



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

“DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA DE HUMIDIFICACIÓN
PARA UN BANCO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM”

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGÍAS RENOVABLES

Presenta:

Salvador Martínez Cruz

ASESOR DE TESIS:

Asesor interno:

José Alberto Duarte Moller

Asesor externo:

Jesús Hazael García Gallegos

Juan Manuel Olivares Ramírez

CHIHUAHUA, CHI.

FEBRERO 2016

AGRADECIMIENTOS

A mis padres:

Florencio † y Cirila por todo el apoyo, cariño y amor que me han brindado para la culminación de ésta y todas las etapas de mi vida, siempre les estaré agradecido, papa, lo extraño.

A mi esposa y a mis hijos:

Guadalupe gracias por tu paciencia, por tu invaluable compañía. Gracias hijos Josué, Jocelin y Jazmin, por compartir mi vida y mis logros, son el motor de mi vida, esta tesis también es suya, los amo.

A mis hermanos:

Beatriz, Leobardo, Angélica, María, Clementina, Martín, Lourdes y Noemí por ser parte importante en mí y brindarme su apoyo siempre. Por los momentos buenos y malos que pasamos. Me siento orgulloso de tenerlos como hermanos.

A la Universidad Tecnológica San Juan del Río por las facilidades y apoyos recibidos y por darme la oportunidad de seguir preparándome.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por haberme aceptado en el programa y poder estudiar ésta Maestría, así como también a los diferentes Docentes que brindaron sus conocimientos y apoyo para seguir adelante.

Al Dr. Juan Manuel Olivares Ramírez, Dr. Jesús Hazael García Gallegos (UTSJR), mis asesores de tesis, por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como también haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante todo el desarrollo de la tesis.

Al Dr. José Alberto Duarte Moller (CIMAV) por su valioso apoyo y paciencia durante todo el tiempo que estuve estudiando esta maestría.

Agradecemos al proyecto CONACYT: Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica 2014, UTSJR-Investigación Aplicada en Energías Renovables, Número de registro de solicitud: 224366.

Contenido

CAPÍTULO 1.....	12
Introducción	12
CAPÍTULO 2.....	17
Celdas de combustible	17
2.1 Tipos de celdas de combustible	21
2.1.1. Celdas de Combustible Alcalinas (AFC).....	22
2.1.2. Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	23
2.1.3. Celdas de Combustible de óxidos sólidos (SOFC).....	25
2.1.4. Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).....	27
2.1.5. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)	28
2.1.6. Celdas de combustible de zinc (ZAFC)	30
2.1.7. Celdas de Combustible Cerámicas (PCFC)	32
CAPÍTULO 3.....	34
3.1. Introducción.....	34
3.2. Electrolito	36
3.2.1. Corrientes internas o “Crossover”	40
3.2.2. Membranas Poliméricas alternativas al Nafion	41
3. Catalizadores	42
3.3.1. Funcionamiento de los Catalizadores	43
3.3.2. Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del Hidrógeno	44
3.3.3. Contaminantes para las celdas PEM.....	46
3.3.4. Superficie de contacto	46
3.4. Ensamblaje Membrana Polimérica-Electrodos. Placas de Difusión.....	48
3.5. Placas bipolares	51
3.6. Distribución Uniforme de los Reactantes dentro de cada Célula	53
3.7. Distribución Uniforme de los Reactantes a las Celdas	56
3.8. Concepto de Apilamiento de Celdas Elementales.....	58
3.9. Diseño del apilamiento.	60
CAPÍTULO 4.....	63
1. Motivación.....	63
4. 2. Objetivo general.....	63

4. 3 Hipótesis	64
4. 4 Objetivos específicos.....	64
CAPÍTULO 5.....	65
1. Metodología	65
5.2. Ensamble de la MEA.....	66
5. 3 Proceso de Fabricación.....	68
5.4. Preparación de la membrana de Nafion	68
5.5. Preparación de la tela de carbón.....	69
5. 6. Preparación de la tinta catalítica	70
5. 7. Sellado de la MEA.....	73
5. 8. Prensado de la MEA	74
5. 9. Fabricación del humidificador	76
CAPITULO 6.....	87
6. 1.Resultados y discusión	87
6.1.1. Resultados del Humidificador Prototipo	87
6. 1.2. Resultados de la MEA	90
6.1.3. Resumen de Resultados de la MEA	94
6.2. Resultados de la celda de combustible comercial.	104
CONCLUSIONES.....	109
BIBLIOGRAFÍA	110

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Experimento de Grove.....	17
Figura 2- Celdas de combustible alcalina utilizada en el módulo de mando Apoyo (derecha), y de electrolito alcalino utilizada en los transbordadores espaciales modernos (izquierda). [17].....	19
Figura 3. Moderna Celdas de combustible PEM, modelo GENCORE, fabricada por PLUGPOWER y comercializada en España por ARIEMA.....	21
Figura 4. Celdas de Combustible alcalina (AFC).	23
Figura 5. Celdas de Combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	25
Figura 6. Celdas de Combustible de óxidos sólidos (SOFC).	26
Figura 7. Celda de Combustible de carbonatos fundidos (MCFC).	27
Figura 8. Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).....	29
Figura 9. Celda de combustible de aire zinc (ZAFC).....	31
Figura 10. Celda de combustible de electrolito cerámico (PCFC).	33
Figura 11. Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.	35
Figura 12. Fotografía de microscopia electrónica de la estructura porosa de los electrodos.	36
Figura 13. Estructura química del Nafion.	37
Figura 14. Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion.	39
Figura 15. Energía de activación E_a en función del uso de catalizadores.	44
Figura 16. Esquema del proceso de adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.	45
Figura 17. Estructura idealizada de Pt soportado sobre partículas de carbono.....	47
Figura 18.Arquitectura de una celda PEM.....	49
Figura 19. Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento y se distribuyen uniformemente por la mayor parte de la superficie de los electrodos catalizados.....	50
Figura 20. Estructura básica de una placa bipolar (izda.), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha.), fabricada por el Oak Ridge National Laboratory (U.S. Department of Energy) [30].....	52
Figura 21.Esquema de una celda elemental completa.	53
Figura 22. Distintos tipos de diseños de Placas Bipolares. “Serpentín” (Arriba izquierda); “Paralelo” (Arriba derecha); “Interdigital” (Abajo, izquierda y derecha).55	
Figura 23. Configuración de Flujo Inverso.....	57
Figura 24. Configuración de Flujo Paralelo.....	57
Figura 25.Unión de celdas elementales mediante placas bipolares de doble canalización.	59
Figura 26. Interconexión vertical de celdas mediante el método de la placa bipolar.	60
Figura 27. Interconexión lateral de Bandas entre celdas adyacentes.	61
Figura 28. Interconexión lateral en Zig-Zag. La principal diferencia entre esta configuración y la de Bandas, es que la conexión entre celdas se lleva a cabo a un solo nivel, con lo que no se necesita atravesar la membrana polimérica.....	61

Figura 29. Esquema de las diferentes partes y componentes de una PEMFC.....	66
Figura 30. Membrana de Tela de Carbón.....	67
Figura 31. Membrana de Nafión.....	69
Figura 32. Tela de carbón preparada para el ensamble.....	70
Figura 33. Impregnación de la tinta catalítica en la tela de carbón.....	71
Figura 34. Pesado de Pt/Vulcan en la báscula granataria.....	72
Figura 35. Solución sometida a un baño sónico para que la mezcla sea lo más homogénea posible.....	73
Figura 36. Sello realizado con mica.....	73
Figura 37. Prensado del ensamble.....	75
Figura 38. Retiro de la MEA del papel aluminio para su almacenaje con agua desionizada.....	76
Figura 39. Diagrama de flujo para la fabricación de nuestro prototipo.....	77
Figura 40. Diseño del serpentín en Solid Works.....	77
Figura 41. Diseño del serpentín en Solid Works con depósito de agua.....	78
Figura 42. Simulación del serpentín con depósito de agua absorbiendo calor.....	79
Figura 43. Simulación del serpentín con depósito de agua absorbiendo calor.....	79
Figura 44. Maquinado de la placa del prototipo del humidificador.....	81
Figura 45. Placa del maquinado del prototipo del humidificador ya terminado.....	81
Figura 46. Especificaciones técnicas del termo higrómetro OAKTON.....	82
Figura 47. Especificaciones técnicas de la tarjeta arduino.....	83
Figura 48. Sensor de humedad AOSONG AM2302.....	83
Figura 49. Caja de acrílico para sensor de humedad AOSONG AM2302.....	84
Figura 50. Diagrama de conexión del sensor SONG AM2302 en la tarjeta Arduino.....	85
Figura 51. Prototipo del humidificador con todos sus componentes.....	86
Figura 52. Placas del humidificador en ambas posiciones.....	87
Figura 53. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal.....	88
Figura 54. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición invertida.....	89
Figura 55. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal con agua.....	89
Figura 56. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal con agua.....	90
Figura 57. Resultados con un flujo de 2.09 mL min ⁻¹	91
Figura 58. Resultados con un flujo de 3.4 mL min ⁻¹	91
Figura 59. Resultados con un flujo de 6.9 mL min ⁻¹	92
Figura 60. Resultados con un flujo de 13.9 mL min ⁻¹	92
Figura 61. Resultados con un flujo de 20.9 mL min ⁻¹	93
Figura 62. Resultados con un flujo de 27.8 mL min ⁻¹	93
Figura 63. Resultados con un flujo de 34.8 mL min ⁻¹	94
Figura 64. Comparación de flujos en la MEA (Voltaje/ Densidad de corriente).....	94
Figura 65. Comparación de flujos en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).....	95
Figura 66. Comparación de flujo en la MEA (Eficiencia/Potencia).....	95
Figura 67. Resultados con flujos O ₂ 27.8 y H ₂ 27.8 mL min ⁻¹	96

