencia climatológica, esto se traduce en una alta indisponibilidad. Es evidente que no es factible un modelo energético con grandes y no controlables variaciones de energía. La mejor alternativa es el desarrollo de tecnologías de almacenamiento energético que proporcionen electricidad cuando se presente intermitencia en el recurso primario renovable.

En respuesta a esta problemática, la solución más atractiva es la utilización de vectores energéticos, que son aquellas sustancias o dispositivos que permiten el almacenamiento de energía para su posterior utilización. Una potencial técnica consiste en almacenar hidrógeno que puede ser utilizado para generar electricidad mediante el uso de CC. El hidrógeno como vector energético, se ha postulado como firme candidato para el desplazamiento de los combustibles fósiles para alcanzar un futuro energético sustentable.

Las CC, 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 PEMFC, estas son más versátiles por su peso ligero y fácil transporte [2].

Además de su sencillez y su perspectiva limpia y eficiente, 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.

Finalmente, ya que la mili-celda tipo PEM es más compacta, se espera que en un corto plazo responda a la alta demanda de aplicación para 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. Las condiciones de operación de la mili-PEMFC auto respirable son, temperatura ambiente y presión relativamente baja de hidrógeno, con el objetivo de lograr máxima potencia con el mínimo tamaño y peso. En este trabajo se continúa el desarrollo previo realizado por el Ing. Gudiño [3] y M. C. Pacheco [4], estudiantes asesorados también por el Dr. Barbosa.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La tendencia mundial sobre la utilización de los dispositivos electrónicos va en aumento, esto se debe a que cada vez adquieren más importancia, convirtiéndose no solo en una herramienta de trabajo o como un instrumento que facilita las labores, sino como un accesorio elemental y necesario. Se espera que esta gama de dispositivos electrónicos incremente con más numerosas y diversas aplicaciones en los próximos años. A pesar de que se observa que estos dispositivos cada vez son más pequeños y ligeros, su consumo de energía sigue un comportamiento distinto, la potencia requerida para gran variedad de aplicaciones que estos dispositivos ofrecen será mayor. De este modo se tendrá la necesidad de disponer de un mayor almacenamiento energético que satisfaga cada uno de los requerimientos, como el de permitir un gran periodo de

funcionamiento sin la necesidad de demandar un constante suministro de energía eléctrica. De igual manera, en el contexto de la crisis climática y energética global, la transición energética se ha colocado como una de las prioridades centrales de la agenda medioambiental, por lo cual el nivel de investigación de nuevas tecnologías que ofrezcan un confiable y seguro suministro energético ha aumentado drásticamente.

JUSTIFICACIÓN

Con la creciente demanda de portabilidad y movilidad de los dispositivos electrónicos, surge la necesidad imperante de desarrollar aparatos electrónicos portátiles cada vez más pequeños y livianos, a la vez se tiene que cubrir las necesidades de potencia de estos dispositivos, ya que, a pesar de que con el paso del tiempo los dispositivos electrónicos se hacen más pequeños, su demanda de potencia aumenta. Se sabe que las baterías de ion litio dominan el mercado como la primera elección de energía portátil, sin embargo, presentan grandes inconvenientes, se encuentran limitadas por diferentes factores como ciclos de carga/descarga, son altamente contaminantes, requieren largos tiempos de carga, tienen una rápida degradación y sensibilidad a las elevadas temperaturas que pueden resultar en su destrucción por inflamación o incluso explosión. Una de las tecnologías más factibles que presentan un gran potencial y menor impacto ambiental son las CC, que, mediante el uso de hidrógeno como vector energético, es considerada una fuente eficiente y limpia de energía.

Las CC ofrecen una serie de ventajas respecto de los sistemas tradicionales de producción de energía como las baterías de ion-litio, entre las más importantes se puede señalar su alta eficiencia energética, el bajo nivel de contaminación ambiental, son de carácter modular. Otra de las ventajas es su flexibilidad de operación dado que una CC puede funcionar a alto rendimiento y sin interrupción en un amplio rango de potencias suministradas, además de que pueden realizarse variaciones rápidas de potencia. En contraste, las tecnologías convencionales son muy inflexibles, sin embargo, el uso generalizado de las celdas de combustible como fuente generadora de energía para equipos móviles o estacionarios aún no es una realidad debido a distintos factores, entre ellas se

encuentran que la tecnología aún está en desarrollo, elevados costos de fabricación y producción; además la energía obtenida de la celda necesita de un proceso de acondicionamiento para ser aprovechable.

El obtener un modelo adecuado para su implementación en simuladores ayuda a perfeccionar los sistemas de acondicionamiento de potencia y a diseñar estrategias de control basados en celdas.

Bajo este contexto se justifican el diagnóstico y evaluación en operación real de un apilamiento de celdas de combustible para conseguir la información necesario que permitan obtener en futuros trabajos un modelo matemático que sea capaz de predecir el comportamiento de una celda de combustible real tanto en su régimen estacionario como en el transitorio.

OBJETIVOS

Objetivo general

Validar el desempeño eléctrico de una mili-PEMFC en condiciones de operación dinámicas para el diagnóstico y evaluación de su implementación en dispositivos portátiles, considerando la construcción y caracterización electroquímica de un prototipo inédito.

Objetivos específicos

- Diseño y desarrollo de los componentes para la construcción del prototipo de la mili- PEMFC
- Diseño y construcción del sistema de ventilación de la mili-PEMFC
- Caracterización de la respuesta eléctrica en estado estacionario de la mili-PEMFC mediante técnicas electroquímicas a diferentes condiciones de operación.
- Validación de la respuesta eléctrica para dispositivos eléctricos de baja potencia.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1. El hidrógeno

El hidrógeno (H_2) es el elemento más abundante del universo, pero no es una fuente primaria de energía ya que no se encuentra de forma natural, esto se debe a que se encuentra asociado a otros elementos. Se trata de una forma de energía secundaria que se debe transformar a partir de otras fuentes de energía.

Una de las ventajas de la utilización del hidrógeno es que su energía química puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Dicha conversión se realiza en las celdas de combustible. La omisión del ciclo de térmico de potencia permite que no se tengan las limitaciones estipuladas por el ciclo de Carnot, alcanzándose de este modo mayores rendimientos energéticos en comparación con las maquinas térmicas.

La combustión del hidrógeno solo libera vapor de agua, libre de CO_2 como ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esta razón lo hace apropiado para sustituir a los derivados del petróleo. La ventaja de producir hidrógeno a partir de fuentes renovables de energía es que permite regularizar la aleatoriedad de la producción eléctrica con energías renovables, pudiendo además destinar la energía eléctrica a aplicaciones de transporte y portátiles, siendo las primeras un importante contribuyente de las emisiones de CO_2

Como ya se había mencionado anteriormente, el hidrógeno es un vector energético que una vez producido contiene una cierta cantidad de energía. En la tabla 1.1 se muestran las densidades energéticas de diversos combustibles en su forma habitual de suministro. Se aprecia que el hidrógeno es capaz de almacenar el triple de energía por unidad de masa que los demás, pero debido a que es tan ligero (89.3 g/Nm^3), es menor la energía almacenada por unidad de volumen. Esta característica ocasiona problemas en el transporte, almacenamiento y distribución.

Tabla 1.1. Densidades energéticas de diversos combustibles [5].

| Combustible | Densidad [kg/m ³] | Energía almacenada | | |
|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| | | Volumen [kWh/m ³] | Volumen [kWh/Nm ³] | Masa [kWh/kg] |
| H ₂ líquido (1 bar; -252,8°C) | 70.71 | 2.375 | 3 | 33.59 |
| H ₂ gas (300 bar; 25°C) | 20.50 | 690 | | |
| H ₂ gas (700 bar; 25°C) | 47.96 | 1.611 | | |
| Gas natural (1 bar; 25°C) | 0.65 | 9.1 | 10 | 13.93 |
| Butano líquido (25°C) | 550 | 7 | 33 | 12.73 |
| Gasolina | 750 | 9.27 | - | 12.36 |

1.2. Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es normalmente un gas y es el elemento más abundante en el universo, se encuentra presente en forma iónica o molecular. En la tierra, el hidrógeno está combinado en su mayor parte formando agua, no existe libre y la corteza terrestre está formada principalmente por oxígeno, silicio, aluminio y otros elementos menores.

Las propiedades principales del hidrógeno, así como las relacionadas con la seguridad de su manejo y de su empleo, como son su elevado coeficiente de difusión en el aire, los límites de detonación e inflamabilidad y las temperaturas de ignición y de la llama se encuentran recopiladas en la tabla 1.2.

Además, tiene el segundo punto de ebullición y fusión más bajo comparándolo con todas las sustancias, solo superado por el helio. Este es un parámetro muy importante para un combustible ya que define la temperatura a la que debe enfriarse para almacenarlo y usarlo como líquido. De igual manera, esta propiedad es un punto crítico el cual enmarca la dificultad para su almacenamiento y transporte, ya que, para estos casos, los combustibles que son líquidos en condiciones atmosféricas (como la gasolina, el diésel, el metanol y el etanol) son más convenientes. Por el contrario, los combustibles que son gases en condiciones atmosféricas (como el hidrógeno y el gas natural) son

menos convenientes ya que deben de almacenarse como un gas presurizado o liquido criogénico [6].

Tabla 1.2. Propiedades del hidrógeno

| |
|--|
| Incoloro: Gas normalmente; sólido; cúbico. |
| Punto de fusión: -259.1 °C |
| Punto de ebullición: -252.7 °C |
| Temperatura crítica: -239.8 °C |
| Densidad del líquido: 0.0709 g/cm ³ |
| Densidad del gas 0.0899 kg/m ³ |
| Coeficiente de difusión en el aire (t y p normales): 0.61 cm ² /seg |
| Límites de inflamabilidad: 4 -75 % volumen (aire); 4.5 – 94 % volumen (oxígeno) |
| Límites de detonación: 18.3 - 59) %volumen (aire; 15 – 90 % volumen (oxígeno) |
| Límites de ignición: 585 °C (aire); 560 °C (oxígeno) |
| Temperatura de la llama en el aire: 2045 °C |
| Calor de la combustión: 285.8 kJ/mol |

1.3. Métodos de producción del hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse de diversos procesos (química, electrolítica, biológica, fotolítica y termoquímica) en los que se utilizan diversas fuentes de energía primaria. La elección de la energía primaria y de las técnicas de producción dependerá de la disponibilidad del recurso, de la madurez de la tecnología del proceso, del tipo de demanda y uso final, de la política energética y de los costos para la obtención del hidrógeno.

En los últimos años casi el 90% del hidrógeno producido se dedica a la fabricación de amoniaco, el 50%, en las refinerías de petróleo el 37%. La obtención de metanol, 8%, otros productos químicos, 4%, y diversas aplicaciones, 1%, completan una producción que en el mundo se eleva a unos 60 millones de toneladas anuales [7].

Las técnicas para la producción del hidrógeno se pueden clasificar de la siguiente forma:

- Procesos de conversión química: Reformado, gasificación y pirólisis.
- Procesos termolíticos: Termólisis directa y por ciclos termoquímicos.
- Procesos electrolíticos: Electrólisis.
- Procesos biológicos: Fermentación, digestión anaeróbica.
- Procesos fotónicos: Foelectrólisis, fotobiólisis y fotocatalisis.

1.4. Almacenamiento de hidrógeno

Existen diversos procesos para almacenar hidrógeno y dado que uno de los principales inconvenientes es que este gas almacena mucha energía por unidad de masa, pero muy poca por unidad de volumen. Por este motivo, este campo de investigación se ha tornado muy activo en los últimos tiempos, relacionado estrechamente con el avance en la tecnología de nuevos materiales. La tabla 1.3 expresa los diferentes procedimientos para almacenar hidrógeno.

Tabla 1.3. Almacenamiento de hidrógeno

| Como gas | Como líquido |
|--|-----------------------|
| Depósitos (presiones baja o alta) | Depósitos criogénicos |
| Absorción en carbón | |
| Absorción en hidrocarburos líquidos | |
| Adsorción en carbón activo | |
| Adsorción en nanotubos | |

1.5. Hidrógeno como vector energético

Debido a la creciente demanda de energía por parte de la población y al impacto ambiental negativo que esto ha presentado, se ha optado por la investigación de nuevas fuentes de energía renovables que logren satisfacer parte de la demanda actual de energía, pero igualmente deben cumplir con la concepción de sustentabilidad energética. Es aquí donde se presenta el dilema de como incrementar el uso de estas energías, y simultáneamente, resolver el problema de que las energías renovables no tienen disponibilidad constante. La posibilidad más atractiva consiste en almacenar el exceso energético generado. De esta manera se podría aprovechar la energía en momentos que es necesitada.

Una potencial técnica consiste en almacenar hidrógeno que puede ser utilizado para generar electricidad mediante el uso de CC. El hidrógeno es un combustible limpio que solo produce agua a medida que se consume lo que lo lleva a tener un impacto ambiental mínimo. Pero el hidrógeno no suele producirse a partir de fuentes libres de carbono, lo que significa que no es inherentemente una fuente de energía neutral. De igual manera, el hidrógeno puede extraerse de gas natural, biogás y del agua. Ambos procesos requieren energía para llevarlos a cabo. Esto clasifica al hidrógeno, no como una fuente de energía, sino como un “vector energético”.

Los vectores energéticos son los productos resultantes de las transformaciones o elaboraciones de recursos energéticos naturales. También se denomina vector energético a aquellas sustancias o dispositivos que almacenan energía, de tal manera que ésta pueda liberarse posteriormente de forma controlada. Esto quiere decir que el único origen posible de toda energía secundaria es un centro de transformación, y el único destino posible es un centro de consumo.

1.6. Vinculación sostenibilidad-hidrógeno

Desde el punto de vista tecnológico, el hidrógeno está sin ninguna duda preparado para convertirse en un vector energético complementario a la electricidad. Para obtener hidrógeno, es necesario separarlo del oxígeno con el que aparece mezclado en el agua. Los parques eólicos y las redes distribuidas de energía fotovoltaica podrían contemplar el almacenamiento de hidrógeno, generando electricidad superávit para la descomposición electrolítica del agua. Pero si tal electricidad se genera en centrales que emplean combustibles fósiles o uranio, no se resolverán ni el problema de la contaminación ambiental ni la cuestión de la centralización productiva que deja aislados a tantos y que impide una mayor autonomía energética a los individuos y a las comunidades.

La sostenibilidad obliga a que el hidrógeno sea renovable. El binomio “hidrógeno y electricidad” constituye un concepto verdaderamente sostenible cuando es utilizado en conjunto con recursos energéticos primarios sostenibles. Cabe recalcar que para legitimar al hidrógeno se ha empezado a promocionarlo como una energía limpia y verde, cualquiera que sea su origen. Esto ha sido

denunciado por EREC (Consejo europeo por las energías renovables), indicando que el 98% del hidrógeno se produce a partir de combustibles fósiles y proponiendo que solo se defina como hidrógeno renovable el que tiene ese origen [8].

Dentro del concepto de sostenibilidad energética, más específicamente en el rubro de sostenibilidad ambiental el uso de este vector energético tiene una buena aceptación en los grupos ambientalistas ya que si consideramos una producción “limpia”, es decir, a partir de procesos como la electrólisis, alimentados con energía de fuentes renovables, se estaría hablando de un bajo o nulo impacto al ambiente.

El hidrógeno a su vez cubre el apartado de equidad social ya que el término “Energía Renovable” es aceptado por la sociedad y es relacionado automáticamente con algo bueno. A su vez el ingreso de nuevos proyectos e inversiones tenderá a disminuir los precios de la energía, lo que al final de cuentas incidirá de forma favorable al bolsillo de los consumidores. La producción de hidrógeno a partir de energías primarias renovables, como una central eólica, no produce contaminación de invernadero alguna, por lo que es inofensivo a la sociedad. Si el parque eólico es instalado respetando la ley ambiental y la opinión pública, la instalación de una central productora de hidrógeno no tendría incidencia alguna, siempre y cuando esté alejado de centros urbanos.