Figura 68. Resultados con flujos O ₂ 27.8 y H ₂ 41.8 mL min ⁻¹	97
Figura 69. Resultados con flujos O ₂ 27.8 y H ₂ 55.7 mL min ⁻¹	97
Figura 70. Resultados con flujos O ₂ 27.8 y H ₂ 69.7 mL min ⁻¹	98
Figura 71. Resultados con flujos O ₂ 27.8 y H ₂ 83.6 mL min ⁻¹	98
Figura 72. Comparación de los flujos en la MEA (Voltaje/Densidad de corriente).	99
Figura 73. Comparación de los flujos en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).	99
Figura 74. Comparación de los flujos en la MEA (Eficiencia/Densidad de corriente).	100
Figura 75. Resultados de humedad relativa del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la MEA.	101
Figura 76. Resultados de humedad relativa del 75% con una temperatura de 34.7° utilizados en la MEA.	102
Figura 77. Resultados de humedad relativa del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la MEA.	102
Figura 78. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Voltaje/Densidad de corriente).....	102
Figura 79. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).....	103
Figura 80. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).....	103
Figura 81. Resultados de humedad relativa (s14) del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la celda de combustible comercial.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 82. Resultados de humedad relativa (s15) del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la celda de combustible comercial.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 83. Resultados de humedad relativa del 75% con una temperatura de 34.7° utilizados en la celda de combustible comercial.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 84. Resultados de humedad relativa (s17) del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la celda de combustible comercial.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 85. Resultados de humedad relativa (s18) del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la celda de combustible comercial.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 86. Comparación de humedad relativa en celda de combustible comercial (Voltaje/densidad de corriente).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 87. Comparación de humedad relativa en celda de combustible comercial (Potencia/densidad de corriente).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 88. Comparación de humedad relativa en celda de combustible comercial (Eficiencia/densidad de corriente).....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 96. Resultados de humedad relativa (s19) del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°.	105
Figura 97. Resultados de humedad relativa (s19) del 75% con una temperatura de 34.7° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°.	105

Figura 98. Resultados de humedad relativa (s24) del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°	106
Figura 99. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Voltaje/Densidad de corriente).....	106
Figura 100. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Potencia/Densidad de corriente).....	107
Figura 101. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Eficiencia/Densidad de corriente).....	107

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variación de flujo; oxidante (O ₂) y combustible (H ₂).....	90
Tabla 2. Flujo con mejores resultados en la MEA.....	95
Tabla 3. Variación de mezcla; oxidante (O ₂) y combustible (H ₂) en la MEA	96
Tabla 4. mejor mezcla de gases utilizados en la MEA.	100
Tabla 5. Variación de humedad relativa; oxidante (O ₂) y combustible (H ₂) utilizados en la MEA.	100
Tabla 6. Humedad relativa con mejores resultados en la MEA.....	104
Tabla 7. Variación de humedad relativa en celda de combustible comercial; oxidante (O ₂) y combustible (H ₂).....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 8. Mejor humedad indefinido no hay mejor resultado para la celda de combustible comercial.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 9. Variación de humedad relativa; oxidante (O ₂) y combustible (H ₂) en celda de combustible comercial, manteniéndola a 40 °C.....	104
Tabla 10. Mejor humedad relativa, la menor.....	107

RESUMEN

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos eficientes que además de producir electricidad y calor, producen agua como subproducto durante su operación, pero poco se ha investigado acerca de la producción de agua a partir de una celda de combustible.

En este proyecto se diseñó y construyó una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) para determinar y comparar con datos experimentales la cantidad de agua producida por ésta.

Para el desarrollo del proyecto se inició con la recolección de la información bibliográfica necesaria para generar el conocimiento requerido en el campo de las celdas de combustible y la generación de agua mediante estos dispositivos. Dicha recolección se realizó utilizando fuentes electrónicas y fuentes físicas de distinta procedencia. Una vez recopilada la información se procedió a investigar acerca de los antecedentes en las metodologías de diseño de celdas de combustible de intercambio protónico.

Seguidamente se dio paso a la etapa de diseño, la cual involucró cálculos para la determinación del agua producida, análisis de gráficos y tablas, cálculo y selección de materiales e insumos necesarios para la construcción de la celda de combustible. Paralelamente a la etapa de diseño, se llevó a cabo el modelado de la celda, en donde se pudo visualizar el comportamiento de la celda de combustible bajo diferentes condiciones de operación.

Se procedió entonces con la etapa de construcción de la celda de combustible utilizando los materiales requeridos previamente contemplados en la etapa de diseño, esto se llevó a cabo mediante un protocolo de construcción que fue ofrecido por la bibliografía consultada preliminarmente.

Una vez obtenida la celda de combustible en forma física se procedió a efectuar mediciones de voltaje generado y corriente que circula por la celda de combustible y finalmente se compararon los resultados teóricos obtenidos con los resultados experimentales de una celda de combustible de características similares. Después

de esto se generaron algunas conclusiones y recomendaciones en el campo de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico.

ABSTRAC

Fuel cells are efficient electrochemical devices that besides to producing electricity heat and water as a byproduct during operation, but little has been done about water production from a fuel cell.

This project was designed and built a fuel cell proton exchange membrane (PEM) to determine and compare experimental data with the amount of water produced by it.

To develop the project started with the collection of bibliographic information needed to generate the required knowledge in the field of fuel cells and the generation of water through these devices. This collection was conducted using electronic sources and physical sources from different sources. After gathering the information we proceeded to investigate about the background in the design methodologies fuel cell proton exchange.

Next step was taken at the design stage, which involved calculations for determining the water produced, analysis of graphs and tables, calculation and selection of materials and supplies needed for the construction of the fuel cell. Parallel to the design stage, was carried out modeling of the cell, where it was possible to visualize the behavior of the fuel cell under various operating conditions.

He then proceeded with the construction phase of the fuel cell using the required materials previously referred to in the design stage; this was conducted by a construction protocol that was offered by the literature consulted preliminarily.

Once the fuel cell obtained in physical form proceeded to make measurements of voltage and current flow generated by the fuel cell and finally the theoretical results with experimental results of a fuel cell were compared with similar characteristics. After this some conclusions and recommendations in the field of fuel cell proton exchange membrane were generated.

Capítulo 1

Introducción

Debido al creciente interés a nivel mundial en las energías alternativas, se hace necesario el estudio de la implementación de nuevas tecnologías en nuestro país para determinar los beneficios de éstas tanto en el aspecto económico como en el energético.

El agua es requerida por casi todos los organismos vivos así como también por muchos procesos industriales modernos incluyendo la generación de energía. La energía es usada para el tratamiento y transporte de agua y el agua es usada para el enfriamiento de centrales termoeléctricas, de esta forma, la energía contiene agua y el agua contiene energía [1]. Este proyecto se enfoca en la relación que existe entre la energía y el agua, producidas en una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico (PEM).

El agua cubre dos tercios de la superficie de la tierra y comprende el 75% del cuerpo humano, además juega un importante rol en las funciones de los organismos vivos. El acceso al agua potable es esencial para la salud y un derecho humano básico. El agua que está en el ambiente contiene compuestos orgánicos e inorgánicos como las sales y metales. Típicamente, el pH y la conductividad eléctrica son usados como indicadores inorgánicos de la calidad del agua. Los compuestos orgánicos se refieren a compuestos del carbón, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Niveles altos de estos compuestos orgánicos en el agua pueden causar daños en la salud humana.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos eficientes que además de producir electricidad y calor, producen agua como subproducto durante su operación. En este sentido, se está investigando en diferentes sectores

académicos e industriales acerca de la manera de reducir las emisiones que afectan principalmente la capa de ozono, pero poco se ha investigado acerca de la producción de agua a partir de una celda de combustible. Por tal motivo se hace necesario profundizar en los estudios de las celdas de combustible, como una posible forma alternativa de generación de agua potable para el consumo humano [2].