1.8. Tipos de celdas de combustible de hidrógeno y aplicaciones

Existen 5 grandes tipos de celdas de combustible que se presentan en la figura 1.1. Operan a diferentes niveles de temperatura, tiene diferentes tolerancias con respecto a las impurezas del combustible y características de rendimiento. El nombre con el que se les conoce depende del electrolito con el que funcione tales como alcalino, polimérico, ácido fosfórico, carbonato fundido y electrolitos de óxido sólido.

| ←Fuel | Anode | Electrolyte | Cathode | Oxidant→ |
|--|---------------------|--|-------------------------|---|
| Solid oxide (SOFC) H ₂ , CO, CH ₄ | Ni/ZrO ₂ | Y-stabilized ZrO ₂ ←O ²⁻ | (La,Sr)MnO ₃ | O ₂ (air) 900 ~1000°C |
| Molten carbonate (MCFC) H ₂ , CO, (CH ₄) | Ni based | Alkaline metal carbonate ←CO ₃ ²⁻ | NiO | CO ₂ +O ₂ (CO ₂ +air) 600 ~700°C |
| Phosphoric acid (PAFC) H ₂ (CO<1%) | PtRu/C | Conc. phosphoric acid H ⁺ → | Pt/C | O ₂ (air) 160 ~210°C |
| Polymer electrolyte (PEFC) H ₂ (CO<50 ppm) | Pt/C PtRu/C | Cation exchange membrane H ⁺ → | Pt/C | O ₂ (air) 60 ~80°C |
| Alkaline (AFC) H ₂ (CO ₂ free) | Ni, PtPd etc | KOH aq ←OH ⁻ | Ag, Ni etc | O ₂ (CO ₂ free) 5 ~260°C |
| Fuel→ | | | | ←Oxidant |

Figura 1.1. Materiales y características de las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno [9].

Para las CC de baja temperatura (menor a 200 °C) es esencial una alta actividad electrocatalítica. Las CC de electrolito ácido usan electrocatalizadores basados en Pt, mientras que las celdas de combustible alcalinas (AFC) usan electrocatalizadores a base de Ni. Las denominada CC de alta temperatura (carbonato fundido y de óxido sólido), operan en los ánodos a base de níquel y los cátodos de óxido conductores electrónicos.

Las AFCs fueron desarrollados para la generación de energía a bordo de uso aeroespacial y para uso submarinos y militares, tienen una densidad de energía alta debido al bajo potencial de reducción del oxígeno y la resistencia a los electrolitos.

Las PEFC (también llamadas celdas de combustible de membrana de intercambio protónico,) es una celda de combustible en la que el electrolito en un polímero hidratado en lugar del habitual electrolito líquido lo que genera menor peso y más facilidad de construcción de la celda. Inicialmente las PEMFC fueron pensadas para aplicaciones militares, pero igualmente son usados en aplicaciones automotrices y submarinos. Ha habido un desarrollo paralelo de aplicaciones de energía estacionaria, pero aquí el bajo peso es una ventaja menor, mientras que la eficiencia general es un factor clave [10].

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) toma su nombre del ácido que sirve como electrolito. La temperatura de operación de este tipo de

celdas ronda los 175-200 °C y son desarrollados principalmente para usos estacionarios. Emplean electrodos de carbono porosos con un catalizador de platino y ácido fosfórico como electrolito y alimentan hidrógeno al electrodo negativo y oxígeno (o aire) al electrodo positivo. La temperatura de operación de las celdas puede ser lo suficientemente alta como para que el calor residual pueda capturarse y usarse para proporcionar calefacción y agua caliente, y muchos sistemas PAFC están diseñados como plantas combinadas de calor y energía.

Lo que distingue a las celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) de otras celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno es el uso de un electrolito de sal fundido. Estas celdas operan a altas temperaturas (650 ° C para mantener la sal en estado líquido), lo que también es adecuado para el reformado de hidrocarburos, que puede tener lugar directamente dentro de la celda. Debido a su alta eficiencia de conversión (>45%) y potencial de cogeneración, las MCFC son aptas para la generación de energía a gran escala [11].

En las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), se usan compuestos de zirconia como electrolito para conducir iones de oxígeno formados en el electrodo positivo. Principalmente son usadas para la generación de energía distribuida fuera de la red. Dentro de las características importantes de este tipo de celdas se encuentra la flexibilidad del combustible, ya que la mayoría de los combustibles ya sea en estado gaseoso o sólido, puede ser utilizado para que una SOFC produzca electricidad siempre que se limpien y reformen adecuadamente en combustibles simples como H₂ o CO.

1.7. Generalidades de las PEMFC

Una celda está compuesta por tres zonas: un electrodo cargado negativamente (cátodo), un electrodo cargado positivamente (ánodo), y en medio la membrana electrolítica que separa físicamente los gases a ambos lados. El combustible, en este caso hidrógeno, es introducido por los canales maquinados en la placa bipolar por el lado del ánodo y guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica, donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno. Por la otra cara, el aire entra a través de

los canales del cátodo, atraviesa la capa difusora y el oxígeno se combina en la capa catalítica con los protones que pasan a través de la membrana y los electrones del circuito exterior, generando agua y calor. Estos dos subproductos son evacuados a través del flujo de gases en el cátodo y, en el caso del calor, además por convección (natural o forzada) con el medio que rodea a la celda, figura 1.2.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en una PEMFC son las siguientes

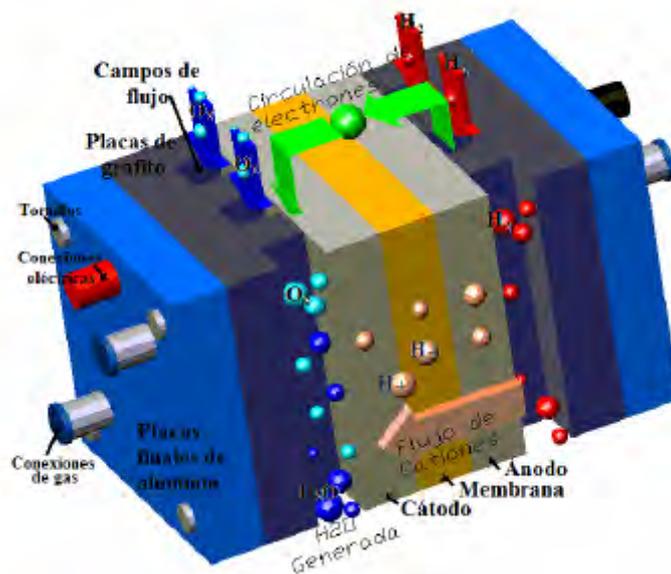


Figura 1.2. Representación gráfica de una celda de combustible tipo PEM [2].

Placas colectoras de corriente o placas de flujo: Su principal función es distribuir uniformemente el hidrógeno y el oxígeno. Además, se encargan de drenar el agua formada y transmitir la corriente eléctrica hacia los colectores que están conectados a la carga. Los catalizadores del ánodo y el cátodo se ponen en contacto por la parte de atrás con placas bipolares. Típicamente se usa grafito para construir las placas bipolares.

Capa difusora de gases: Maximizan la corriente eléctrica en el ensamble ánodo-membrana-cátodo (también conocido como MEA, (Membrane Electrode Assembly) y dirigen el flujo de los gases reactantes distribuyéndolos a lo ancho y largo de la superficie de los electrodos para maximizar el contacto y acelerar la reacción en cada uno de ellos, también distribuyen de la humedad de la MEA y drenan el exceso de agua.

Capas catalíticas: Las capas catalíticas están formadas usando pequeñas partículas de platino que se adhieren a partículas más grandes de carbón. Del lado del ánodo se efectúa la reacción de oxidación del hidrógeno, cuando las partículas combinadas de platino y carbón están en contacto con el hidrógeno se separa en iones positivos y negativos, los iones positivos fluyen a través de la membrana de intercambio protónico. En el cátodo se efectúa la reacción de reducción del oxígeno, al ser inyectado el oxígeno, el cual, en conjunto con el electrocatalizador, los iones positivos y electrones del hidrógeno se transforma en agua y calor.

Membrana de intercambio protónico: Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, a los cuales se les añaden grupos de ácido sulfónico (SO_3). Estos son conocidos como fluoropolímeros sulfonados. El tipo de membrana más usada es conocida como Nafion la cual fue desarrollada por Dupont [2]. Funciona como un aislante eléctrico, pero también como un excelente conductor de protones, los electrones son obligados a fluir a por el circuito externo que puede ser utilizado por una carga eléctrica; ambos en dirección al cátodo.

Arreglo de celdas (stack): Una celda puede producir tan solo una diferencia de potencial entre 0.5 y 1 voltio [2]. En consecuencia, para aplicaciones prácticas se deben realizar combinaciones en serie de varias monoceldas (stack) y para alcanzar niveles de voltaje deseados, flexibilidad que se puede hacer gracias a la capacidad que tienen las celdas de dejarse empaquetar en celdas. Para reducir el peso y volumen de un stack, se acoplan las celdas mediante placas bipolares, que tienen la característica de enlazar el ánodo con el cátodo, cada una de estas placas significa una conexión eléctrica en serie, el voltaje se suma para alcanzar los niveles deseados.

1.8. Dimensionado del stack

Para el dimensionamiento del stack se deben tener en cuenta varios factores importantes como la corriente y potencial en el punto de máxima potencia de la celda. Cada diseño depende de la aplicación, pero es a partir de las ecuaciones elementales de electricidad y de los requerimientos de potencia, potencial y corriente del sistema que se calcula el número de celdas a emplear.

El potencial de salida del stack es producto del potencial del stack y la corriente.

$$W = V_{st} * I \quad (1-4)$$

La corriente que pasa por el stack es el producto de la densidad de corriente y el área activa de la celda.

$$I = i(A_{cell}) \quad (1-5)$$

El potencial del stack es la suma de los voltajes individuales de cada celda o el producto del voltaje promedio individual y el número de celdas en el stack

$$V_{st} = \sum_{i=1}^{N_{cell}} V_i = \bar{V}_{cell}(N_{cell}) \quad (1-6)$$

La eficiencia del stack puede ser aproximada a partir de una ecuación suponiendo que todas las celdas que la conforman tengan el mismo potencial.

$$\eta = \frac{V_{cell}}{1.23} \quad (1-7)$$

En donde el valor 1.23 representa el valor del potencial a circuito abierto reversible de una celda a 25 °C

VARIABLES adicionales como el peso y el volumen del stack dependen del número de celdas y el área activa, así como de los materiales con los que este fabricado.

El cálculo del número de celdas necesarias en un stack para la recarga de dispositivos electrónicos es una cuestión de aritmética simple en donde es

necesario calcular variables en funciones de otras ya dadas como voltaje de la celda, potencia de salida y eficiencia.

Al diseñar una CC es necesario determinar la densidad de potencia que tiene que ser capaz de generar el sistema, en condiciones de máxima carga, sin que genere problemas. Para aplicaciones portátiles la densidad de potencia por unidad de área debe de ser elevada y la eficiencia máxima. Una densidad de potencia elevada resulta en menores tensiones y, por lo tanto, en apilamientos más baratos [12].

En la tabla 1.4 se muestra la demanda de potencia de diferentes dispositivos electrónicos portátiles (PED, por sus siglas en inglés).

Tabla 4. Demanda de potencia de diferentes PED'S [13].

| Dispositivo | Demanda de potencia [W] |
|---|--------------------------------|
| Teléfono celular | 1 |
| Asistente personal digital (PDA) | 1 |
| Computadora personal tipo Notebook | 20-30 |
| Linternas y juguetes | 1-10 |
| Computadora personal tipo Tablet | 10 |
| PlayStation Portable (PSP) | 2 |
| Digital multimedia broadcast-receiving (DMB) | 3 |
| IPhone | 2 |
| Robot | 10-15 |
| Cámara digital | 1 |

1.9. Sistemas portátiles basados en PEMFC

En la figura 1.3 se muestran los mercados donde están centradas las aplicaciones portátiles para las CC. El primer mercado es el de generadores de energía para uso personal en espacios abiertos, aplicaciones ligeras como señalización y vigilancia portátiles y suministro de energía para los cuerpos de atención en caso de emergencia. El segundo mercado es el de dispositivos electrónicos portátiles (computadoras portátiles, teléfonos celulares, radios, videocámaras, etc. y básicamente cualquier dispositivo electrónico que tradicionalmente ocupa una batería). En particular, este mercado, significa una

ampliación creciente para las PEMFC, debido a su funcionamiento silencioso, alta potencia y densidad de energía [14].

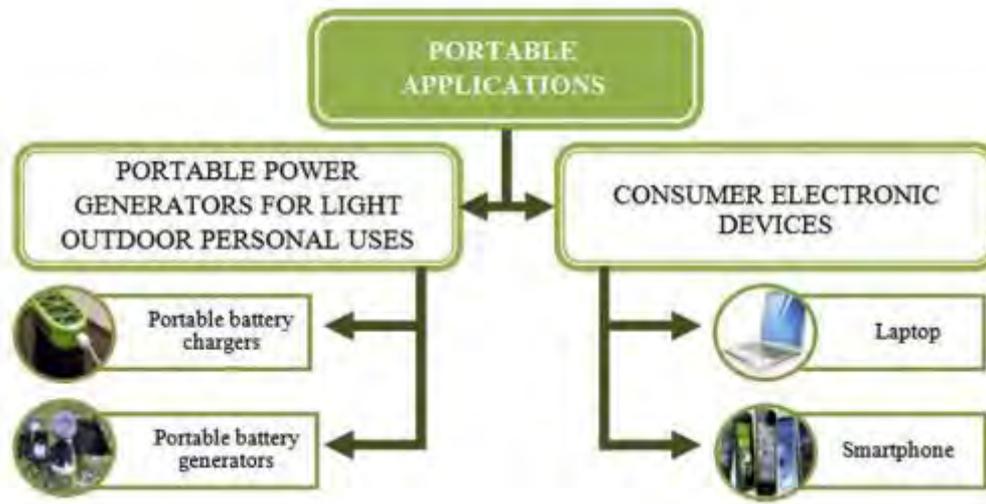


Figura 1.3. Aplicaciones portátiles para las celdas de combustible [12].

En la actualidad, los dispositivos electrónicos portátiles (PED, portable electronic device) representan una clase única de sistemas multifuncionales, estos dispositivos han atraído la atención de las masas y tienen una gran demanda en el mercado, simplemente porque han mejorado la calidad de vida de los humanos haciendo que sea más segura, conveniente y sin complicaciones. Por lo tanto, se espera que, con el paso del tiempo, estos dispositivos estén disponibles con mayores funciones integradas y una mayor sofisticación. Sin embargo, tal progreso requerirá esencialmente sistemas de carga y respaldo de energía igualmente capaces para que estos dispositivos funciones de manera más eficiente. Muchas de las aplicaciones portátiles actuales requieren de fuentes de energía compactas y de larga duración. Desde su llegada, estos dispositivos han utilizado las baterías para cumplir con sus necesidades de energía. Sin embargo, el progreso limitado que se ha logrado con las baterías no ha podido hacer frente al rápido avance logrado en el campo de la fabricación de las PED. Como resultado, se ha tenido la necesidad de considerar otras fuentes alternativas de energía para la potencial sustitución de las baterías.

Las celdas de combustible han afirmado fuertemente su aplicabilidad, principalmente debido a ciertas ventajas críticas que tienen sobre las baterías, como: a) la recarga instantánea a través de un reemplazo o un cartucho de

combustible relleno, b) independencia de la electricidad, c) mayor vida útil de la celda, d) menor temperatura de funcionamiento, e) mayor contenido de energía libre del combustible, f) mayor eficiencia de conversión de energía (de química a eléctrica), g) potencial significativo de reducción de peso, h) conveniencia y confiabilidad e i) emisiones sin punto de uso [15].