En cuanto a investigaciones acerca de la relación entre agua y energía en celdas de combustible, se conoce como antecedente el trabajo realizado por un grupo de investigación en Arizona State University [3]. Dicho grupo realizó un estudio sobre la potabilidad del agua generada en celdas de combustible, la cual arrojó como resultado que la calidad del agua producida por estos dispositivos es más alta que la del agua del grifo y cumple con las normas internacionales establecidas para el agua potable. Los resultados obtenidos mostraron que los parámetros de calidad del agua estaban por debajo de los niveles máximos permisibles de contaminantes que establece la EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos), excepto para el zinc, plomo y antimonio, que pueden estar relacionados con el sistema de tuberías o el material lixiviado proveniente de la celda de combustible.

Para investigar la relación agua-energía de las celdas de combustible, se modelaron varias relaciones de producción de agua con respecto a la producción energética. Una celda de combustible con 85% de captura del agua producida por la reacción, operando en condiciones de un hogar típico produciría 16 L/día de agua. Cabe anotar que la demanda total de agua para otros usos en US es alrededor de 410 L/habitante [3].

Varias organizaciones han publicado documentación en la que se afirma que el agua de las celdas de combustible es potable, pero existen pocos estudios en los que se demuestre que dicha agua es apta para el consumo humano. En 1962, el programa espacial *Gemini* de la NASA realizó esfuerzos para determinar si era posible usar el agua producida por las celdas de combustible a bordo del módulo,

para el consumo de los astronautas. Sin embargo, las celdas de combustible alcalinas con electrodos orgánicos generaban agua que contenía ácido sulfobenzoico, ácido sulfónico p-benzaldehído, formaldehído, y grandes cantidades de ácido sulfónico poliestireno de bajo peso molecular [4].

Se utilizaron varias tecnologías para la purificación del agua, incluyendo la filtración, absorción de carbono y resinas de intercambio iónico, pero la calidad deseada del agua no pudo lograrse y el agua no se utilizó para el consumo humano. Este problema se solucionó en el programa espacial Apolo, cuando los electrodos orgánicos fueron reemplazados por níquel sinterizado. Las celdas de combustible modificadas producían agua a una tasa máxima de 1 L/h con calidad equivalente a la del agua destilada con un pH promedio de 5,4 y con sólidos disueltos totales (TDS) de 0,73 mg/L [5].

Un estudio del agua generada en las celdas de combustible del *Space Shuttle* y la *Estación Espacial Mir* [6] mostró para ambos casos la calidad del agua destilada con concentraciones de pocos aniones y cationes en mg/L. En un trabajo previo realizado por Arizona State University sobre la recuperación de agua de una CCMIP se concluyó que se podría crear un nuevo paradigma para la generación de energía y agua simultáneamente in situ [3]. En dicho trabajo se mostró que ningún estudio previo examinó los efectos de los diferentes parámetros de operación de la celda de combustible sobre el agua generada.

La distribución de la temperatura y la humedad en una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) son factores críticos que influyen en el rendimiento de la celda. El contenido de agua y de la conductividad de la membrana de intercambio de protones afecta directamente el rendimiento [3,4], porque el exceso de agua en el canal de flujo puede causar inundaciones y evitar la difusión del gas: Las temperaturas excesivamente altas o bajas pueden causar la deshidratación de la membrana de intercambio de protones, y empeorar el rendimiento de la celda de combustible. Liu demostró que la acumulación de

columnas de agua líquida en los canales de flujo del cátodo reduce el área de reacción electroquímica efectiva, lo que limita la transferencia de masa y empeora el de rendimiento de las celdas [5].

Wang señaló que la gestión del agua en estado líquido afecta significativamente el desempeño PEM, especialmente en alta densidad de corriente [6]. Trabold aplica imágenes de neutrones para la investigación de la distribución de las inundaciones de agua, la detección *in situ* la variación en la cantidad de agua que se produce en una celda de combustible en funcionamiento [7].

Las pruebas realizados por Zhang reveló que el rendimiento empeora gradualmente a medida que la humedad relativa disminuyó desde 100% a 25% [8]. La mayoría de las investigaciones de tensión y la humedad en las PEMFC implican la inserción de sensores pequeños en las celdas. Por ejemplo, David examinó la distribución de la temperatura en las celdas de combustible que utilizan fibra Bragg una tecnología de división. El resultado reveló una diferencia entre las temperaturas de la entrada y la de salida de 1°C [9].

Inman midió "*in situ*" la temperatura de reacción en una celda de combustible en funcionamiento colocando cinco sensores de temperatura de fibra en ella [10]. Hinds emplean sensores de temperatura y humedad comerciales, con una gran área activa, en una sola celda PEM [4]. Wang utiliza un dispositivo de infrarrojos para medir la distribución de la temperatura exterior con diferentes condiciones de operación [11]. Karimi observa la distribución de agua dentro de las celdas de combustible. Sus resultados de las simulaciones revelaron que el aumento de la humedad promovió inundaciones de agua [12]. Shimpalee realizó variaciones simuladas de temperatura, humedad, y la corriente en una PEM. Sus resultados demostraron que las inundaciones de agua afecta la reacción de la celda de combustible, reduciendo indirectamente la temperatura y corriente [13].

Con este proyecto se pretende determinar y hacer una comparación con datos experimentales de la cantidad de agua producida por una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. Para tal fin, los objetivos específicos están enmarcados en el diseño y construcción de una PEM, la determinación teórica de la cantidad de agua producida por ésta bajo diferentes condiciones de operación y la validación de los resultados (cantidad de agua producida) comparándolos con los resultados experimentales existentes de una celda de combustible de características similares.

Capítulo 2

Celdas de combustible

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente en electricidad la energía contenida en un combustible.

Esta obtención de electricidad, en forma de corriente continua, se lleva a cabo sin la necesidad de ningún proceso de combustión, ya que la oxidación del combustible y la reducción del comburente se producen en lugares físicos diferentes. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética, mayor del que se obtendría de las máquinas térmicas, ya que estas presentan la limitación impuesta por el ciclo de Carnot. Sin embargo, estos principios de funcionamiento ya se conocían antes de que el primer motor de combustión interna hiciera su aparición.

Alrededor del año 1838 se conoce la existencia de experimentos que afirmaban la posibilidad de establecer una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores. Pero la idea original fue del inglés Sir. William Robert Grove, abogado y profesor de física, quien publicó en 1839 un documento en el que se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino, sumergidos en ácido.

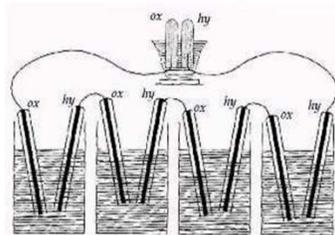


Figura 1. Experimento de Grove

Grove bautizó a su invento como “Pila de Gas”, aunque algún tiempo más tarde fue denominado “Pila de Combustible” (**Fuel Cell**, en inglés).

Era precisamente en esta época cuando científicos de todo el mundo estaban intentando descubrir y entender los misterios de la electricidad, para lo cual el descubrimiento de Grove podría haber supuesto un avance sin precedentes en el campo de la generación de potencia. En esos momentos se estaban comenzando a desarrollar descubrimientos tales como la lámpara incandescente de Edison, la telegrafía sin hilos y los primeros motores eléctricos. Pero fue Nernst el que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica.

De este modo y debido fundamentalmente a la dificultad de obtener electrodos fiables, baratos y con buenas prestaciones, la pila de combustible cayó en el olvido. Por otro lado, comenzaron a desarrollarse con gran rapidez dispositivos generadores de potencia tales como máquinas de vapor y motores de combustión interna, los cuales eran baratos de fabricar y fiables; además, hacia 1860 se logró almacenar la energía eléctrica en acumuladores de plomo, las cuales eran más que suficientes para cubrir las necesidades de electricidad en aquella época.

Conociendo la diferencia de rendimiento entre las tecnologías (térmica y electroquímica), así como la tremenda contaminación ambiental que producen las máquinas térmicas, resulta chocante que se escogiera la tecnología térmica en lugar de la electroquímica. Bockris y Reddy [14] explican este fenómeno basándose fundamentalmente en la mentalidad de la época.

A pesar de todas las ventajas que las pilas de combustible presentaban respecto a las máquinas térmicas, existían una serie de pérdidas que hacían que los primeros convertidores electroquímicos tuvieran un rendimiento muy similar a las máquinas de combustión interna de la época; y sin embargo, lo que los científicos desconocían era que dichas pérdidas eran extrínsecas al propio convertidor electroquímico. Este tipo de pérdidas se conocen por el nombre de polarizaciones, y dado que resultaba más simple, el entendimiento de

la cinética química antes que la electroquímica, los científicos optaron por estudiar más la termodinámica que el mecanismo de funcionamiento de las pilas de combustible.