1.10. Aplicaciones de las PEMFC en sistemas híbridos

Aplicaciones portátiles: El mercado de las aplicaciones portátiles ha sido uno de los que ha crecido más rápido en la última década. En aplicaciones de baja potencia, las celdas de combustible son unos potenciales substitutos de las baterías recargables. En este contexto, las celdas de combustible pueden también ser utilizadas como unidades de apoyo cuando se producen cortes de energía. Las características más importantes con la que deben de cumplir los dispositivos portátiles son su geometría; como el tamaño y el peso, la operación, respuesta y tiempo de puesta en marcha, de igual manera, la fuente de energía integrada debe trabajar a baja temperatura, por lo que las PEMFC son la opción más factible.

Investigaciones de importantes de empresas como Motorola, Toshiba, Samsung, Panasonic y Sony han demostrado que un teléfono móvil puede funcionar el doble de tiempo en comparación con el que utiliza una batería de litio con un tamaño equivalente y solo necesita 10 min para recargarse. En cuanto a las computadoras portátiles se refiere, se ha demostrado que aquellas que utilizan PEMFC pueden funcionar hasta 5 horas o más [16], los cuales son aspectos cruciales para casos de emergencia.

Sistemas de transporte: A la vista del inminente deterioro ambiental, se convierte en urgente la necesidad de un cambio tecnológico en la aplicación de las energías renovables. Dentro de las opciones tecnológicas que existen en el sector de transporte para la reducción de la dependencia hacia los combustibles fósiles se encuentra el desarrollo de vehículos híbridos propulsados por hidrógeno (FCHV, Fuel Cell Hybrid Vehicle). Los FCHV utilizan el hidrógeno como fuente de energía principal y es a partir de este que se genera la energía necesaria para alimentar un motor eléctrico que transfiere el movimiento hacia las ruedas del vehículo. Se denominan híbridos dado que incluyen fuentes de

energía secundarias, diferentes del hidrógeno, para apoyar a la CC durante los procesos de arranque y aceleración.

En comparación con los vehículos eléctricos que usan baterías, las PEMFC ofrecen muchas ventajas debido a que pueden producir energía eléctrica en forma continua mientras se les provea del combustible necesario. Además, se tiene una elevada eficiencia energética del tren de transmisión, 40-60% de la energía contenida en el hidrógeno, frente al 20 % de los vehículos convencionales y no producen emisiones contaminantes, tan solo vapor agua. [17].

Generación distribuida (GD): La generación distribuida (GD) se refiere al uso estratégico de pequeñas unidades modulares de generación eléctrica, instaladas dentro de las áreas de servicio de una empresa eléctrica, que pueden estar aisladas para proporcionar un servicio específico, o interconectadas a las redes de distribución o subtransmisión de electricidad, para reducir el costo del servicio y mejorar la calidad de la energía entregada. Dentro de este contexto, las celdas de combustible para generación de energía eléctrica pueden funcionar conectadas a la red y como aplicaciones distribuidas o como sistemas auxiliares, para garantizar la calidad del suministro eléctrico. Por otro lado, también pueden funcionar de forma aislada, para aplicaciones no conectadas a la red de distribución, en áreas donde no es posible, o no resulta rentable la instalación de las líneas de transmisión eléctrica. Un aspecto importante es que el calor producido durante su operación puede ser utilizado para disponer de agua caliente o calefacción.

Las tecnologías de las CC utilizadas en las aplicaciones estacionarias dependen del tamaño del sistema. Se distinguen dos áreas: estacionarias de grandes dimensiones y estacionarias de pequeñas dimensiones. Las PEMFC destacan en aplicaciones estacionarias de reducidas dimensiones, utilizándose como micro-redes eléctricas aisladas o interconectadas [18]. Las PEMFC en aplicaciones de generación distribuida pueden ser usadas como fuente de alimentación principal o como unidad de respaldo (“backup”).

PEMFC como fuente principal de energía: En estos sistemas las PEMFC se utilizan para abastecer la energía demandada por la carga hasta

alcanzar su valor nominal. La PEMFC no siempre podrá proporcionar la energía suficiente al sistema, por lo tanto, durante estas etapas se deben de aplicar unidades de energía auxiliar como baterías o supercapacitores. Dentro de las razones por la cual se emplea la celda de combustible como fuente principal se debe por un lado a los bajos niveles de contaminación producto de su operación y por otro, a los costos más elevados que podrían darse al generar energía con la unidad secundaria, además de que es una fuente de energía flexible debido diseño liviano y delgado y posee una alta eficiencia energética. En particular, en el caso donde la unidad secundaria se corresponde con un sistema de almacenamiento como los ya mencionados, estos últimos sirven para suplementar la lenta respuesta de la PEMFC durante cambios abruptos en la demanda de la carga, mejorando así la calidad de suministro del sistema. La figura 1.4 esquematiza la conexión de un sistema híbrido donde las PEMFC funcionan como fuente principal de energía.

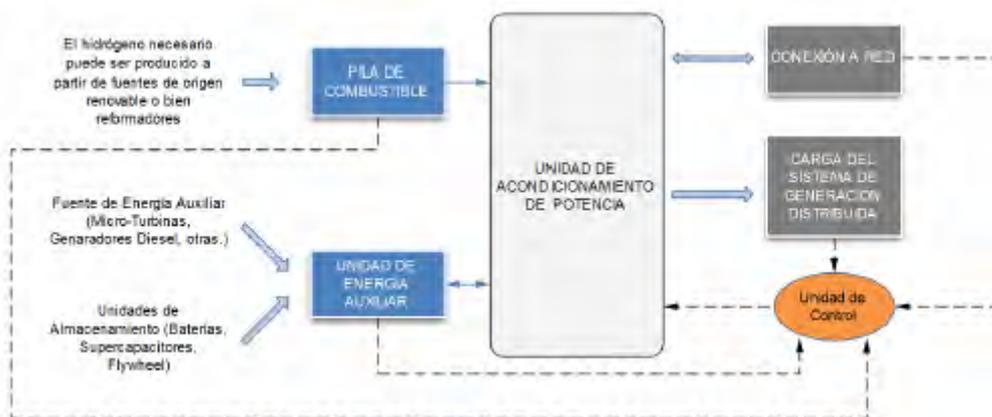


Figura 1.4. Esquema de un sistema híbrido que utiliza la PEMFC como fuente principal [18].

PEMFC como unidad de respaldo: Se entiende como unidad de respaldo a cualquier dispositivo que proporciona energía instantánea, sin interrupción, cuando las fuentes de energía principales no están disponibles o no pueden satisfacer la demanda de energía, como se observa en la figura 1.5.

Las PEMFC toman relevancia en estos sistemas cuando las fuentes principales de energía son turbinas eólicas o paneles fotovoltaicos y las PEMFC se alimenta a través de un electrolizador asociado al sistema [18]. Uno de los grandes problemas de las fuentes de energía renovable es su intermitencia debido a que presentan una gran dependencia climatológica y, por tanto, una

alta variabilidad. Para superar esta barrera se puede almacenar la energía por medio del uso del hidrógeno como vector energético. Por otra parte, en estos sistemas de generación existirán momentos en los que se presente un superávit de energía, esta será utilizada para generar hidrógeno mediante el electrolizador y almacenarlo en tanques para su uso futuro en el sistema de celdas de combustible en donde producirán energía eléctrica cuando la generada por las fuentes principales no es suficiente para abastecer la demanda. Una alternativa como unidad de respaldo es el uso de unidades de batería convencionales; sin embargo, es una opción que con desventaja si se tienen en cuenta factores como contaminación ambiental, economía y fiabilidad [18].

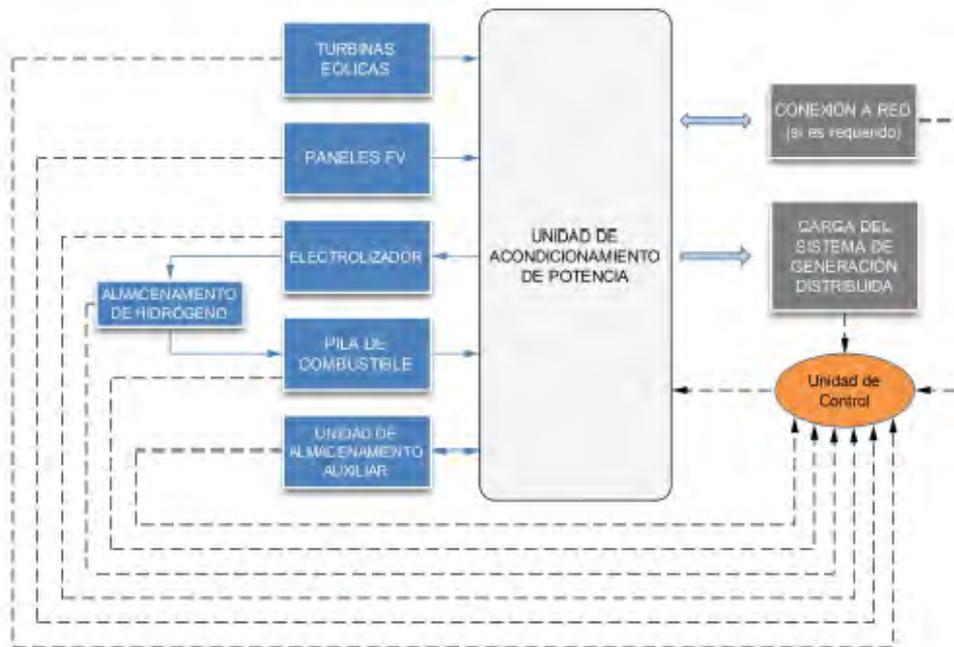


Figura 1.5. Esquema de un Sistema Híbrido que utiliza la PEMFC como unidad de respaldo [18].

1.11. Resultados de trabajos previos

Como se mencionó anteriormente, este proyecto es una continuación de trabajos anteriores asesorados por el Dr. Romeli Barbosa. A continuación, se muestra un resumen de los resultados obtenidos en dichos trabajos.

Tesis de maestría [4], Diseño y validación de una mili-celda de combustible PEM: en este trabajo, el diseño propuesto para la PEMFC obtuvo resultados prometedores ya que se alcanzó un desempeño de 32.31 mA cm^{-2} en un área

activa de 1.8 cm^2 , también se comprobó que la monocelda y el stack tienen estabilidad eléctrica la cual se comprobó mediante cronoamperometrías donde los prototipos demostraron que son capaces de mantener una producción continua de corriente. Este trabajo se utilizaron técnicas CFD, que pueden ser empleadas fácilmente como herramienta de diseño y de análisis para mili-PEMFC. Dichas técnicas permiten determinar condiciones óptimas operación, realizar modificaciones a diferentes parámetros o cambios a la geometría de la celda sin tener que recurrir a pruebas experimentales.

Tesis de licenciatura [3], Construcción y caracterización de un apilamiento de celdas de combustible para su uso en sistemas de recarga eléctrica portátil: En este trabajo, de los resultados experimentales del desempeño eléctrico se pueden mencionar tres puntos más relevantes: 1) la monocelda con convección forzada alcanza una potencia de 0.26 W a 0.32 V con una corriente total de 812 mA , 2) el apilamiento sin ventilación forzada alcanza una potencia de 0.29 W a 1.76 V , lo cual fue un resultado muy positivo, principalmente porque supera la prospectiva lineal de la monocelda sin ventilación forzada. El prototipo desarrollado en este trabajo puede ser empleado sin modificaciones para la carga de celulares de baja potencia $\sim 3 \text{ W}$.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

Una celda de combustible tipo PEM transforma la energía de un combustible directamente en electricidad. La energía interna (U), la cual es la cuantificación de la energía interna de un combustible o sustancia está asociada a los movimientos e interacciones de las partículas de un compuesto, a escala molecular. Como se verá en este capítulo, para una PEMFC, solo una porción de la energía interna contenida en el hidrógeno puede ser convertida en electricidad. De igual manera en este capítulo se describen los principios básicos que rigen el funcionamiento de una celda de combustible.

2.1 Energía libre de Gibbs

Para el estudio de las celdas de combustible, el potencial termodinámico que tiene más relevancia es la energía libre de Gibbs, el cual puede definirse como la energía disponible que posee un sistema para realizar trabajo externo, ignorando cualquier trabajo hecho como producto de un cambio en el volumen o en la presión del sistema [2].

La energía libre de Gibbs puede ser representado en términos de la variación de entropía, la temperatura y la variación de entalpia. La energía libre disponible es igual al cambio de la entalpia menos la cantidad $T\Delta S$ que representa la energía no disponible que resulta del cambio de entropía del sistema.

$$\Delta G_f = \Delta H - T\Delta S [J] \quad (2-2)$$

Donde ΔG_f es la variación de la energía libre de Gibbs es un parámetro que sirve para calcular el grado de espontaneidad de una reacción, ΔH es el cambio en la entalpia, ΔS el cambio en entropía y T la temperatura a la que sucede la reacción grados K.

Del mismo modo que la ecuación de entalpia representa la diferencia entre los calores de formación de los reactivos y productos en la combustión del H₂, ΔS representa la diferencia de entropía entre los productos y reactantes, por lo tanto

$$\Delta H = (H_f)_{H_2O} - (H_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(H_f)_{O_2} \quad (3-2)$$

$$\Delta S = (S_f)_{H_2O} - (S_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(S_f)_{O_2} \quad (2-4)$$

En la tabla 2.1 se presentan los valores de la entalpia y entropía de los productos y reactivos que intervienen en una PEMFC.

Tabla 2.5. Tabla resumen de las propiedades termodinámicas del agua, hidrógeno y oxígeno [19].

| Productos y reactivos | Hf (kJ/mol) | Sf (kJ/mol) |
|------------------------------------|-------------|-------------|
| Hidrógeno H₂ | 0.00 | 0.13066 |
| Oxígeno O₂ | 0.00 | 0.20517 |
| Agua líquida H₂O | -286.02 | 0.06996 |

De la ecuación (2-1) se deduce que la cantidad de energía empleada para obtener electricidad de un generador electroquímico de potencia está en función de $\Delta G_f = -237.34 \text{ kJ/mol}$.

2.2 Potencial en circuito abierto

En general el trabajo eléctrico se define como el producto de la carga por el potencial

$$W_{el} = qE \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (2-4)$$

En la reacción anódica de una CC, por cada molécula de hidrógeno pasan dos electrones por el circuito eléctrico externo. Sabiendo que un mol de electrones es 6.022×10^{23} electrones (número de Avogadro N) y que la carga de un electrón (q_{el}) es 1.602×10^{-19} C, por lo cual, para una celda tipo PEM, la cantidad de carga eléctrica transferida por mol de hidrógeno consumido viene determinada por la siguiente ecuación.

$$q = -2Nq_{el} \left[\frac{C}{mol} \right] \quad (2-5)$$

El producto entre el número de Avogadro y la carga eléctrica del electrón es conocido como constante de Faraday (F), que toma el valor de $F=96400$. Por lo tanto, el trabajo eléctrico quedaría representado de la siguiente manera

$$W_{el} = -2FE \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (2-6)$$

Si el sistema no presenta pérdidas, se dice que es un proceso reversible, lo cual supone que toda la energía libre de Gibbs debería de convertirse en energía eléctrica, así:

$$\Delta\bar{g}_f = -2FE \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (2-7)$$

Despejando el potencial de la ecuación anterior se obtiene

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} = \frac{237.04 \text{ KJ/mol}}{2(96400)} = 1.229 \text{ V} \quad (2-8)$$

Donde el signo “-” se anula con el signo “-” de la carga de “e-”.

2.3. Eficiencia

Para calcular la máxima eficiencia que puede obtenerse de una celda de combustible se compara la energía eléctrica producida con el máximo calor que liberarían los reactantes en un proceso de combustión. El máximo calor que producirían los reactantes se calcula usando la definición de poder calorífico. El poder calorífico se define como la cantidad calor obtenida de un proceso de combustión completa cuando la temperatura de los reactantes es la misma de los productos. El poder calorífico puede ser superior si el agua en los productos de combustión está en el estado líquido o inferior si está forma gaseosa. El poder calorífico inferior para la reacción global de una PEMFC es 241.83 kJ/mol y el superior es de 285.84 kJ/mol. La máxima eficiencia de la celda de combustible es calculada basada en el poder calorífico superior según la siguiente ecuación:

$$\eta_{Max} = \frac{\Delta\bar{g}_f}{\Delta\bar{h}_f} \quad (2-9)$$

Valores de la eficiencia se incluyen en la tabla 2.2 para diferentes temperaturas de operación de la CC.

Tabla 6. Variación en la energía libre de Gibbs para la reacción global de una PEMFC a diferentes temperaturas y valor del circuito abierto reversible [20].

| Fase del agua en los productos | Temperatura [°C] | $\Delta\bar{g}_f$ [kJ/mol] | E [V] | η_{Max} |
|--------------------------------|------------------|----------------------------|-------|--------------|
| Líquida | 25 | -237.2 | 1.23 | 0.83 |
| Líquida | 80 | -228.2 | 1.18 | 0.80 |
| Gas | 80 | -226.1 | 1.17 | 0.79 |
| Gas | 100 | -225.2 | 1.17 | 0.79 |
| Gas | 200 | -220.4 | 1.14 | 0.77 |
| Gas | 400 | -210.3 | 1.09 | 0.74 |
| Gas | 600 | -199.6 | 1.03 | 0.70 |
| Gas | 800 | -188.6 | 0.98 | 0.66 |
| Gas | 1000 | -177.4 | 0.92 | 0.62 |

2.4. Pérdidas de potencia en circuito cerrado

Cuando el circuito eléctrico está cerrado con una carga en ella, se espera que el potencial disminuya en función de la generación actual debido a pérdidas inevitables. En la figura 2.1 se muestran los diferentes tipos de pérdidas de voltaje en una celda de combustible causadas, principalmente, por los siguientes factores [21]:

- Cinética de las reacciones electroquímicas
- Resistencia eléctrica e iónica interna
- Dificultades para llevar los reactivos a los sitios de reacción
- Corrientes internas (extraviadas)
- Crossover de reactivos
- Pérdidas por activación

Se necesita una diferencia de voltaje de equilibrio para que las reacciones electroquímicas inicien. A las pérdidas debidas a este fenómeno son llamadas

perdidas por activación y están asociadas a la lenta cinética del electrodo. Cuanto mayor sea la densidad de corriente de intercambio menor son las pérdidas por activación. Estas pérdidas ocurren tanto en el ánodo como el cátodo, sin embargo, la reducción del oxígeno requiere sobrepotenciales mucho más altos, es decir, la reacción es más lenta que la oxidación del hidrógeno.

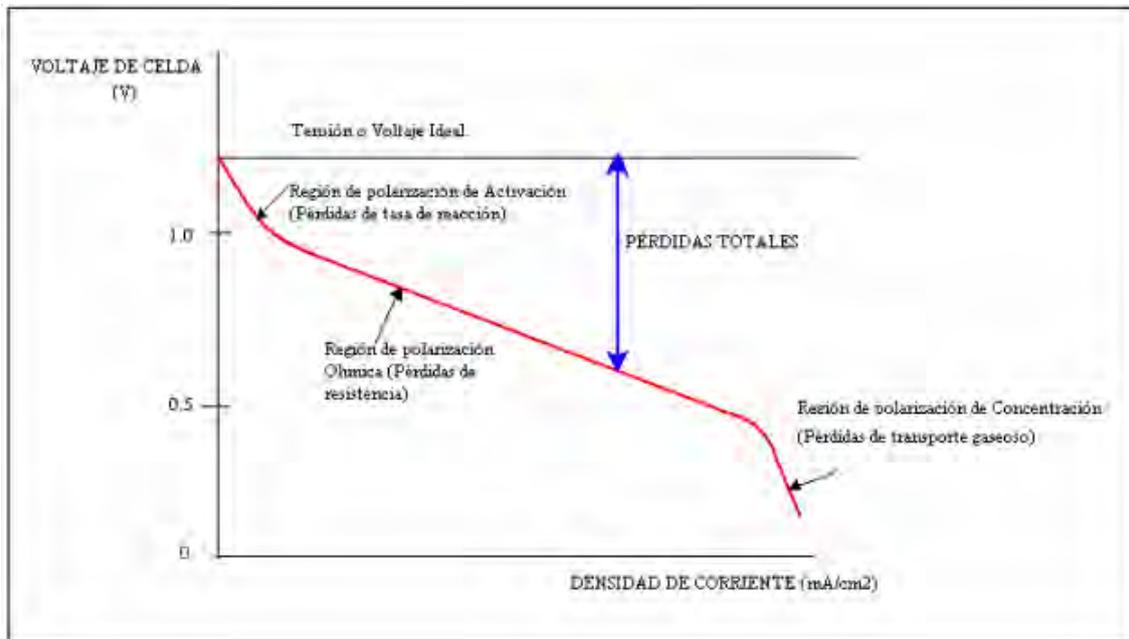


Figura 6. Regiones de polarización de una celda de combustible [19].

Perdidas por corrientes internas y Crossover de reactivos: Son debidas a que durante el proceso algunas pequeñas cantidades de hidrógeno se difundirán del ánodo al cátodo y algunos electrones también pueden fluir de manera directa a través de la membrana polimérica lo que causa que reacciones con el oxígeno sin generar corriente eléctrica. A pesar de que estas pérdidas puedan parecer pequeñas, cuando la PEMFC opera a densidades de corriente muy bajas, estas pérdidas pueden tener un efecto dramático sobre la potencia de la celda [16].

Perdidas 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 inter-conectores y cualquier otro componente por donde fluyen los electrones; así como por la resistencia iónica de la membrana electrolítica [2]. Esta pérdida varía linealmente con la densidad

de corriente. Esta pérdida se presenta en todas las celdas sin considerar su temperatura de operación.

Perdidas por concentración: Al igual que una PEMFC tiene que alimentarse continuamente de reactantes los productos resultantes de las reacciones químicas que ocurren en su interior tienen que eliminarse para evitar el colapso de todo el sistema. Este proceso de suministro de reactantes y eliminación de productos se conoce con el nombre de transporte de masa. Como tal, este proceso lleva asociadas unas pérdidas denominadas pérdidas por transporte de masa, aunque también son conocidas como pérdidas por concentración y ocurren cuando un reactivo se consume rápidamente en el electrodo.

2.5 Efectos de la presión, concentración y temperatura.

La temperatura de la celda de combustible tiene efecto sobre el contenido de agua de la membrana. El contenido de agua en la capa catalizadora tiene un efecto directo sobre el área electroquímicamente activa. Si el agua se evacua de los poros de la capa catalizadora, los protones no pueden llegar a los sitios activos para la reacción electroquímica con los gases reactivos y los electrones [22], a su vez, temperaturas de operación altas producen un aumento en la tasa de aumento de crossover del hidrógeno [23] y a la degradación de los componentes como los catalizadores [24,25].

Por otro lado, la presión de operación de la CC también juega un papel importante para su rendimiento ya que puede afectar el voltaje de circuito abierto (OCV), las presiones parciales de los gases reactivos, el cruce del hidrógeno, las densidades de corriente de intercambio y la transferencia de masa en las reacciones del electrodo [22]. En aspectos como el potencial y la densidad de potencia, se puede conseguir mejorar incrementando la presión operación, sin embargo, esto puede suponer un aumento en la permeación del gas (por ejemplo, cruce del hidrógeno u oxígeno), problemas en la gestión del agua [26], incremento en el costo, tamaño y peso y pérdida de energía parasita.

2.6 Técnicas de caracterización

Curva de polarización: Conocer el rendimiento de una CC 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 de corriente límite de la celda. Este comportamiento eléctrico es caracterizado por caídas de potencial que corresponden a las pérdidas de la celda.

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.

Espectroscopia de impedancia electroquímica: Es una técnica de corriente alterna que constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos, sobre todo de sistemas complejos donde diferentes fenómenos tienen diferentes constantes de tiempo [27]. Para desarrollar las medidas de la impedancia la técnica en el dominio de la frecuencia es el método más utilizado y consiste en utilizar una señal de perturbación rica en frecuencias y los datos de corriente y potencial medidos en el dominio del tiempo son pasados al dominio de la frecuencia.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 Descripción de los prototipos

En la figura 3.1 se presentan los 2 prototipos desarrollados en este trabajo los cuales están basados en el diseño utilizado por el Ing. Gudiño [3], pero con variaciones en el orden de ensamblaje de los componentes y un cambio en la utilización de materiales. Esto con el fin de solucionar problemas de fugas y *crossover* (cruce de combustible) que presentaba el prototipo anterior. La principal modificación realizada en el diseño fue la sustitución del material Gore Tex-GR® para la elaboración del canal de flujo por el elastómero SILASTIC®-J ya que es más sencilla su obtención y preparación además de que su deformación al someterlo a presión es menor en comparación con el Gore Tex-GR®.

Los prototipos utilizados presentan la sustitución de las convencionales placas bipolares (BP) de grafito por una capa de polímero (Mylar) que brinda soporte mecánico y funge como separador de gases, una malla de titanio (Ti) (prototipo 1) y acero inoxidable (prototipo 2) que permite la conexión eléctrica en serie entre celdas. El uso del Mylar es prometedor en las mili-PMFC debido a su baja densidad, alta conductividad térmica y fácil manejo, aparte de que hace más ligera a la celda [4]. Por otro lado, se considera un canal de flujo en forma recta en el cual pasara el hidrógeno, ya que el electrodo es de forma rectangular y alargada, un solo canal permite que el hidrógeno se transporte de mejor manera a lo largo de la celda. El tamaño del electrodo considerado en el diseño es pequeño, lo que implica que la densidad de potencia no dependió únicamente del área. La densidad de potencia final se obtiene a través del apilamiento en serie de varias CC, acumulando potencial eléctrico.

Las diferencias entre ambos prototipos son principalmente, que un diseño no cuenta con el GDL en la parte del cátodo, es decir, las mallas se encuentran colocadas directamente sobre la capa catalítica, el uso de un material distinto para las mallas y el tamaño en la apertura del cátodo.

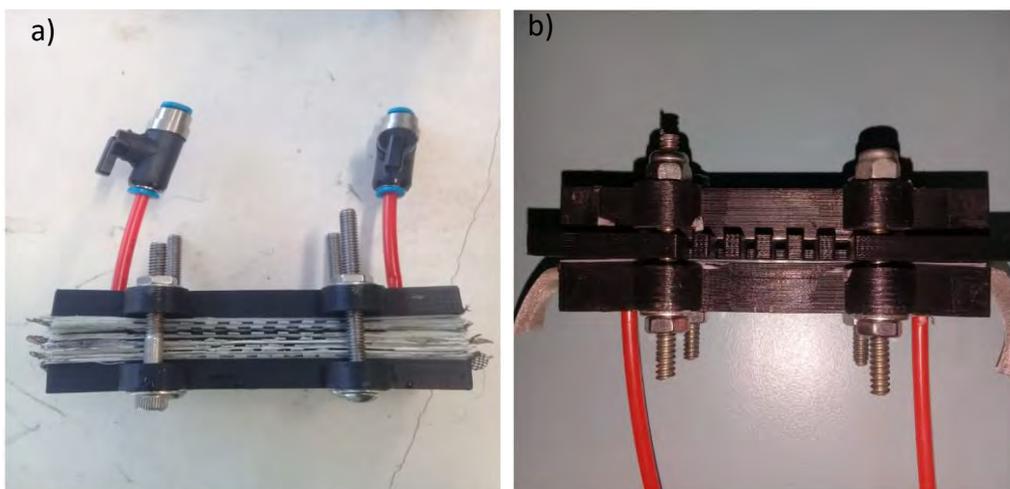


Figura 7. Stack de 7 celdas, prototipo 1. b) Monocelda, prototipo 2.

3.2 Materiales utilizados

Ya que la finalidad de los prototipos es su aplicación en sistemas portátiles, la selección de los materiales se realizó con el fin de obtener una celda ligera y de dimensiones milimétricas. Como membrana de intercambio protónico se utilizó la NR212 de la marca Dupont de 0.05 mm de espesor. La capa catalítica utilizada fue de 100% de platino Black fabricada por condiciones establecidas en el CNR-ITAE. Se utilizó una capa de polímero (Mylar) de 0.19 mm de grosor para la separación de los gases y brindarle soporte mecánico para la conexión bipolar. Mallas de aleación de titanio con platino de 0.27 mm de espesor fueron empleadas para los colectores de corriente. Para el canal de flujo se utilizaron dos tipos de materiales, el primero de ellos fue GORE-TEX GR® y el segundo el elastómero SILASTIC® J. Como capas difusoras se utilizaron de igual manera dos materiales distintos, para las primeras cuatro celdas se utilizó Ce-Tech W1S1005 de 0.41mm de espesor y para las siguientes 3 celdas Toray TGPH de 1.2 mm de espesor. Para los sellos se emplearon distintos materiales, en el caso del ánodo un sello periférico de (Mylar) y en el cátodo GORE-TEX GR® y el elastómero SILASTIC® J. Para mejorar el desempeño del flujo de aire en la parte del cátodo se utilizó una placa de (Mylar) de 0.19 mm de espesor con diseño de canales. En la tabla 3.1 se presenta un resumen de todos los componentes que fueron utilizados en la elaboración de las CC, así como una breve descripción de sus funciones.

Tabla 7. Materiales usados en la elaboración de las CC.

| Material | Componente | Características | Función | Celdas en las que se utilizo |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|---|------------------------------|
| NR212 con capa catalítica | CCM (Membrana con capa catalítica) | Capa catalítica con 100% Pt Black, espesor de la membrana 0.05mm. Área efectiva de 104x20mm. | Trasporte de protones del ánodo al cátodo. Separación del combustible y el oxidante | 1-7 |
| Tereftalato de polietileno | Mylar BP | Espesor:0.19mm Diseño BP: 104x20mm | Soporte mecánico de la celda. Separación entre celdas. | 1-7 |
| GORE-TEX GR®. | Canal de flujo | Espesor:0.5mm 104x20mm | Canal de flujo para el hidrógeno. | 1-4 |
| Elastómero SILASTIC® J | Canal de flujo | Espesor:0.19mm 104x20mm | Canal de flujo para el hidrógeno. | 5-7 |
| Ce-Tech W1S1005 | GLD-Á | Capa difusora de gases, micro porosa de 0.41mm de espesor con capa catalítica 76x14mm. | Difusión de los gases. | 1-4 |
| | GLD-K | Capa difusora de gases, micro porosa de 0.41mm de espesor con capa catalítica 62x20mm. | Conductividad eléctrica. | |
| Toray TGPH | GLD-Á | Espesor: 1.2 mm 76x14 mm | Mejoramiento en la difusión del reactante | 5-7 |
| | GLD-K | Espesor:1.2 mm 62x20 mm | | |
| Tereftalato de polietileno | Sello periférico Ánodo | Espesor de 0.19 mm | Impide fugas en el ánodo. Soporte mecánico a la celda. Parte de BP. | 1-7 |
| GORE-TEX GR®. | Sellos K | Espesor de 0.5 mm. | Se comprime Impide fugas de gases. | 1-4 |
| Elastómero SILASTIC® J | Sellos K | Espesor:0.19mm | Su deformación es menor al aplicar presión. Impide fuga de gases | 5-7 |
| Malla Ti | Malla de Ti | Dimensiones para ánodo y cátodo: 106x16m | Conexión bipolar entre celdas Colector de corriente en la celda. | 1-7 |

3.3 Manufactura de los componentes

En este apartado se presenta la metodología seguida para la manufactura de cada uno de los componentes de las distintas CC. Cabe mencionar que se emplearon diversas técnicas para su elaboración y se siguió un proceso que puede ser denominado como “artesanal” debido a que gran parte del proceso fue realizado a mano. En primera instancia los componentes fueron diseñados en AutoCAD para posteriormente ser modelados en SolidWorks.