Después de esta desviación de la tecnología, a finales de los años 50 se construyeron algunas pilas de combustible que funcionaban correctamente, y quedó demostrado que este tipo de dispositivos eran generadores eléctricos silenciosos que permitían reemplazar un proceso de combustión por otro con un rendimiento muy superior al de las maquinas térmicas convencionales.

Habría de pasar más de un siglo desde el descubrimiento de Grove para que Bacon ensamblara una estructura apilada que tuviera la suficiente densidad de corriente para generar potencia útil [15].

Existen datos con los que se ha analizado detalladamente el proceso histórico de las pilas de combustible. Appleby explica como la pila de Bacon modificada fue el sistema de producción de energía de los vehículos espaciales que permitieron a la humanidad alunizar en 1969 [16].

Los programas norteamericanos GÉMINIS y APOLLO, de la NASA utilizaron pilas de combustible alcalinas y de polímeros sólidos para abastecer de electricidad a todos los componentes electrónicos de la nave y de agua a sus tripulantes.

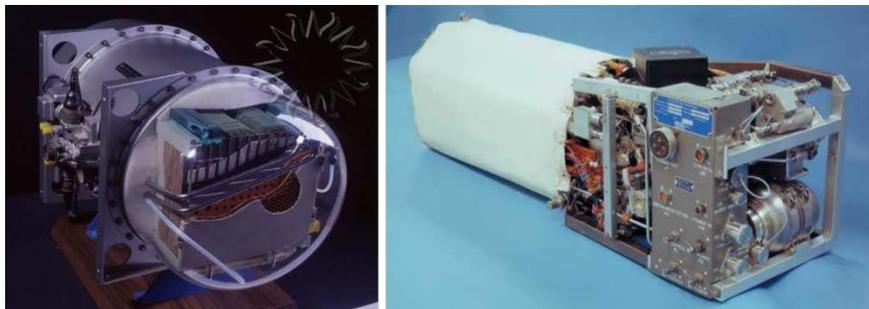


Figura 2- Celdas de combustible alcalina utilizada en el módulo de mando Apoyo (derecha), y de electrolito alcalino utilizada en los transbordadores espaciales modernos (izquierda). [17].

La pila de la Figura 2 utilizada en el Apoyo podía generar una potencia de hasta 12 kW, pesaba 120 kg y medía 36 x 38 x 114 cm. El cilindro blanco contiene la pila de combustible propiamente dicha, compuesta por un apilamiento de 32 celdas conectadas en serie, mientras que el resto son los sistemas auxiliares (control electrónico y bombas de presión). Cada celda podía trabajar a una tensión de 0.875 V [18].

Actualmente el uso de pilas de combustible se aplica tanto en automoción como en aplicaciones estacionarias de pequeña potencia, aunque cada vez toma más fuerza la posibilidad de emplearlas para producir potencia en plantas generadoras y distribuirla a los usuarios (Sobre todo las tecnologías de carbonatos fundidos y de óxidos sólidos) [19]. El uso de generadores electroquímicos puede llegar a triplicar el rendimiento de los motores actuales, lo que conlleva una reducción drástica del consumo de combustibles fósiles.

Los fabricantes de automóviles han visto en las pilas de combustible de baja temperatura con membrana polimérica alimentadas por metanol o hidrógeno, una opción para sustituir al motor de combustión interna. Hoy en día el líder mundial en este campo es Ballard Power System (Canadá), empresa en la que participan también Ford y Daimler Chrysler, fabricando pilas capaces de generar 80 kW. Estados Unidos y Japón tienen una considerable ventaja sobre la Unión Europea en lo que a este tema se refiere, lo que llevó a la Comisión Europea a plantearse un cambio de estrategia [20].



Figura 3. Moderna Celdas de combustible PEM, modelo GENCORE, fabricada por PLUGPOWER y comercializada en España por ARIEMA.

2.1 Tipos de celdas de combustible

Muchos trabajos de investigación han hablado y abordado el tema de las celdas de combustible de Membrana de Intercambio de Protones (PEM). Este no es el único tipo de pila existente; es más, existen numerosos tipos de generadores electroquímicos de potencia cuya viabilidad tecnológica y económica se están investigando actualmente.

Cada tipo de celdas de combustible trabaja en unas condiciones de operación distintas de las demás, pero la diferencia más notable es su temperatura de operación, así por ejemplo, las celdas PEM se incluyen dentro de las llamadas “Pilas de baja temperatura”, mientras que las de Carbonatos Fundidos o las de Óxidos Sólidos se incluyen en el grupo de “Pilas de alta temperatura”.

Algunos tipos de celdas son:

- Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)
- Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)
- Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC)
- Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

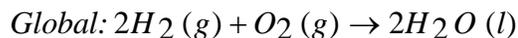
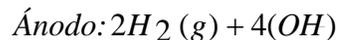
- Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)
- Celdas de Combustible de Zinc (ZAFC)
- Celdas de Combustible Cerámicas (PCFC)
- Celdas de Combustible Biológicas (BFC)

2.1.1. Celdas de Combustible Alcalinas (AFC)

Tal y como se ha mencionado anteriormente, este tipo de celdas han sido utilizadas por la NASA en misiones espaciales, ya que pueden generar potencia de manera fiable con una eficiencia que ronda el 70%. Su temperatura de operación es de unos 250°C, y el electrolito está compuesto de una matriz empapada de una disolución acuosa de hidróxido de potasio, de ahí la denominación “Alcalina”.

El hecho de disponer de una solución acuosa como electrolito es, de por sí, una ventaja ya que la reacción química del cátodo se lleva a cabo más rápidamente, lo cual mejora notablemente las características de funcionamiento.

Una pila alcalina típica (Figura 4) es capaz de generar una potencia que oscila entre los 300 W y los 5 kW [21], y la reacción electroquímica que se produce en su interior es la siguiente:



Una ventaja de las celdas alcalinas respecto a las PEM, es que los materiales necesarios para su funcionamiento, tales como el propio electrolito y los catalizadores, son más baratos que en el resto de generadores electroquímicos; este tipo de dispositivo admite tanto metales preciosos como no preciosos (Níquel, por ejemplo), lo cual podría convertir a las AFC en un posible candidato para la generación estacionaria de baja potencia.

Sin embargo, existe un problema costoso de resolver que no permite que las pilas de Alcalinas sean viables para tal efecto. El problema es que, para alimentar el dispositivo, se deben suministrar hidrógeno y oxígeno en estado puro. Las pilas AFC no toleran las pequeñas partículas carbonosas que se puedan encontrar en el oxígeno procedente de la atmósfera, ya que contaminan el electrolito de KOH [22].

Este problema no tenía excesiva importancia en los programas espaciales, en los que se utilizaron pilas de combustible alcalinas, ya que mediante su uso, se podía incluso aprovechar el agua generada para ser bebida por la tripulación, o para humidificación de los habitáculos.

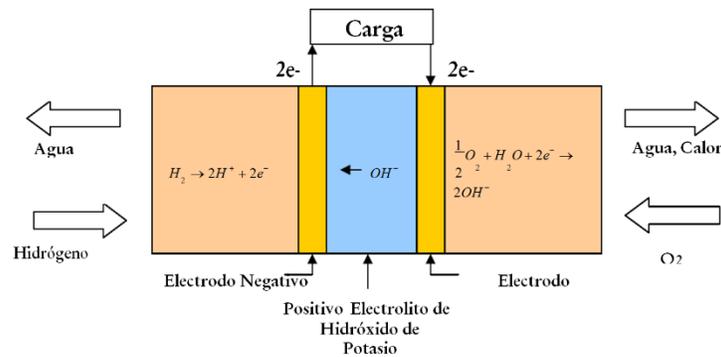


Figura 4. Celdas de Combustible alcalina (AFC).

Sin embargo, la problemática asociada a la necesidad de utilizar reactivos puros ha provocado que esta tecnología se encuentre actualmente en estado de relativo abandono, ya que el interés de su estudio ha decaído en los últimos años a favor del estudio de la tecnología PEM.

2.1.2. Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

La celda de Ácido Fosfórico se encuentra dentro del grupo de generadores electroquímicos disponibles en el mercado. Existen varios cientos de sistemas de este tipo que se han fabricado, probado, comercializado e

instalado a lo largo del mundo, y se utilizan para generación estacionaria de potencia.

La mayoría de las centrales eléctricas que las utilizan generan potencias de entre 50 y 200 kW, pero también existen estaciones que operan con potencias de entre 1 y 5 MW.

Sin embargo, la mayor planta generadora de potencia mediante celdas de combustible de tipo PAFC construida hasta la fecha, se encuentra en Tokio y es capaz de generar hasta 11 MW de potencia [23].