3.3.1 Membrana de intercambio protónico

Para el desarrollo de los distintos prototipos, la membrana utilizada fue adquirida al CNR-ITAE y como se mencionó anteriormente se utilizó la membrana NR212 de la marca Dupont de 0.05 mm de espesor. Las especificaciones de su manufactura son las siguientes [28]: la mezcla de tinta consiste en catalizador de platino oscuro (100%), solución de agua de carbonato de amonio y solución de 5% de Nafion®, la cual se mezcló durante 30 min utilizando un agitador Branson 2200. Después se atomizó la mezcla sobre la membrana. Para secar la membrana con las capas de platino oscuro, se colocó en un horno a 70° por 60 minutos. El proceso de atomización y calentamiento para la otra cara de la membrana.

3.3.2 Electroodos

Preparación de tinta catalítica

La tinta catalítica se preparó según el artículo “Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes” [29]. Se consideró una carga de 0.5 mg cm⁻² de Pt, con base en una tinta catalítica, conteniendo como solvente Nafion® en solución y el catalizador en dispersión.

Para depositar 0.5 mg de Pt en la capa catalítica, se preparó una tinta con un 20% en peso de Nafion® líquido. El depósito de la tinta se realizó sobre las GDL del ánodo y cátodo de 10.64 cm² y 12.4 cm² respectivamente. Dado que las GDL son de diferentes tamaños, las cantidades de los elementos para la preparación de la tinta variaron. Para el ánodo se pesó 26.6 mg de Pt/C vulcan XC-72 al 20%, se le agregó 114.41 µL de Nafion® 117 Aldrich al 5%, se agregó como solvente 2-propanol en una proporción 1:1 con el Nafion® y se agitó en un baño ultrasónico por 20 min. Para el cátodo las cantidades correspondientes

fueron: 31 mg de Pt/C vulcan XC-72 al 20%, 133.33 μL de Nafion® 117 Aldrich al 5% y solvente 2-propanol en una proporción 1:1 con el Nafion®. En la figura 3.2 se observa un ejemplo de la tinta catalítica realizada.



Figura 8. Tinta catalítica después de agitación ultrasónica.

Deposito por serigrafía

La malla de serigrafía (también denominada shablon) utilizada es una malla comercial de 90 hilos de 30x 40 cm.

Primeramente, se colocó la GDL en la abertura de la malla, se depositó suficiente tinta catalítica en el lado opuesto de la malla, para distribuir la tinta y cubrir de manera uniforme la abertura de la malla se utilizó una herramienta de serigrafía llamada manigueta de material flexible de 15 cm de largo, la distribución de la tinta se realizó con movimientos de vaivén. Posteriormente se retiró el substrato de la malla y se dispuso a colocar la GDL en un horno previamente calentado durante 30 min. A la salida del horno se pesó y determino la carga de platino contenida en la GDL. Cuando el peso del catalizador y el Nafion® no alcanzo el valor deseado (31.92 mg para el ánodo y 37.20 mg para el cátodo), se repitió nuevamente el procedimiento hasta alcanzar el peso establecido. La figura 3.3 presenta el shablon y la manigueta utilizados para el deposito por serigrafia.



Figura 9. Manigueta y shablon utilizados para serigrafía.

3.3.3 Sellos

Ánodo

El tereftalato de polietileno o mejor conocido como Mylar fue el material elegido para la manufactura del sello periférico del ánodo este material cuenta con 0.19 mm de espesor, brinda soporte mecánico a la celda, es ligero, permeabilidad a los gases reactantes y reciclable. En la figura 3.4 se observa el sello del ánodo manufacturado.



Figura 10. Sello ánodo

Cátodo

Primeramente, se utilizó el GORE-TEX® PTFE en las celdas 1-4 debido a que este material presenta alta resistencia química y mecánica y a su vez presenta una alta adaptabilidad en la superficie del sellado. Posteriormente se utilizaron sellos elaborados con el elastómero SILASTIC® J que está conformado por una base y un agente curador para el secado y endurecimiento.

Este material excelente propiedades tales como dureza, concentración, estabilidad dimensional y su alta resistencia mecánica y térmica. En figura 3.5 muestra los sellos utilizados en el lado del cátodo.

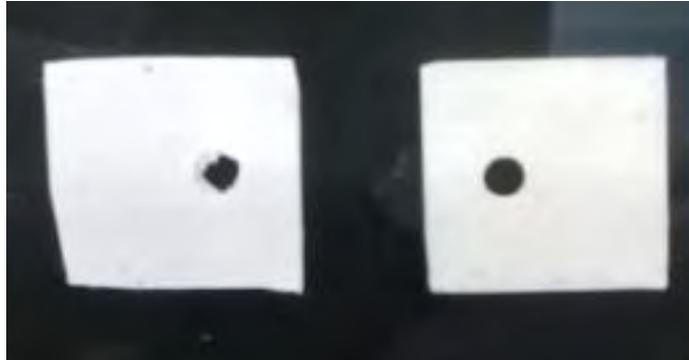


Figura 11. Sello cátodo.

3.3.4 Canal de flujo

El diseño apropiado del canal de flujo de una PEMFC permitirá potenciar las velocidades del transporte de reactivo en el propio canal, así como la GDL antes de alcanzar la capa catalítica donde tendrá lugar la reacción. Una distribución homogénea del gas proporcionará una densidad de corriente homogénea en toda el área reactiva y en consecuencia una distribución uniforme de la temperatura, que ocasionará menos tensiones mecánicas en la MEA, prolongando la vida útil de la PEMFC [30].

En primera instancia se utilizó el GORE-TEX® PTFE para la manufactura de los canales de flujo de las primeras 4 celdas. El diseño elegido para el canal de flujo fue en forma recta para que el combustible se transporte de mejor manera a lo largo de la celda. Para las siguientes 3 celdas se utilizó el elastómero SILASTIC® J con la intención de solucionar problemas de fugas ya que el GORE-TEX® PTFE se deforma de manera considerable al aplicar presión al stack, a su vez se disminuyó el espesor del canal de flujo de 0.5mm a 0.19 mm lo que permite que la celda en general sea más delgada, punto importante para aplicaciones portátiles. La figura 3.6 presenta uno de los canales de flujos manufacturados



Figura 12. Canal de flujo

3.4 Ensamblaje de la celda de combustible

Para el ensamblado de la mili-PEMFC se utilizó la pieza construida por el Ing. Gudiño en [3]. Esta mesa está conformada por dos postes metálicos en su interior que sirven como guía para un ensamblado más sencillo. La mesa es una pieza rectangular hecha de material PC-ABS. El objetivo principal de la mesa es facilitar el acomodo de los componentes. En la figura 3.7 se presenta el diseño en SolidWorks y la mesa ya manufacturada.

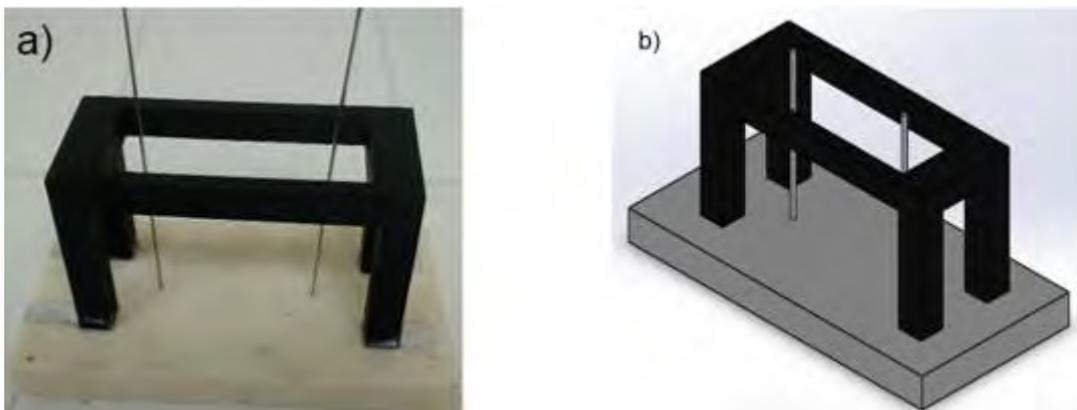


Figura 13. a) Mesa de ensamble manufacturada, b) Diseño en SolidWorks® 2018 [3].

Ha quedado reflejado que las CC funcionan por debajo de un 1 V a una eficiencia aproximada del 60% y una corriente cuya intensidad depende de diversos factores como el tamaño de los electrodos y la densidad de la corriente, que a su vez depende de la calidad del catalizador utilizado. Debido a que gran parte de las aplicaciones requieren de mayores voltajes, el voltaje requerido se obtiene mediante la conexión en serie de las celdas y formando un apilamiento denominado Fuel Cell Stack. La manera empleada para la conexión en serie en este trabajo consistió en conectar el borde de cada ánodo al cátodo de otra celda. Este sistema supone un problema para el suministro de gas de los electrodos [31]. Estos deben de ser buenos conductores para que los electrones fluyan a

través de la cara del electrodo hasta los colectores de corriente. Las celdas con las placas finales fueron ensambladas con la presión suministrada por tornillos buscando la máxima presión para un óptimo contacto entre las distintas partes de la celda y tratando de evitar fugas. El torque aplicado al stack fue de 5 lb·in.

3.5 Sistema de ventilación de la celda

Para la evaluación dinámica de las CC se realizaron pruebas con convección natural y convección forzada. En la figura 3.8 se observa el diseño en CAD del modelo de una carcasa (case) desarrollado en el software SolidWorks 2018 para la aplicación de convección forzada. El case se manufacturó con ayuda de la impresora 3D con la que cuenta el taller de la División de Ciencias e Ingenierías de la universidad.

Los aspectos más importantes que se tomaron en cuenta en el diseño son los siguientes.

- El modelo contemplo el aumento en el número de celdas del stack
- Fue de un tamaño suficiente para contener un pequeño ventilador.
- Se procuró que el modelo sea desmontable.

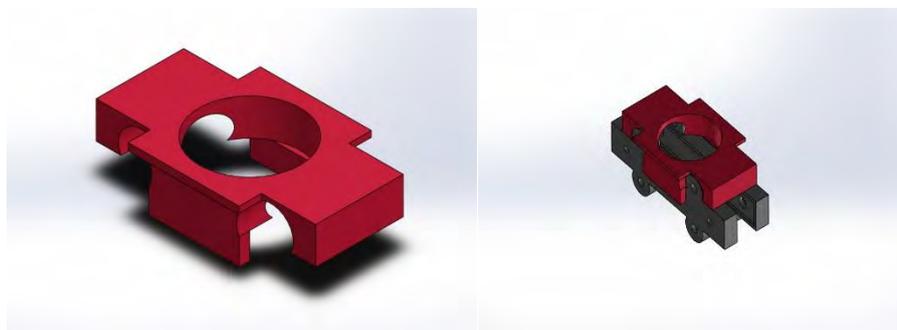


Figura 14. Case para el sistema de ventilación de la celda en SolidWorks® 2018.

3.6 Descripción del protocolo de pruebas

Con lo que se refiere al protocolo de pruebas utilizado para este trabajo se siguió lo descrito por Barbosa en [2] y modificado por Pacheco en [4]. La finalidad del protocolo de pruebas es la de tener pruebas reproducibles y comprobables. Las bases generales del protocolo son las siguientes:

- Prueba de fugas

- Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana (Cuando la MEA es nueva o no se ha usado en mucho tiempo)
- Evaluación en el tiempo: Medición de estabilidad, degradación, o desempeño de la celda a diferentes condiciones con respecto al tiempo.
- Caracterización.

3.6.1 Prueba de fugas

Después del ensamble de la celda es imprescindible hacer pruebas del sellado de la celda y de su buen desempeño. El sellado debe de asegurar que los gases no se mezclen entre sí y sobre todo de no tener pérdidas de combustible hacia el exterior. La prueba de fugas consistió en hacer pasar un flujo de nitrógeno (gas inerte) a través del canal de flujo de la celda, además de sumergir la celda en agua desionizada, si se observan burbujas de aire saliendo de la celda (ánodo), esta tiene fugas lo que supone un mal funcionamiento de los sellos y del desempeño de la celda, de lo contrario la celda se encuentra completamente sellada.

3.6.2 Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana

Para la activación de la MEA en las celdas de combustible se lleva a cabo un proceso en el que se requiere adquirir la humedad necesaria para la conductibilidad iónica y eliminar los posibles óxidos que pudieron formarse sobre los catalizadores debido a que la MEA se encuentra susceptible a contaminantes del medio ambiente, o debido a que no se utilizó por un tiempo o es nueva. De esta manera se logra aumentar el área electroquímica activa y mejorar el desempeño de la MEA.

Se utilizaron dos métodos para la activación de la celda, el primero consistió en una cronoamperometría manteniendo fijo el potencial a aproximadamente 0.2 V por celda durante 1 hora. El segundo método consistió en un recorrido del potencial de la celda, empezando a potencial de circuito abierto y llegando hasta aproximadamente 0.2 V manteniendo dicho potencial por 60 segundos repitiendo el ciclo 20 veces. Después se realiza una curva de polarización y una cronoamperometría a 0.4 V, posteriormente se inunda la celda

con agua desionizada y se deja reposando a condiciones ambientales. La caracterización se realiza al día siguiente [2,32].

3.6.3 Evaluación en el tiempo

Se puede decir que no son muchos los trabajos que muestran interés en el comportamiento dinámico de la celda, en el cual la demanda de corriente ocasionada por una carga externa presenta una perturbación y se produce una transición entre dos niveles de corriente en algún instante corto de tiempo. Estos resultados se presentan graficando el voltaje de la celda con respecto al tiempo. Para realizar este modelado se utilizarán las *técnicas de estado transitorio*.

Como se mencionó anteriormente en estas técnicas el sistema es perturbado de sus condiciones de equilibrio o estado estacionario, para obtener información acerca de su relación en el dominio del tiempo hasta alcanzar nuevas condiciones de estado estacionario. Ejemplo de estas técnicas son cronoamperometrías, cronocoulometría, cronopotenciometría, interrupción de corriente y espectroscopia de impedancia electroquímica. En este trabajo se realizaron las siguientes técnicas de estado transitorio:

- Cronoamperometría
- Espectroscopia de impedancia electroquímica

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la fase experimental. Se realiza un análisis de las pruebas electroquímicas efectuadas tanto en el laboratorio de la Universidad de Quintana Roo (UQROO) como el de los laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY). Los resultados obtenidos en este trabajo son comparados con las tesis realizadas previamente.

4.1 Pruebas en monoceldas

La caracterización en estado estático y la evaluación dinámica en operación real, emulada por curvas de cronoamperometría, de las monoceldas y los stacks, fue realizada en los laboratorios de la UQROO con ayuda del equipo *BK PRECISION Programmable DC electronic Load*, y en el CICY con la estación de pruebas. Se sometió las celdas a un flujo convectivo de aire proporcionado por un ventilador (sin carcasa) a una potencia de 96 mW y a un flujo controlado por un regulador de gases de la marca AGA. Cabe mencionar que las curvas de polarización fueron realizadas a una temperatura ambiente de 25°C.