Este tipo de generador electroquímico puede producir electricidad con una eficiencia del 40%, de manera que se puede utilizar el vapor obtenido para cogeneración.

Las PAFC funcionan en un rango de temperaturas de entre 150°C y 220°C, ya que a temperaturas inferiores el electrolito no conduce bien los iones.

Dado que las pilas de ácido fosfórico también usan platino como catalizador en el ánodo, comparten con las PEM el problema del envenenamiento por CO.

Por fortuna este efecto se reduce considerablemente a medida que aumenta la temperatura, ya que por encima de 190°C las pilas de combustible PAFC pueden tolerar concentraciones de Monóxido de Carbono de hasta un 1.5%.

Debido a la presencia del platino en el ánodo, el precio de estos generadores es también bastante elevado. Entre sus desventajas cabe destacar, además, que se trata de máquinas relativamente grandes y pesadas; y comparado con otra pila de combustible, no generan demasiada potencia ni elevadas densidades de corriente.

Sin embargo, la tecnología que emplean las Celdas de Ácido Fosfórico es la más madura de entre las existentes actualmente. Las reacciones electroquímicas que se suceden en su interior se muestran en la Figura 5, [24].

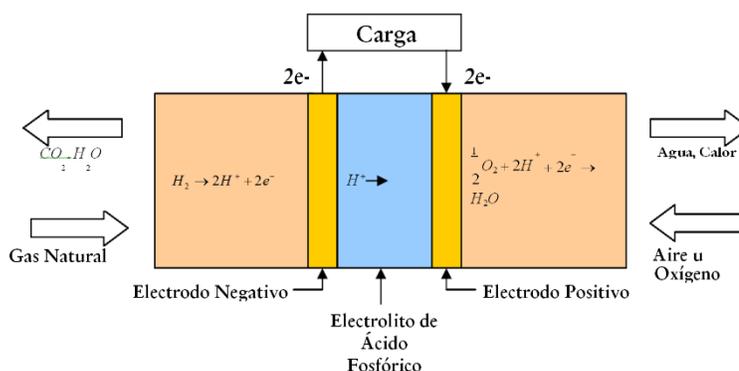


Figura 5. Celdas de Combustible de ácido fosfórico (PAFC).

2.1.3. Celdas de Combustible de óxidos sólidos (SOFC)

De un primer vistazo, esta tecnología de Celdas de combustible parece ser bastante prometedora para aplicaciones industriales y de generación de potencia a gran escala. Varias empresas dedicadas a la investigación y desarrollo de estos equipos, ven también la posibilidad de utilizarlas en aplicaciones de automoción, así como en unidades auxiliares de generación de potencia o APU (Auxiliary Power Units).

La electroquímica de este tipo de pilas consiste básicamente en un electrolito sólido no poroso, pero que permite la circulación de iones O_2 . El ánodo está compuesto de óxidos de níquel o cobalto, aleados con circonio, mientras que el cátodo está formado de estroncio dopado con óxidos de manganeso. Como puede comprobarse, la química de este tipo de pilas es más complicada que en otros tipos de generadores electroquímicos. Además, las configuraciones que adoptan los apilamientos también difieren de sus homólogas. Existen tres formas principales de construir celdas de óxidos sólidos: tubular, bipolar u

plana.

En cualquier caso, la temperatura de funcionamiento puede llegar a alcanzar los 1000°C, con un rendimiento de entre el 60% y el 85%, existiendo la posibilidad de utilización en cogeneración y potencia de salida de hasta 100 kW. Las reacciones que ocurren en su interior se representan mediante las ecuaciones en la Figura 6.

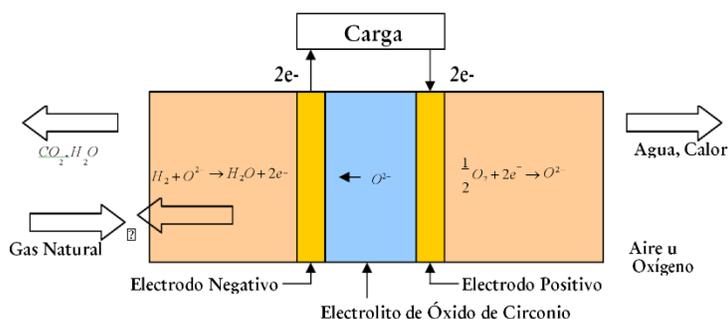


Figura 6. Celdas de Combustible de óxidos sólidos (SOFC).

Como se ha dicho hace un momento, las Celdas de combustible SOFC se pueden construir de varias maneras diferentes. La más popular de todas ellas es la Pila Tubular, cuya tecnología está próxima a la comercialización, y que está siendo desarrollada por varias empresas a lo largo del mundo.

La tecnología tubular ha demostrado ser capaz de producir más de 220 kW; Japón cuenta actualmente con dos unidades de 25 kW en estado operativo, y en Europa se están realizando pruebas en una planta de 100 kW.

Por desgracia, en la vida real no todo resulta tan atractivo. La elevada temperatura que ofrece, es también la responsable de someter a los materiales a condiciones que rozan sus límites de resistencia, obligando a utilizar procesos de fabricación caros, complejos y reducen la vida de la pila.

2.1.4. Celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

Al día de hoy, existen principalmente dos empresas en Estados Unidos que se dedican a la comercialización de Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos: Fuel cell Energy y M.C. Power Corporation. Se trata de una tecnología muy prometedora y muestra de ello es el esfuerzo que se está realizando a través del programa americano S.E.C.A. (Solid State Energy Conversión Alliance). Este programa involucra dentro de un mismo proyecto tanto a universidades como a empresas dedicadas al desarrollo de sistemas de energía. Forman parte de esta iniciativa socios tales como Acumetrics y Siemes Westinghouse [25].

El electrolito en este tipo de celdas está compuesto por una matriz impregnada de una solución líquida que contiene carbonatos de Litio, Sodio o Potasio. Las celdas MCFC (Figura 7) tienen una elevada eficiencia (entre el 60% y el 85%), incluyendo cogeneración, y operan a una temperatura de entre 620°C y 660°C. Estas elevadas temperaturas son una ventaja, ya que permiten a este tipo de pilas operar a altas eficiencias, así como otorgarle flexibilidad a la hora de utilizar el combustible. Además, la temperatura tiene que ser necesariamente alta para permitir una buena conducción iónica en el electrolito.

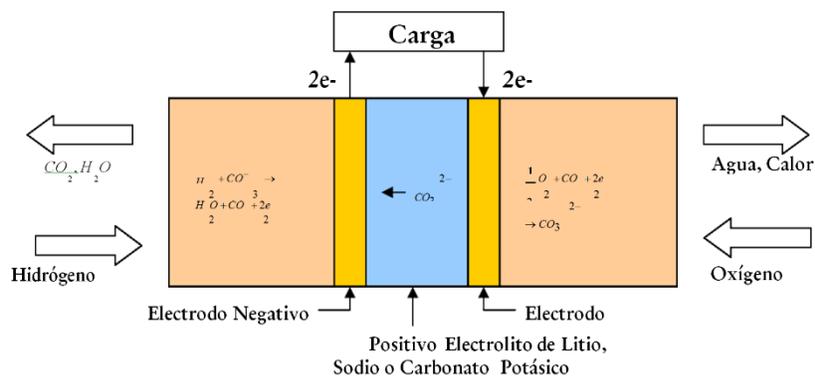


Figura 7. Celda de Combustible de carbonatos fundidos (MCFC).

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos pueden utilizar una gran variedad de combustibles, tales como hidrógeno, monóxido de carbono,

propano, gas natural, productos de la gasificación del carbón y aceite diesel. Son capaces de producir potencias de entre 10 kW y 2 MW, y se han probado en ellas numerosos tipos de combustibles, incluidos los anteriormente citados.

Aunque la efectividad de las Celdas MCFC ha sido probada y demostrada para generación estacionaria, el hecho de operar a altas temperaturas no solo ofrece ventajas, sino también ciertos inconvenientes. Las altas temperaturas dan problemas de corrosión, ya que aumentan la actividad de ciertos compuestos que oxidan los materiales de la máquina, así como fallos por sobrecalentamiento. Sin embargo, antes de ver funcionar plantas generadores con estas tecnologías, se deberán superar barreras tales como la de encontrar materiales que garanticen una vida útil lo suficientemente larga, simplificar los procesos de fabricación y abaratar los costes de los equipos auxiliares.

2.1.5. Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)

Las Celdas que funcionan directamente con metanol han generado un enorme interés en aplicaciones portátiles. El hecho de disponer de un depósito que contenga un combustible líquido, similar al de los vehículos autopropulsados, ofrece la posibilidad de rellenarlo cada vez que sea necesario. Además, se podría decir que es más seguro que un depósito lleno de hidrógeno para usar como combustible, ya que el metanol no es tan volátil como éste último. Por otra parte, la disponibilidad del metanol es enorme en comparación con el hidrógeno, ya que, además, puede obtenerse sin demasiadas dificultades del reformado de la gasolina o de la biomasa. Las pilas de metanol directo utilizan como electrolito el mismo tipo de membrana polimérica que las PEM. Sin embargo, el combustible utilizado es metanol, en lugar de hidrógeno puro.

Igual que en las Celdas PEM, el metanol fluye a través de unos canales del ánodo, las reacciones químicas que ocurren en el interior de este un generador

electroquímico se muestran en la Figura 8. Aunque solo tiene una quinta parte de la densidad de energía contenida en el hidrógeno, por unidad de masa, el metanol puede ofrecer más de cuatro veces la densidad de energía por unidad de volumen que el hidrógeno, a 250 atmósferas de presión y en estado líquido. Se puede observar en las ecuaciones de reacción química, que se transfieren seis electrones por cada mol de metanol que reacciona, lo cual es muy superior a los dos electrones transferidos en la celda de hidrógeno. Sin embargo, la comparación se hace sobre un mol de hidrógeno, sino sobre la cantidad de este gas obtenida del reformado de un mol de metanol. Teóricamente, a partir de un mol de metanol se pueden obtener tres moles de hidrógeno, con lo que el número total de carga eléctrica transferida es el mismo en ambos casos.

Un aspecto muy importante a tener en cuenta en las Celdas de Metanol Directo, es el hecho de que la oxidación del metanol produce compuestos carbonados intermedios, lo cual contamina y envenena los electrodos referencia. También se añaden problemas similares a los existentes en las pilas PEM, tales como la baja velocidad de reacción del oxígeno en el cátodo y la pérdida de corriente por el efecto crossover, tan es así que en una pila de este tipo, el efecto crossover puede hacer que se pierda hasta un 30% de combustible.

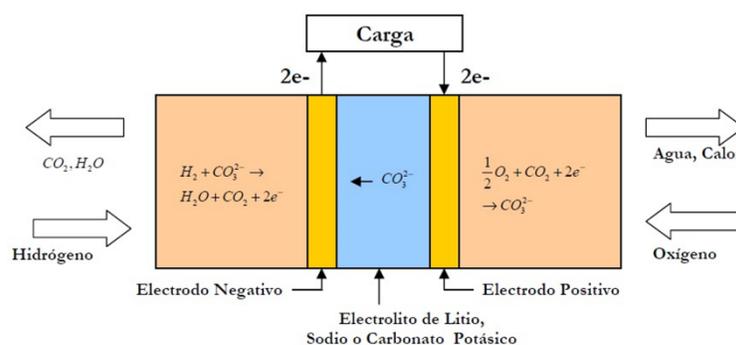


Figura 8. Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).

Respecto a sus características, si se utiliza aire en el cátodo, las pilas DMFC son capaces de generar una densidad de corriente que oscila entre los 180 y

los 250 mAcm^{-2} . La carga de platino suele ser de 4 mgcm^{-2} , cantidad bastante más elevada que la utilizada actualmente en las pilas de hidrógeno. Al día de hoy, la eficiencia de estos dispositivos se encuentra en torno al 40% cuando opera a una temperatura de 100°C , lo cual es considerado como “baja temperatura”. Este hecho convierte a las pilas de metanol directo en dispositivos muy atractivos para aplicaciones en las que se requiera poca potencia. Actualmente existen algunas compañías dedicadas a la investigación y fabricación de prototipos, utilizados por los militares para alimentar pequeños equipos electrónicos y de comunicaciones en el campo [21].

2.1.6. Celdas de combustible de zinc (Z AFC)

Este tipo de generador electroquímico dispone de un electrodo de difusión de gas denominado GDE, (de sus siglas en inglés Gas Difusión Electrode), un ánodo de zinc separado del GDE por una membrana electrolítica, y un separador mecánico que asegura la rigidez del sistema.

Como puede apreciarse en la Figura 9, y al igual que ocurre con otras pilas de combustible, el GDE es una membrana que puede ser atravesada por el oxidante.

El ión OH^- reacciona con el agua para crear hidróxido de zinc, el cual reacciona con el propio zinc del ánodo para crear una corriente eléctrica.

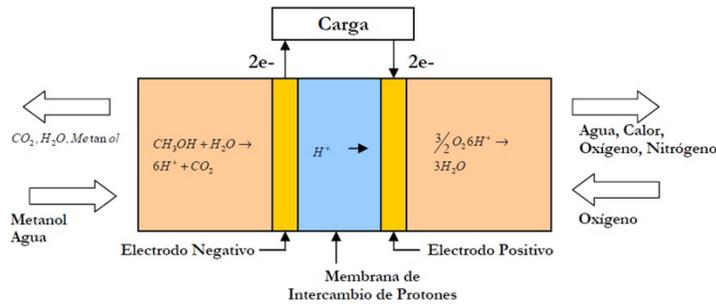


Figura 9. Celda de combustible de aire zinc (ZAFC).

Entonces los dispositivos están dotados de un depósito que contiene zinc en forma de polvo o limaduras, las cuales se regeneran después de utilizarse en la celda. Cuando se consume el combustible, los electrones que se liberan reaccionan con el oxígeno del aire, con lo que se generan una serie de compuestos intermedios de zinc. Después de aprovechar la circulación de los electrones en la carga, se utiliza la electrolisis para devolver estos compuestos a su estado original en forma de polvo de zinc y oxígeno. Este proceso regenerativo se lleva a cabo utilizando una fuente externa de energía, como por ejemplo, una batería o un panel solar, de manera que el proceso se puede repetir tantas veces como se desee.

Por este motivo, las pilas ZAFC son conocidas también como “Pilas Regenerativas”, es más, un sistema de alimentación regenerativo se puede definir como aquel en el que ni se añade combustible, ni se gasta ninguno de los productos obtenidos; Pero también es aquel que precisa de una fuente de energía externa para alimentar un electrolizador que regenere el combustible y los residuos.

La eficiencia de este tipo de pilas esta entre el 30 y el 50%, dependiendo de la temperatura y de las características del electrolizador. La principal ventaja que tiene la tecnología de pilas de zinc sobre las baterías, es su alta energía específica. Las pilas ZAFC se han utilizado para impulsar vehículos eléctricos, y han demostrado ser capaces de generar potencia durante mucho más tiempo que baterías de peso similar.

Como valor añadido, cabe decir que los materiales necesarios para su construcción son relativamente baratos y abundantes, ya que el zinc es un material muy común utilizado en la industria. Es por todo esto que las pilas de zinc podrían utilizarse, sobre todo, en aplicaciones portátiles para impulsar vehículos, o para alimentar equipos de comunicación [26].

2.1.7. Celdas de Combustible Cerámicas (PCFC)

La tecnología PCFC (Figura 10) es un desarrollo reciente dentro del campo de los generadores electroquímicos de potencia. Su funcionamiento se basa en un electrolito cerámico, que presenta una muy alta conductividad protónica a elevadas temperaturas. Este tipo de celdas de combustible difiere del resto en que son capaces de conducir protones a través del electrolito, a temperaturas mucho mayores que las demás, gracias a esta propiedad, las pilas cerámicas no solo ofrecen las mismas ventajas cinéticas y térmicas que las de carbonatos fundidos y que las de óxidos sólidos, sino también las características eléctricas de las Celdas PEM y PAFC.

El hecho de operar a temperaturas muy altas es necesario en este tipo de dispositivos alcanzar una alta eficiencia en el consumo del combustible. Éste se oxida directamente en el ánodo, eliminando el paso intermedio de reformado para obtener hidrógeno, el cual resulta siempre ser costoso, después de oxidarse, se liberan átomos de hidrógeno que son absorbidos por el electrolito cerámico.

La obtención de potencia eléctrica, como tal, se logra gracias a la reacción de oxidación del hidrógeno obtenido tras la oxidación directa del combustible, es interesante mencionar que, al contrario que ocurre en las demás celdas de alta temperatura la oxidación tiene lugar en el ánodo de la celda [27,28].

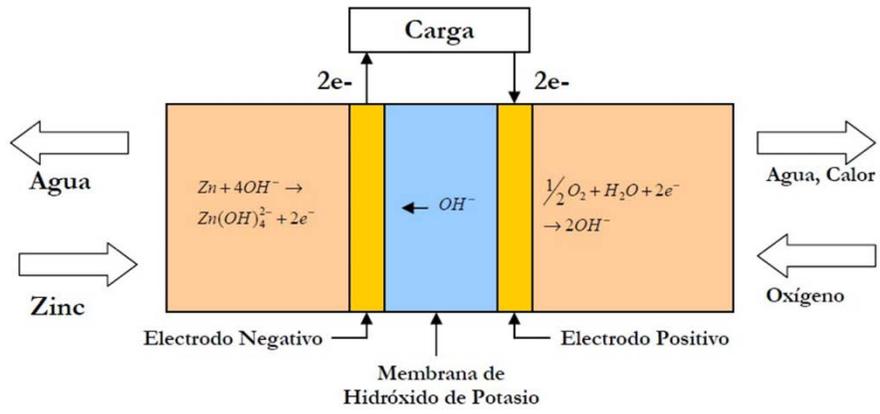


Figura 10. Celda de combustible de electrolito cerámico (PCFC).