4.1.2 Prototipo 1

El orden del apilamiento que se siguió para las tres monoceldas fue el siguiente: a) sellos cuadrados de elastómero SILASTIC® J, b) canal de flujo (oxígeno) Mylar, c) sellos cuadrados de elastómero SILASTIC® J, d) malla cátodo, e) GDL-K, f) MEA, g) sello periférico Parafilm, h) GDL-A, i) malla ánodo, j) canal de flujo (hidrógeno) de elastómero SILASTIC® J, k) Mylar rectangular. La figura 4.1 muestra la comparación entre la respuesta eléctrica de las 3 monoceldas.

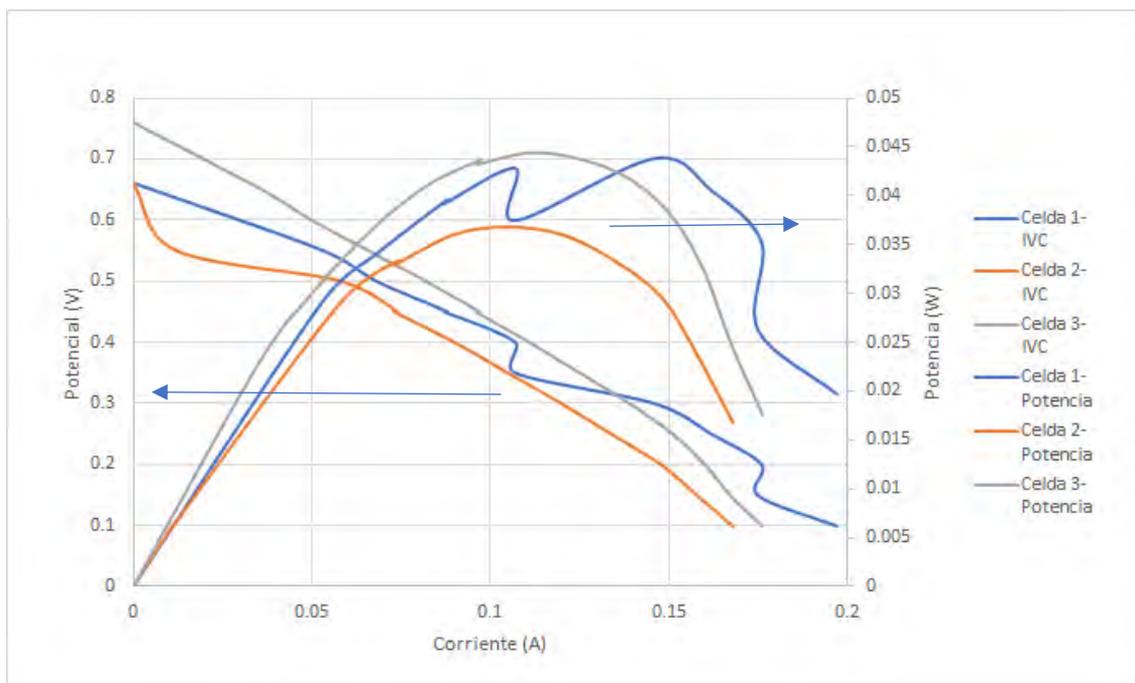


Figura 15. Curvas IVC y de potencia de las monoceldas.

En la figura 4.1 se aprecia que a pesar de que se siguió el mismo orden de apilamiento de componentes, la respuesta eléctrica no es la misma, esto es debido a que existen variaciones en la envolvente que son difíciles de controlar como la temperatura y la humedad relativa. Por otro lado, otro factor importante que afecta las respuestas en las curvas de polarización es la precisión con la que se realiza el ensamble de la celda, ya que, al tratarse de un ensamble hecho completamente a mano, siempre existirán variaciones y errores humanos en el mismo.

De manera general en las gráficas se observa las pérdidas por irreversibilidades relacionadas con la caída de tensión, proporcionalmente al aumento de la intensidad de corriente. Las primeras pérdidas son debidas a la lentitud con la que se producen las reacciones en la superficie del electrodo, por las cuales parte de las tensiones producida se pierde en iniciar estas reacciones, lo que se puede adjudicar a la lenta cinética en la reducción del oxígeno en el cátodo. El siguiente tipo de pérdidas causado por la resistencia eléctrica del electrolito al paso de iones y del electrodo al paso de los electrones. Dichas pérdidas aumentan linealmente con el aumento de la intensidad de corriente. Por último, se observan las pérdidas generadas por una alimentación deficiente, en

la cual los fluidos que reaccionan no se difunden constante y homogéneamente por toda la superficie de la celda.

El punto de máxima potencia para la celda 1 es de 43 mW, de la celda 2 de 36 mW y de la celda 3 de 44 mW. A pesar de que los puntos de máxima potencia son muy similares entre la celda 1 y 3, la celda con mejor funcionamiento es la celda tres ya que trabaja a corrientes menores para estar en el punto máximo de la curva de potencia (0.111 A).

Las pruebas en operación real fueron emuladas en las monoceldas mediante cronoamperometrías en las que el potencial aplicado fue establecido a 0.2 V para posteriormente medir su respuesta en corriente. En la figura 4.2 se muestra los resultados obtenidos. La emulación en operación real consistió en aplicar una perturbación a la celda mediante la inserción o supresión de una carga externa (entre terminales). Se cambió la convección del aire que se le suministra a la celda para pasar de una convección forzada (ventilador a 0.42 W) a convección natural (ventilador apagado). Esto produjo un escalón en la corriente de salida en el dominio del tiempo.

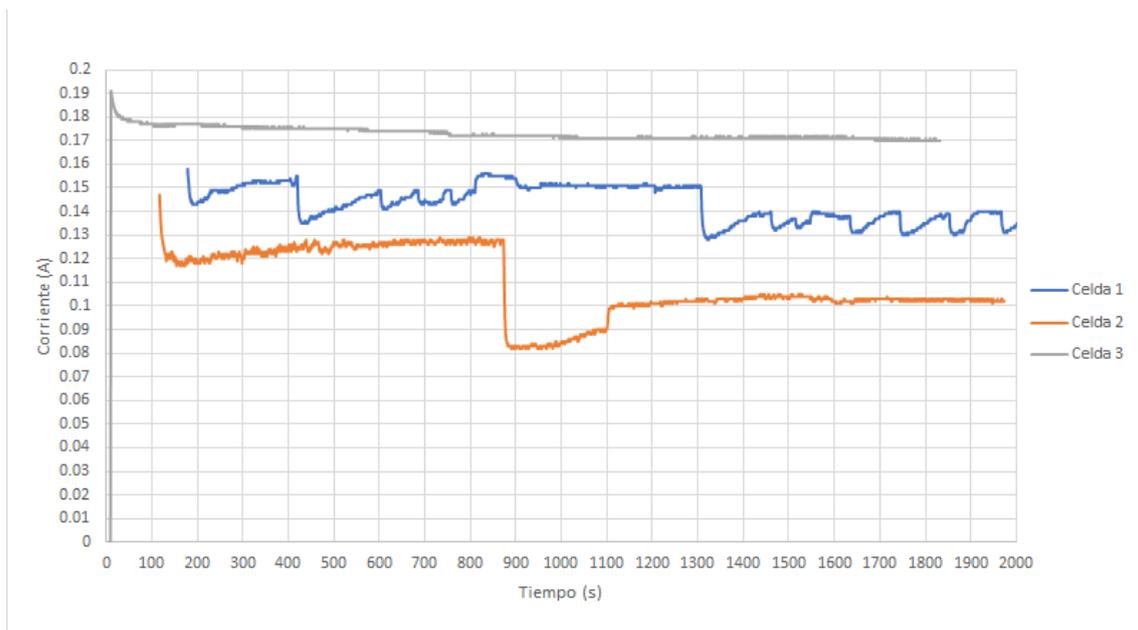


Figura 16. Cronoamperometrías de monoceldas.

Debido a que la manipulación de la potencia del ventilador debió de hacerse de forma manual, la perturbación no se aplicó en el mismo instante de

tiempo para las tres celdas. En la tabla 4.1 se presentan los tiempos en los que fue aplicado la perturbación para cada celda.

Tabla 8. Tiempos de aplicación de la perturbación.

| Celda | Tiempo |
|--------------|---------------|
| 1 | 874 s |
| 2 | 1300 s |
| 3 | 765 s |

Se observa que la respuesta eléctrica contiene variaciones, más significativas en la celda 1 y menos significativas en la celda 3, lo cual tiene correlación con las curvas de polarización de la figura 4.1. Después de ser aplicada la perturbación, existe un decaimiento en la corriente. La celda 2 presenta una disminución mayor en la corriente (0.039 A) con respecto a las demás. Las celdas 2 y 3 presentan mayor estabilidad y requieren de un intervalo de tiempo para alcanzar un nivel o magnitud estable después de la perturbación. De acuerdo con lo mostrado por Escobedo en [33], esto es debido a que los fenómenos que ocurren en una interfase electrodo-electrolito (resistencia a la transferencia de carga, capacitancia de doble capa, sobrepotencial de activación, etc.) contienen elementos resistivos y capacitivos, los cuales contribuyen al retardo de la señal de respuesta. La inestabilidad que se aprecia en la celda 1 puede ser atribuida a problemas con el transporte de masa que resulta del manejo inconstante de agua en la celda, por lo que la estabilidad presentada después de un determinado tiempo es debido a que la celda alcanzo condiciones de manejo de agua transitorios, lo cual se puede atribuir al ventilador.

4.1.2 Prototipo 2

El orden del apilamiento que se siguió para la monocelda del prototipo 2 fue el siguiente: a) sellos cuadrados de elastómero SILASTIC® J, b) canal de flujo (oxígeno) PC-ABS, c) sellos cuadrados de elastómero SILASTIC® J, d) malla cátodo, e) MEA, f) sello periférico Parafilm, g) GDL-A, h) malla ánodo, h) canal de flujo (hidrógeno) de elastómero SILASTIC® J, i) Mylar rectangular. Las pruebas realizadas consistieron en curvas de polarización, en la figura 4.3 se

observan los resultados obtenidos al someter a la celda a convección natural y forzada (figura 4.3) y en la figura 4.4 se muestran los resultados con cambio en la temperatura del suministro de convección forzada.

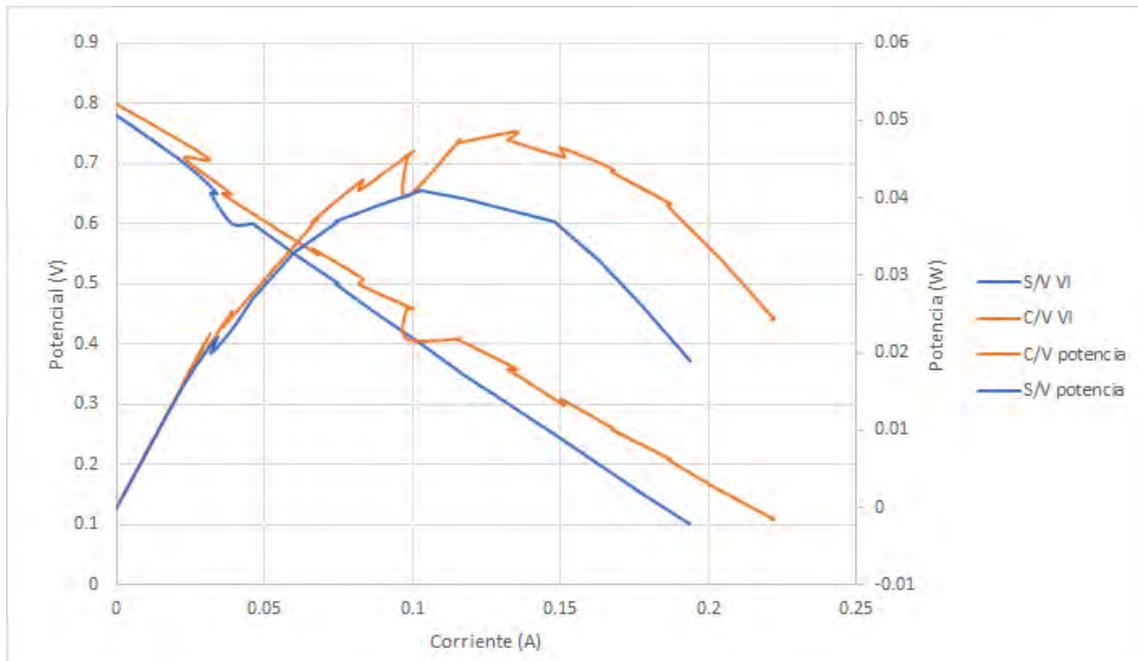


Figura 17. Curvas IVC con cambio en la convección, prototipo 2.

De la figura 4.3 se aprecia que existe una mejora en el rendimiento de la celda al aplicar convección forzada, sin embargo, el cambio no es tan significativo como el que se hubiera esperado, esto se debe al grosor de los canales de flujo por los que tiene que pasar el oxígeno que son lo suficientemente gruesos para que no existan cambios significativos al usar la convección natural.

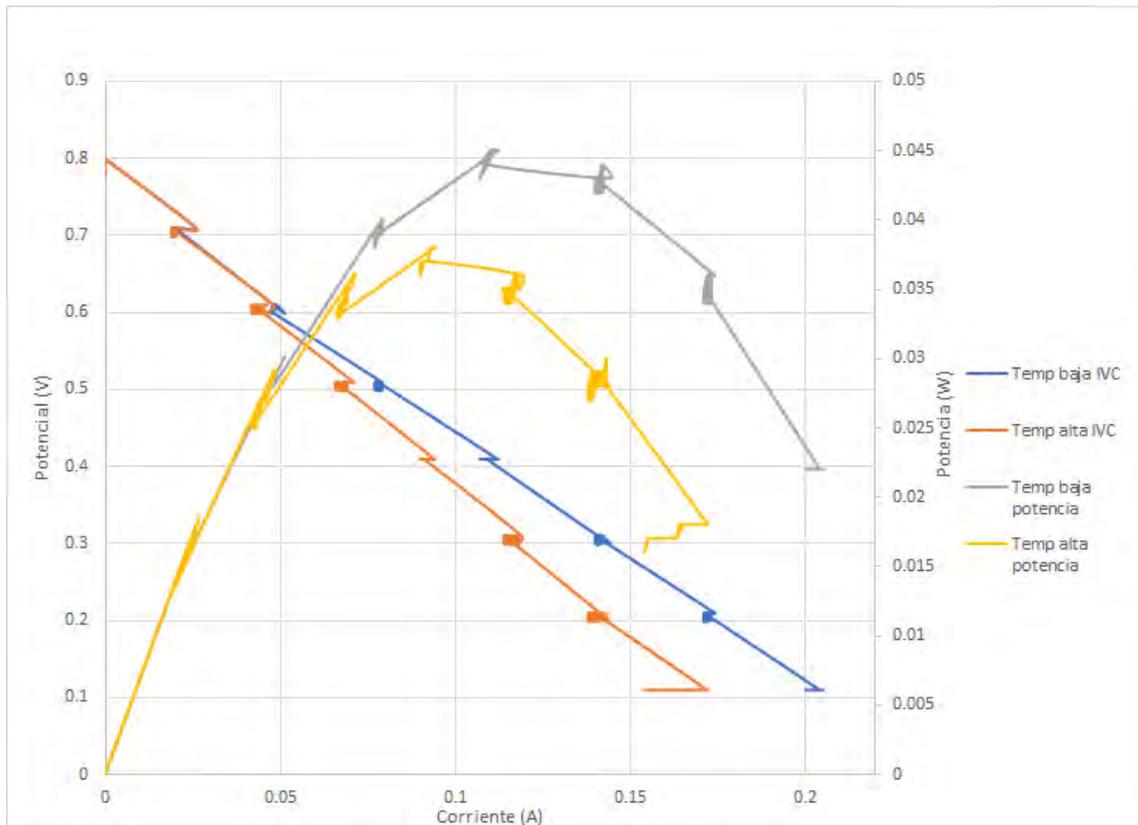


Figura 18. Curvas IVC con cambio en la temperatura del suministro de aire, prototipo 2.