Capítulo 3

Celda de Combustible de Membrana Polimérica (PEM)

3.1. Introducción

Como ya se ha mencionado con anterioridad, existen numerosos tipos de celdas de combustible, pero este proyecto está centrado en las celdas de Combustible de Intercambio Protónico (PEM); además, este tipo de dispositivo es, a día de hoy, la que ofrece mejores perspectivas de futuro en el campo de la automoción. La celda tipo PEM es una de las más sencillas conceptualmente, en ella se alimenta el ánodo con hidrogeno gaseoso y el cátodo con oxígeno puro o presente en el aire ambiental.

En la Figura 11 pueden observarse los diferentes elementos en las que se divide una Celda de Combustible PEM, pero básicamente una unidad elemental (celda), se compone de una lámina de electrolito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gases. La misión y funcionamiento de cada uno de estos elementos se explicara a lo largo de este capítulo. Su funcionamiento comienza cuando se suministra hidrogeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de las placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas de difusión de gas. También se puede observar la disposición de las partículas de catalizador a lo largo de la estructura porosa de los electrodos. Con ello se pretende aumentar la superficie de contacto entre los gases reactantes y el propio catalizador, consiguiendo de este modo aumentar la potencia generada, disminuir la cantidad total de platino catalizador y reducir los costes (Ver apartado 3.3.4 “Superficie de Contacto”).

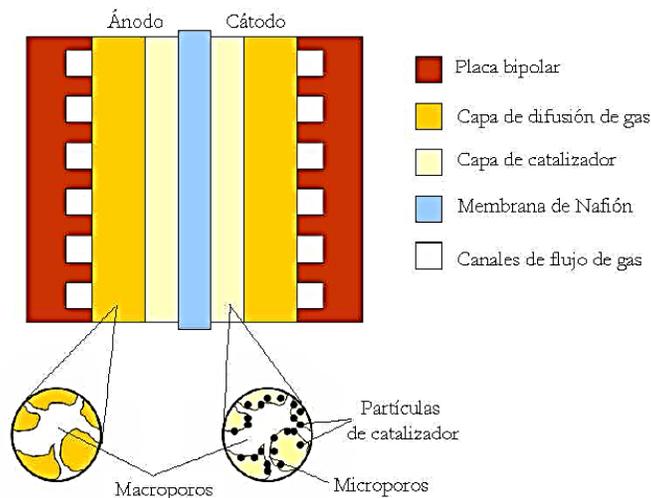


Figura 11. Esquema de funcionamiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.

Una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM está formado por aleaciones metálicas basadas en el platino. Esta capa de catalizador está situada entre la capa de difusión de gases y el electrolito, y en el caso del ánodo tiene como misión disociar la molécula de hidrogeno en protones y electrones (Figura 12). La importancia y funcionamiento del catalizador se explicara con más detalle en la sección 3.3 “Catalizadores”.

Cuando se ha disociado la molécula combustible, los protones atraviesan la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones recorren un circuito eléctrico externo hasta llegar a la carga que se desea alimentar.

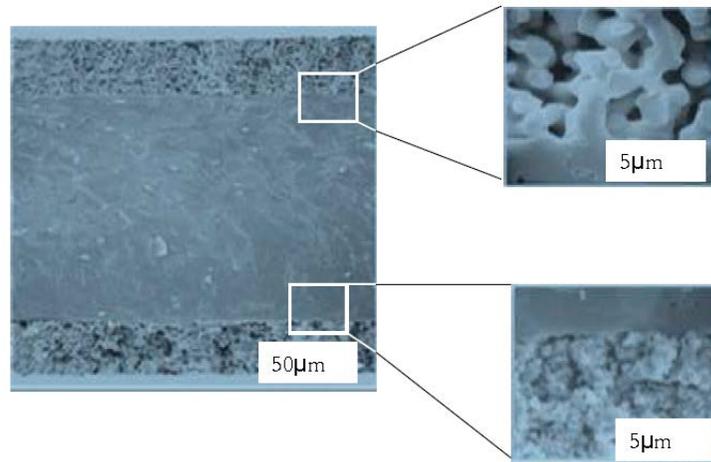
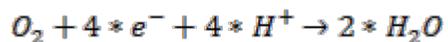


Figura 12. Fotografía de microscopía electrónica de la estructura porosa de los electrodos.

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre este y los gases reactivos, no su espesor ni su peso.

Las reacciones que tienen lugar en el ánodo y en el cátodo son respectivamente:



3.2. Electrolito

La diferencia fundamental entre la pila PEM y el resto radica en el electrolito empleado.

Se trata de una membrana polimérica de entre 75 y 150 micras que recibe el nombre comercial de Nafion, fabricado por Dupont, que es un derivado del Teflón cuya estructura se muestra en la Figura 13. Desde los inicios de la celda de combustible, la función que desempeñaba la membrana era la de proporcionar una barrera a los gases reactantes, y al mismo tiempo una buena conductividad

iónica. En las primeras aplicaciones se utilizaron ácidos fuertes para proporcionar contacto entre las membranas y las superficies catalíticas, pero en posteriores desarrollos se demostró que las celdas individuales funcionaban mejor sin la presencia de ácidos, debidas fundamentalmente a problemas de corrosión [29].

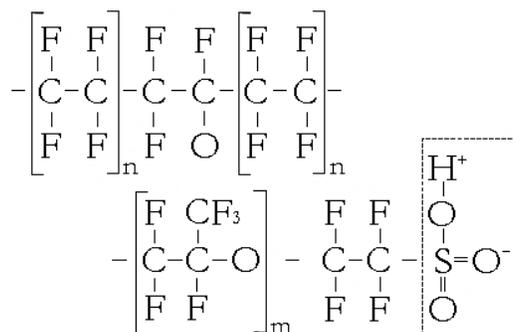


Figura 13. Estructura química del Nafion.

Como resultado de las experiencias acumuladas, las actuales celdas PEM solo utilizan como electrolito la propia membrana hidratada.

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Pero en el caso de las celdas PEM el electrolito usado es un tipo de plástico similar en apariencia a las películas usadas en el ámbito doméstico para envolver alimentos y, como se ha mencionado antes, recibe el nombre comercial de Nafion. Las membranas de este material poseen una extraordinaria estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas. [30].

El electrolito de las celdas PEM es un tanto peculiar, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo esta debe mantenerse húmedo en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que, debido a la estructura química del Nafion, los iones negativos queden retenidos dentro de

él, mientras que solo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

En las PEM estos iones positivos son iones hidrogeno o protones, de aquí la designación “Membrana de Intercambio de Protones”. Este movimiento de cargas positivas en una sola dirección dentro de la celda de combustible es esencial para su correcto funcionamiento, ya que sin este circuito formado por la celda, la conexión entre electrodos y la carga permanecería abierta y no circularía corriente alguna.

Aunque por requerimientos del diseño de las celdas de combustible las membranas de Nafion son muy delgadas, constituyen un medio muy efectivo de separación entre los gases reactantes; puede mantener separados el hidrogeno (combustible) del oxígeno (oxidante), lo que representa una característica fundamental para el buen funcionamiento de la celda.

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de membrana polimérica constituye un buen conductor iónico, pero no así de electrones, ya que su naturaleza orgánica los convierte en buenos aislantes eléctricos. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo del dispositivo deben desplazarse a través de un circuito externo para poder llegar al cátodo y alimentar así a la carga con la que interesa trabajar.

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido poli – perfluorosulfónico, y en el caso del Nafion consta de tres zonas bien diferenciadas [31]:

- Una cadena principal de fluorocarbonos (Teflón), repetida cientos de veces.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.

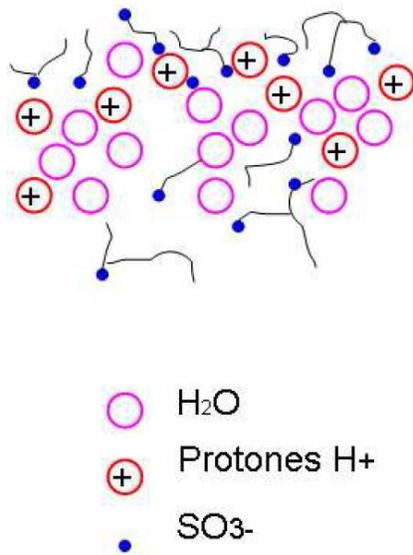


Figura 14. Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion.