En la figura 4.4 se observa que la celda funciona mejor cuando no existe un aumento en la temperatura del flujo convectivo del aire, ya que la temperatura es un factor que afecta la hidratación de la membrana.

4.2 Pruebas en stack de 3 celdas

Se ensambló un stack con las 3 celdas manufacturadas con la configuración del prototipo 1. La caracterización del stack consistió en realizar curvas de polarización y la emulación en operación real con cronoamperometrías, sometiendo el stack a convección forzada con ayuda de un ventilador colocado a un costado de la celda (sin carcasa) y a una potencia de 42 mW. La figura 4.5 muestra la curva de polarización.

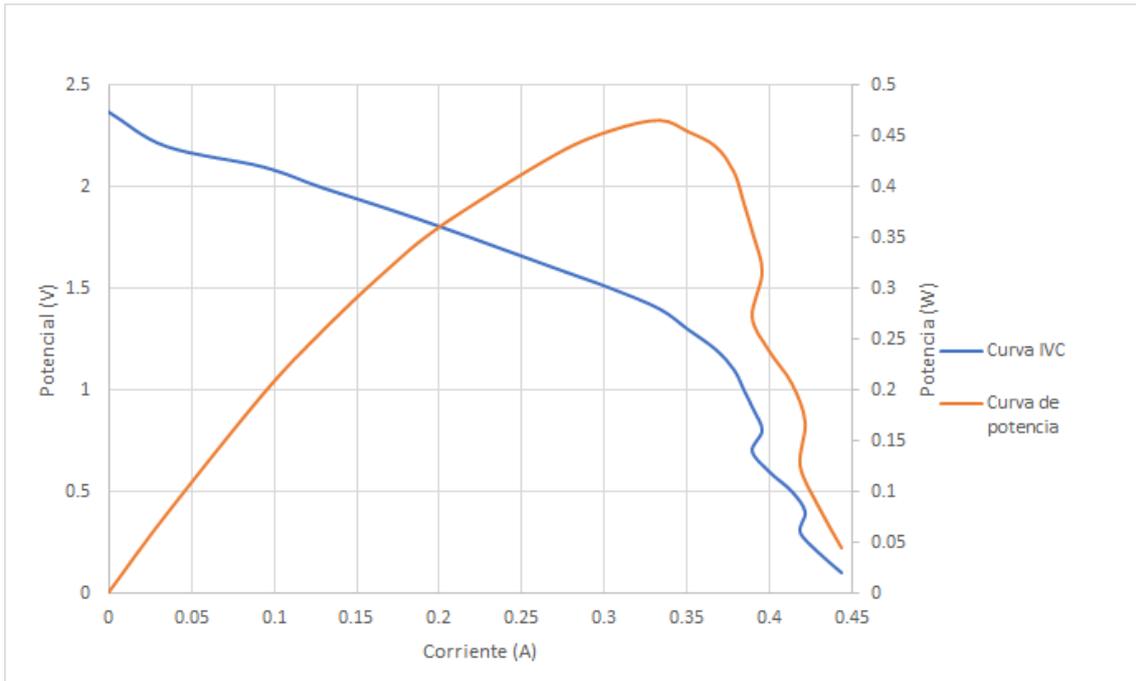


Figura 19. Curvas IVC y de potencia del stack de 3 celdas

En la figura 4.5 se observa que el potencial a circuito abierto de la celda es de 2.37 V mientras que la corriente a corto circuito es de 440 mA, el punto de máxima potencia de la celda es de 470 mW a 1.4 V y 330 mA. Nuevamente se observa inestabilidad en la parte final de la curva de polarización debido a los problemas difusivos en la parte del cátodo. La figura 4.6 muestra el desempeño de la corriente drenada al stack en operación real (carga fija, sin balance de planta).

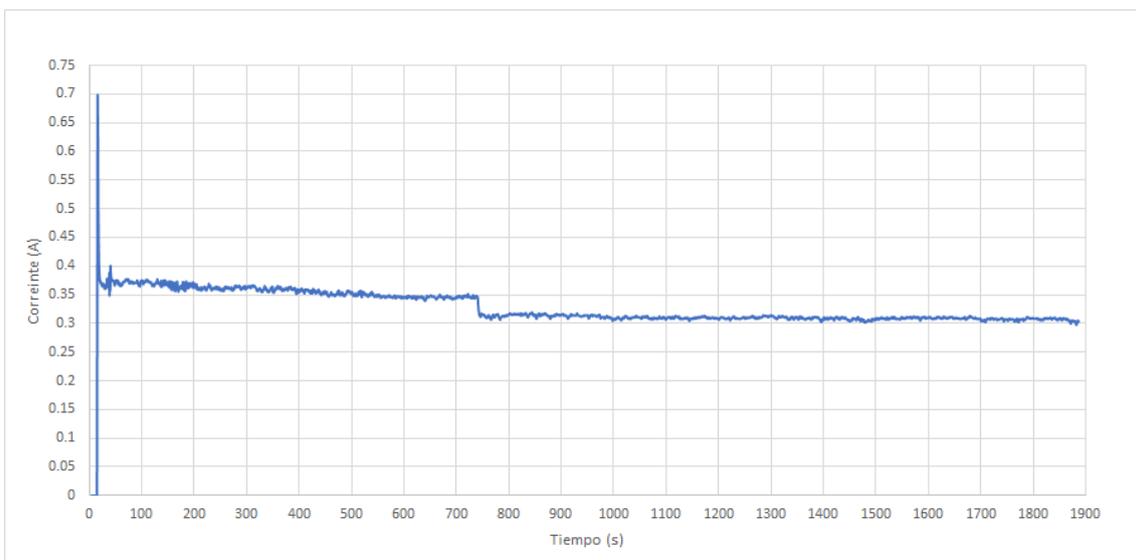


Figura 20. Cronoamperometría del stack de 3 celdas con cambio en la convección.

La cronoamperometría fue realizada durante 30 minutos, el cambio en la convección fue hecho a los 12 minutos pasando de convección forzada a convección natural. Al igual que en el caso de las monoceldas, la respuesta eléctrica del stack presenta estabilidad, sin embargo, se puede apreciar que durante el periodo de convección forzada la corriente disminuye de manera más rápida en comparación al periodo de funcionamiento con convección natural. De lo anterior se puede decir que el ventilador ayuda a tener una generación mayor de corriente, pero la celda se deshidrata de manera más rápida lo que ocasiona la caída de la corriente.

4.3 Pruebas en stack 7 celdas

Se continuo con en el ensamblaje de un stack de 7 celdas en las que se incluye las 4 celdas manufacturadas en el trabajo del Ing. Gudiño [3] y las 3 nuevas celdas. Se diseñó una carcasa que se adaptó al stack y en el que se colocó el ventilador tratando de que se aproveche al máximo el flujo de aire que este proporciona. Las pruebas que se realizaron consistieron en curvas de polarización y cronoamperometrías a convección forzada y convección natural a diferentes flujos de hidrógeno.

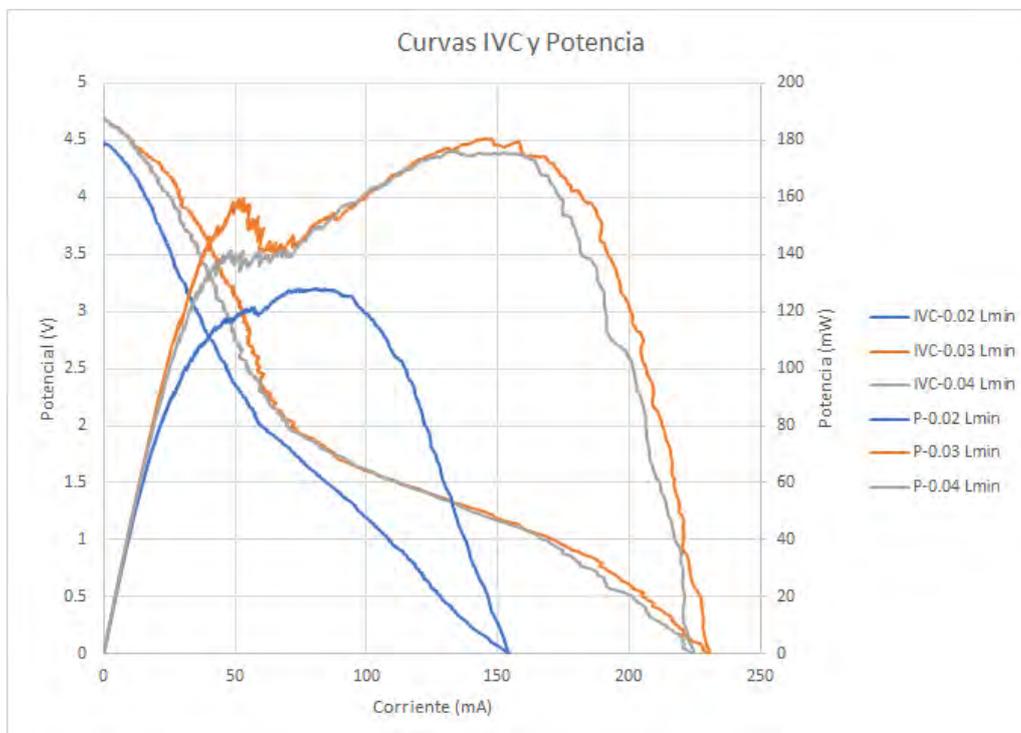


Figura 21. Curvas IVC y de potencia del stack de 7 celdas con convección natural.

De la figura 4.7, la celda presenta mayor inestabilidad debido a que el oxígeno lo recibe por convección natural, ocasionando problemas de difusión. Por otro lado, se observa que el stack tiene mayores pérdidas óhmicas en comparación con las pruebas realizadas a convección forzada, este problema puede ser atribuido a la conductividad iónica del electrolito debido al mal manejo del agua producida por las celdas, Los mejores resultados se obtuvieron con un flujo de hidrógeno de 0.03 L min^{-1} con una máxima potencia de 180 mW a una corriente de 144 mA y potencial de 1.2 V.

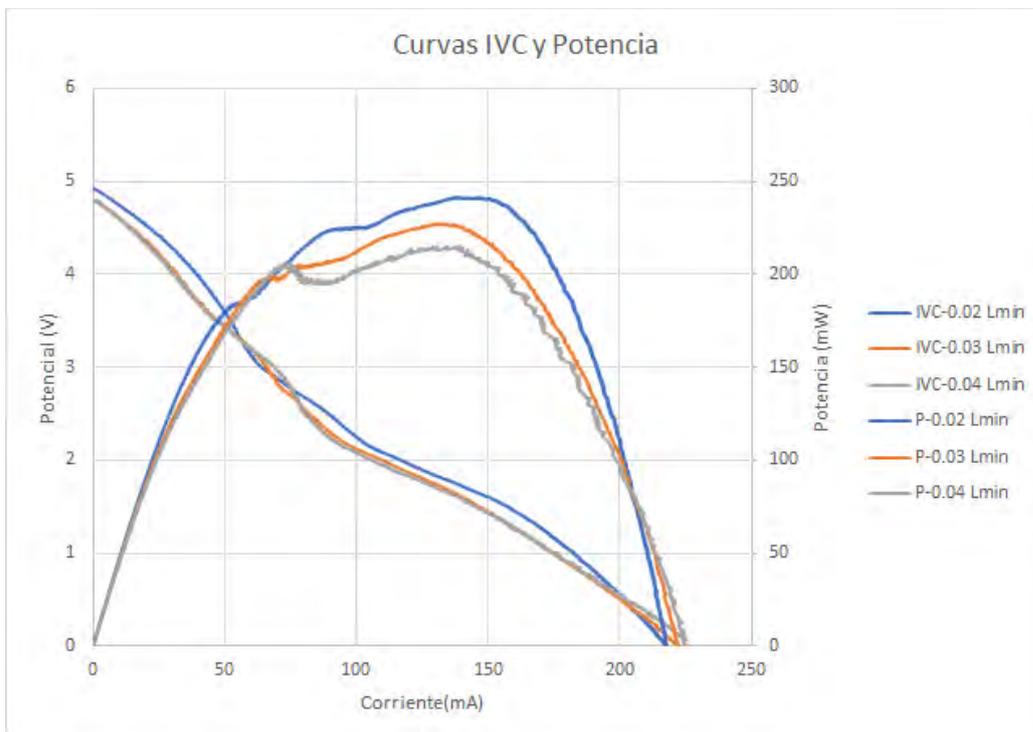


Figura 22. Curvas IVC y de potencia del stack de 7 celdas con convección forzada

En la figura 4.8 se observan menos pérdidas en la región de polarización óhmica y se tiene un mejor transporte de masa ocasionado por el uso del ventilador, lo que supone una mejor entrada de oxígeno en las celdas. Los mejores resultados se obtuvieron con un flujo de hidrógeno de 0.02 L min^{-1} , la máxima potencia obtenida fue de 241 mW a una corriente de 148 mA y potencial de 1.63 V. En la figura 4.9 se muestran los resultados de las cronoamperometrías realizadas al stack, en emulación de la operación real.

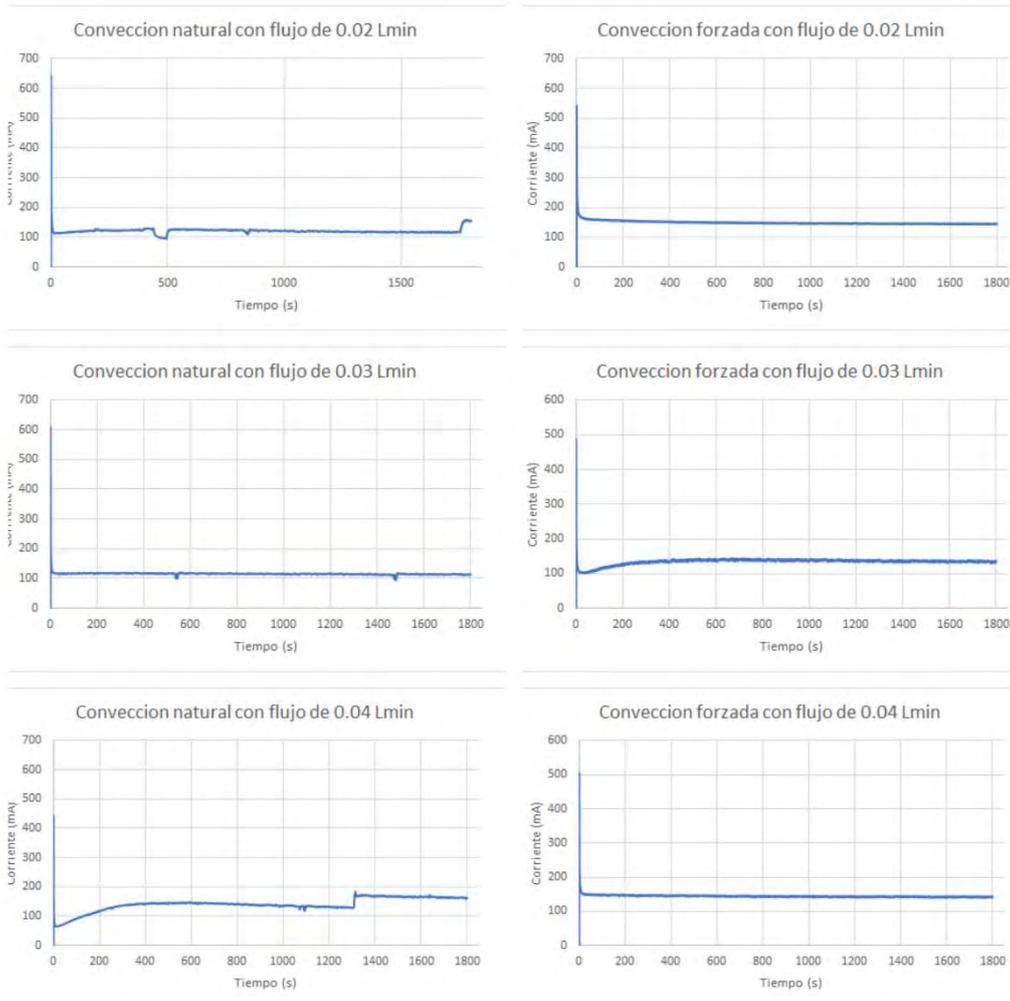


Figura 23. Cronoamperometrías en stack de 7 celdas a diferentes tipos de convección y flujo de hidrógeno.

Las pruebas se realizaron a diferentes condiciones de flujo de hidrógeno y convección durante 30 minutos cada una y a un potencial del stack de 1.4 V. De los resultados obtenidos se observa que el stack muestra buena estabilidad, sin embargo, es en las pruebas de convección forzada la respuesta eléctrica del stack muestra menos perturbaciones. Las perturbaciones que se presentan en las pruebas con convección natural son debido a la formación de gotas de agua que obstruyen del flujo de reactantes en las celdas y al cruce de combustible al cátodo (crossover). El uso del ventilador permite un mejor manejo en la hidratación de las celdas y disminuye los efectos del crossover. Por otro lado, el uso del ventilador permite una mejora en la respuesta eléctrica de la celda.

4.4. Dimensionamiento para sistemas de recarga portátiles

El primer paso para hacer un buen diseño de un apilamiento consiste en analizar cuáles son las necesidades del sistema con el que se está trabajando. Las curvas de polarización permiten delimitar estrategias analíticas para el dimensionamiento. Como ya se mencionado antes, los requerimientos de potencia, corriente y potencial se dimensionan a partir de las ecuaciones elementales de electricidad. La tabla 4.2 resume los resultados más importantes obtenidos en las curvas de polarización.

Tabla 9. Resultados de caracterización eléctrica.

| | Potencia máxima (mW) | Potencial Pmax (V) | Potencial por celda Pmax (V) | Corriente Pmax (mA) | Densidad de corriente Pmax. (mA/cm ²) | Eficiencia (%) |
|--|----------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|---|----------------|
| Monocelda prototipo 1 con convección forzada | 40 | 0.40 | 0.40 | 111 | 10.43 | 32.52 |
| Monocelda Prototipo 2 con convección forzada | 50 | 0.36 | 0.36 | 135 | 12.69 | 29.27 |
| Stack de 3 celdas con convección forzada | 470 | 1.40 | 0.47 | 333 | 31.30 | 37.89 |
| Stack de 7 celdas con convección natural | 180 | 1.24 | 0.18 | 146 | 13.69 | 14.39 |
| Stack de 7 celdas con convección forzada | 240 | 1.75 | 0.25 | 138 | 13.00 | 20.29 |
| Condiciones a eficiencia de 50% (0.6 V por celda) | | | | | | |
| | Potencia (mW) | Potencial (V) | Potencial por celda (V) | Corriente (mA) | Densidad de corriente (mA/cm ²) | Eficiencia (%) |
| Monocelda prototipo 1 con convección forzada | 30 | 0.60 | 0.60 | 50.00 | 4.70 | 50.00 |
| Monocelda Prototipo 2 con convección forzada | 030 | 0.60 | 0.60 | 55.00 | 5.17 | 50.00 |
| Stack de 3 celdas con convección forzada | 360 | 1.80 | 0.60 | 202.00 | 18.98 | 50.00 |
| Stack de 7 celdas con convección natural | 100 | 4.20 | 0.60 | 24.31 | 2.28 | 50.00 |
| Stack de 7 celdas con convección forzada | 140 | 4.20 | 0.60 | 32.87 | 3.09 | 50.00 |

Se realizó un análisis para el dimensionamiento de tres sistemas que requieren recarga eléctrica portátil: teléfono móvil, computadora laptop y dron comercial utilizando las ecuaciones descritas en la sección 1.8. La tabla 4.3 resume los resultados obtenidos en función de la caracterización eléctrica (tabla 4.2).

Tabla 10. Resultados del dimensionamiento de acuerdo con las curvas de polarización.

| Dimensionamiento con condiciones de monocelda, prototipo 1 | | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| | | | Potencia pico | | Potencia nominal | |
| Aplicación | Potencia Max. (W) | Potencia Med. (W) | Potencial de operación stack (V) | # Celdas requeridas | Potencial de operación Stack (V) | # Celdas requeridas |
| Teléfono móvil | 3.00 | 1.70 | 27.03 | 68.00 | 15.32 | 39.00 |
| Laptop | 80.00 | 15.00 | 720.72 | 1802.00 | 135.14 | 338.00 |
| Dron | 100.00 | 65.00 | 900.90 | 2253.00 | 585.59 | 1464.00 |
| Dimensionamiento con condiciones de monocelda, prototipo 2 | | | | | | |
| | | | Potencia pico | | Potencia nominal | |
| Aplicación | Potencia Max. (W) | Potencia Med. (W) | Potencial de operación stack (V) | # Celdas requeridas | Potencial de operación Stack (V) | # Celdas requeridas |
| Teléfono móvil | 3.00 | 1.70 | 22.22 | 62.00 | 12.59 | 35.00 |
| Laptop | 80.00 | 15.00 | 592.59 | 1647.00 | 111.11 | 309.00 |
| Dron | 100.00 | 65.00 | 740.74 | 2058.00 | 481.48 | 1338.00 |
| Dimensionamiento con stack de 3 celdas a convección forzada | | | | | | |
| | | | Potencia pico | | Potencia nominal | |
| Aplicación | Potencia Max. (W) | Potencia Med. (W) | Potencial de operación stack (V) | # Celdas requeridas | Potencial de operación Stack (V) | # Celdas requeridas |
| Teléfono móvil | 3.00 | 1.70 | 9.01 | 20.00 | 5.11 | 11.00 |
| Laptop | 80.00 | 15.00 | 240.24 | 516.00 | 45.05 | 97.00 |
| Dron | 100.00 | 65.00 | 300.30 | 645.00 | 195.20 | 419.00 |
| Dimensionamiento con condiciones de stack de 7 celdas con convección natural | | | | | | |
| | | | Potencia pico | | Potencia nominal | |

| Aplicación | Potencia Max. (W) | Potencia Med. (W) | Potencial de operación stack (V) | # Celdas requeridas | Potencial de operación Stack (V) | # Celdas requeridas |
|---|-------------------|-------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
| Teléfono móvil | 3.00 | 1.70 | 20.59 | 117.00 | 11.67 | 66.00 |
| Laptop | 80.00 | 15.00 | 549.04 | 3102.00 | 102.94 | 582.00 |
| Dron | 100.00 | 65.00 | 686.29 | 3878.00 | 446.09 | 2521.00 |
| Dimensionamiento con condiciones de stack de 7 celdas con convección forzada | | | | | | |
| | | | Potencia pico | | Potencia nominal | |
| Aplicación | Potencia Max. (W) | Potencia Med. (W) | Potencial de operación stack (V) | # Celdas requeridas | Potencial de operación Stack (V) | # Celdas requeridas |
| Teléfono móvil | 3.00 | 1.70 | 21.70 | 87.00 | 12.29 | 50.00 |
| Laptop | 80.00 | 15.00 | 578.58 | 2319.00 | 108.48 | 435.00 |
| Dron | 100.00 | 65.00 | 723.22 | 2898.00 | 470.09 | 1884.00 |

Es apreciable en la tabla 4.3 que, a condiciones de monocelda, el prototipo 1 es más eficiente en relación de la electricidad producida y del hidrógeno consumido. El prototipo 2 tiene mejor desempeño eléctrico por lo que se necesitaría de un menor número de celdas para un apilamiento para satisfacer las necesidades de potencia de dispositivos que requieran de recarga portátil. Para el caso de las condiciones de stack, el uso de convección forzada permite usar un menor número de celdas.

Efectuando una comparación con los resultados de la tesis del Ing. Gudiño [3], la mejor eficiencia se obtiene con las condiciones de stack de 3 celdas realizadas en el presente trabajo (37.89%). Así mismo, en ambos trabajos existe una tendencia de obtener mejores eficiencias a condiciones de stack que de monocelda. En todos los casos se necesitan menos celdas para un apilamiento, esto se debe al mejor desempeño eléctrico de sus prototipos que se adjudica a las condiciones utilizadas para la realización de sus pruebas, principalmente al control de la humedad relativa, lo cual no se realizó en este trabajo.

Es interesante observar que al utilizar 2 prototipos distintos para el stack de 7 celdas existe una variación muy grande en su comportamiento, sin embargo, con base a las pruebas realizadas, se aprecia que se obtiene un

rendimiento eléctrico menor comparándolo con el stack de 7 celdas del Ing. Gudiño y el stack actual de 3 celdas.

CONCLUSIONES

Debido a la sustitución de materiales convencionales que forman parte de los componentes de la celda se obtuvo un mejor desempeño eléctrico y menores dimensiones de la celda y el stack. Comparándolo con CC convencionales que utilizan placas bipolares de grafito se obtuvo un dispositivo compacto y ligero, apropiado para aplicaciones portátiles.

La utilización de la carcasa (case) para el sistema de ventilación de la celda mejora el desempeño eléctrico de la misma, sin embargo, dicha mejora no es considerable para el caso de los prototipos desarrollados en este trabajo ya que se tienen problemas relacionados con la fuga y crossover de reactivos. De igual manera, los obstáculos en los canales del cátodo son significativos, proporcionando una convección forzada pobre (incluso con la carcasa).

Las pruebas cronoamperométricas aplicando perturbaciones aseveraron estabilidad eléctrica y una respuesta dinámica adecuada de los apilamientos, demostrando ser aptos para aplicaciones portátiles dado que son capaces de mantener una producción estable de corriente.

A condiciones de monocelda el prototipo 1 fue el que mejor eficiencia presentó siendo de un 32.52 % por un 29.27% del prototipo 2, no obstante, los mejores resultados a máxima potencia se obtuvieron con las condiciones de stack de 3 celdas obteniendo corrientes y potenciales de 333 mA y 1.40 V respectivamente.

Se confirmó que utilizar dos prototipos distintos para un apilamiento disminuye su rendimiento eléctrico obteniendo mejores desempeños eléctricos con un apilamiento en el que se utilice un solo prototipo y método de ensamblado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wang Yun, A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamentals 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] Gudiño R. Construcción y caracterización de un apilamiento de celdas de combustible para su uso en sistemas de recarga eléctrica portátil. Licenciatura, Universidad de Quintana Roo, Chetumal, Quintana Roo, 2018.
- [4] Pacheco C, Diseño y validación de una mili-celda de combustible PEM. Maestría, Mérida Yucatán, 2017.
- [5] J. Linares Hurtado and B. Moratilla Soria, El hidrógeno y la energía. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, 2007.
- [6] A. Lanz, J. Heffel and C. Messer, Hydrogen fuel cell engines and related technologies. Palm Desert, Calif: College of the Desert, Energy Technology Training Center, 2001.
- [7] Gutiérrez, EL hidrógeno, combustible del futuro. Madrid: Real academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2005.
- [8] R. Bermejo, La Gran transición hacia la sostenibilidad. Madrid: Los Libros de la Catarata, 2005, pp. 179-181.
- [9] S. Mitsushima, B. Gollas and V. Hacker, "Introduction", *Fuel Cells and Hydrogen*, pp. 1-13, 2018. Available: 10.1016/b978-0-12-811459-9.00001-3 [Accessed 6 March 2019].
- [10] P. Breeze, "The Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Fuel Cells*, pp. 33-43, 2017. Available: 10.1016/b978-0-08-101039-6.00004-2 [Accessed 7 March 2019].
- [11] S. McPHAIL, E. SIMONETTI, A. MORENO and R. BOVE, "Molten carbonate fuel cells", *Materials for Fuel Cells*, pp. 248-279, 2008. Available: 10.1533/9781845694838.248 [Accessed 7 March 2019].
- [12] A. Mayandia Aguirre, "Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico", Licenciatura, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.

- [13] A. Kundu and J. Jang, "APPLICATIONS – PORTABLE | Portable Devices: Fuel Cells", Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, pp. 39-45, 2009. Available: 10.1016/b978-044452745-5.00349-x [Accessed 1 May 2019].
- [14] T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti and A. Olabi, "Advances in stationary and portable fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, vol. 41, no. 37, pp. 16509-16522, 2016. Available: 10.1016/j.ijhydene.2016.02.057.
- [15] F. Iwasaki, Application of chemical hydride as fuel of a small fuel cell. In: Proceedings of the Third International Hydrogen & Fuel Cell Expo 2007 (FC-11) in the session of "The latest trend of Mobile Fuel Cells (2)—Flood of New hydrogen fuel cells" 2007
- [16] J. Andújar and F. Segura, "Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, no. 9, pp. 2309-2322, 2009.
- [17] M. Raga Arroyo, "Dimensionamiento, modelado e implementación de sistemas de distribución de potencia aplicados a Vehículos Eléctricos Híbridos basados en Pilas de Combustible", Doctorado, Universidad Carlos III de Madrid, 2015.
- [18] J. Talpone, "DESARROLLO DE UN SISTEMA HÍBRIDO DE GENERACIÓN BASADO EN PILAS DE COMBUSTIBLE PEM Y SUPERCAPACITORES", Maestría, Universidad Nacional de La Plata, 2014
- [19] F. Barbir, PEM fuel cells. Waltham, Mass.: Academic Press, 2013.
- [20] J. Tibaquirá, S. Rozo, Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico. Scientia Et Technica, 2007.
- [21] Basu S. Ed. Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Springer. USA. New York. 2011; pp. 3-16.
- [22] Stephan Strahl, Attila Husar, and Alejandro A. Franco. Electrode structure effects on the performance of open-cathode proton exchange membrane fuel cells: A multiscale modeling approach. International Journal of Hydrogen Energy, 39(18):9752 {9767, 2014.
- [23] Cheng X, Zhang J, Tang Y, Song C, Shen J, Song D, et al. J Power Sourc 2007
- [24] Bi W, Fuller TF. J Electrochem Soc 2008;155: B215–21.
- [25] Lobato J, Canñizares P, Rodrigo MA, Linares JJ. Electrochim Acta 2007.

- [26] Zhang J, Tang Y, Song C, Zhang J, Wang H. J Power Sources 2006
- [27]A. Ortiz Verdin, "Estudio de una monocelda de combustible tipo PEM mediante curas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica", Maestría, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica., 2005.
- [28] KUO K-W, Diseño y validación experimental de una celda de combustible de alta densidad de potencia eléctrica, Licenciatura, Universidad de Quintana Roo, México, 2016
- [29] G. Sasikumar, J. Ihm and H. Ryu, "Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes", *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2-3, pp. 601-605, 2004. Available: 10.1016/j.electacta.2004.01.126 [Accessed 1 May 2019].
- [30]A. Pérez Mano, "Influencia del diseño de los canales de flujo en el rendimiento de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM)", Doctorado, Universidad del País Vasco, 2012.
- [31] Larminie, J.; Dicks, A., 2003. *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition. Página 6, capítulos: 1.3 Connecting Cells in Series – the Bipolar Plate; 1.4 Gas Supply and Cooling.
- [32] Hernández E E, Practica de tecnología de hidrógeno y celdas de combustible 2016, CICY, 14, México, 2016
- [33]E. Escobedo Hernández and L. Zamora Campos, "Modelado dinámico de celdas de combustible", Maestría, Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico., 2006.