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo, propiedad en la que se basa su utilización en la construcción de electrolitos para celdas de combustible para eliminar el agua obtenida en la oxidación del hidrogeno, evitando así el encharcamiento del mismo. Pero para obtener el electrolito como tal es necesario añadir otra fase adicional. El polímero PTFE se sulfata, y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónicos HSO₃. Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ion SO₃.

Como consecuencia de la presencia de estos iones y de los H⁺, se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, de manera que se forman una serie de agrupaciones dentro del material. El ácido sulfúrico es fuertemente hidrófilo, encontrándose en el interior de una estructura hidrófoba.

La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonadas puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos SO₃, y gracias a ellos son capaces de desplazarse. Esta morfología de micro bases separadas esta esquematizada en la Figura 13.

Por lo tanto, puede resumirse que el Nafion es un material con alta resistencia mecánica y química, y que puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que permite a los protones moverse dentro de él con cierto grado de libertad. Sin embargo, la conductividad iónica del Nafion aumenta a medida que lo hace la humedad relativa, pero no así con el incremento de la temperatura, ya que este se ve incapaz de retener agua a temperaturas superiores a los 80°C. Este último es un factor determinante en el diseño de las celdas de combustible tipo PEM [32].

3.2.1. Corrientes internas o “Crossover”

A pesar de que la membrana de electrolito debería ser “impermeable” a los electrones, algunos de ellos consiguen atravesarlo, evitando así recorrer el circuito externo que es lo que interesa. Asimismo, el hidrógeno utilizado como combustible tiene una enorme tendencia a filtrarse, ya que se trata de una molécula muy pequeña, por lo que este también tiende a atravesar la membrana polimérica.

De este modo, tanto los electrones como las moléculas de combustible pueden atravesar el Nafion y llegar al cátodo, con lo que reaccionarían con el oxígeno allí presente sin producir ningún tipo de corriente eléctrica. La consecuencia más inmediata de todo esto es que la tensión de cada célula a circuito abierto es inferior a la esperada, y esta consumirá combustible sin estar produciendo electricidad.

A título de ejemplo, en experimentos con pilas PEM de sección 10cm² se han obtenido consumos de hidrógeno a circuito abierto de 2.24 cm³/h en condiciones normales de presión y temperatura [33].

Además, la variación de las condiciones ambientales provocará cambios en la humedad del electrolito, lo que favorecerá o dificultará el fenómeno del crossover y repercutirá en las oscilaciones de tensión a circuito abierto, afectando así al rendimiento final.

3.2.2. Membranas Poliméricas alternativas al Nafion

A día de hoy hay un enorme interés en la búsqueda de materiales alternativos al Nafion, debido fundamentalmente a su elevado coste y al monopolio al que está asociado. Lo que sí está claro es que las nuevas alternativas deben cumplir ciertos requerimientos, tales como la afinidad a la absorción de agua, la conductividad protónica a bajas temperaturas y la posibilidad de actuar como barrera física frente a los gases reactantes.

Existen pruebas realizadas con óxidos de Polietileno (PEO) aislantes cuya conductividad iónica se basa en las vacantes protónicas, inducidas mediante una sustancia dopante llamada Guanidina. Sin embargo, no poseen una conductividad elevada en condiciones normales de temperatura y humedad [34].

Otra alternativa se basa en las Polietercetonas Sulfonadas (PEEK), los cuales se han mostrado muy prometedores en lo que al precio se refiere. Además, tiene una estructura tal que el efecto crossover queda enormemente reducido, y son capaces de operar a más de 100°C [35].

También existen estudios referentes a sustancias basadas en mezclas de estireno/divinilbenceno y películas de polifluoroetileno/hexafluoropropileno, que junto con un proceso de grafiado y posterior sulfonafion, dan lugar a materiales de fabricación barata y apta para el laminado [36].

Existen estudios en los que se han realizado pruebas con conductores protónicos basados en vidrios, consiguiendo buenas conductividades con energías de activación menores que las del Nafion. Sin embargo presentan una pobre durabilidad química, aunque se trata de un firme candidato a la sustitución de este material [37].

Se han realizado ensayos con materiales híbridos, que son básicamente materiales constituidos por un polímero orgánico y elementos inorgánicos. Antonucci [38] y Aparicio [39] han obtenido membranas híbridas en las que se observan mejoras respecto al Nafion en lo que a temperatura y retención de agua se refiere.

Como nota importante cabe destacar que a día de hoy existen un tipo de membranas cerámicas nanoporosas que pueden ser sustitutivos de Nafion, no solo gracias a su alta conductividad iónica, sino también por su mayor durabilidad química [40].

3. Catalizadores

Toda reacción electroquímica consta de dos reacciones separadas, como se vio en el Capítulo 2 “Funcionamiento General de las Celdas de Combustible”, una semirreacción de oxidación que se produce en el ánodo, y otra de reducción en el cátodo.

En el caso concreto de las celdas PEM, la reacción que se produce entre el hidrogeno y el oxígeno ocurre muy lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que el dispositivo funcione y produzca potencia eléctrica. De hecho, que una molécula de hidrogeno llegue al ánodo y sufra una disociación en iones y electrones no es inmediato ni trivial, pues para conseguirlo se tiene que superar una energía de activación que ha de ser considerablemente inferior a la energía liberada en la reacción para que esta se dé a un ritmo lo suficientemente rápido.

La química nos dice que usar catalizadores o aumentar la temperatura son posibles soluciones a un ritmo de reacción demasiado lento, pero las pilas PEM operan a una temperatura de unos 80°C, por lo que debido fundamentalmente a

los problemas de gestión del agua que se han mencionado con anterioridad aumentar la temperatura resultaría inviable.

Dado que a esta temperatura las reacciones son aún muy lentas, la única solución posible es utilizar catalizadores que aumenten la velocidad de las semirreacciones de oxidación y de reducción. También es importante reseñar que el funcionamiento de las PEM está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del O_2 , la cual es 100 veces más lenta que la reacción de oxidación del H_2 .

Este último punto pasa por ser un factor de vital importancia en la fabricación y diseño de las pilas de combustible, ya que se hace necesario reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin perjudicar por ello el buen funcionamiento del dispositivo.

3.3.1. Funcionamiento de los Catalizadores

Se puede observar que en numerosas reacciones químicas, aunque se mantengan constantes las concentraciones, presión y temperatura, la velocidad de reacción se ve afectada por otros factores (superficie de contacto entre reactivos, estado de las mismas, etc.). Como en el caso de las pilas PEM, existen numerosas reacciones que transcurren muy lentamente cuando se mezclan exclusivamente los reactivos, y que aumentan pronunciadamente su velocidad cuando se introducen otras sustancias. Todos estos hechos que varían la velocidad de las reacciones se denominan procesos catalíticos, y las sustancias responsables de ellos se llaman catalizadores.

De modo que un catalizador no es más que una sustancia que participa en una reacción incrementando su velocidad, pero que no es consumida en la misma ni sufre una alteración química permanente.

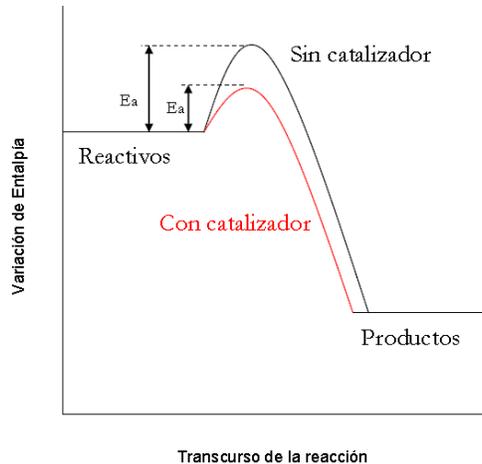


Figura 15. Energía de activación E_a en función del uso de catalizadores.

Los catalizadores forman parte activa en la reacción, formando compuestos intermedios que se descomponen enseguida regenerando el catalizador, por lo que este nunca se consume. Así que se puede decir que el catalizador cambia el curso ordinario de la reacción, que en el caso de las pilas PEM sería extremadamente lento, y que hace que esta transcurra por un camino diferente por el cual la energía de activación es mucho menor, con lo que aumenta su velocidad [41].

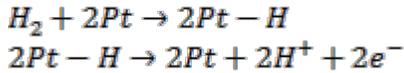
La Figura 15 pretende mostrar una idea cualitativa general del cambio en la energía de activación cuando se utilizan catalizadores.

3.3.2. Catalizadores en las pilas PEM. Adsorción del Hidrógeno

El catalizador que mejor trabaja en ambos electrodos de las pilas PEM es el platino, un material extremadamente costoso y que encarece enormemente estos dispositivos.

Una vez que el combustible (hidrógeno), atraviesa la capa de difusión de la celda y llega al ánodo, este se encuentra con una capa de electrolito basada en platino, el cual cataliza la disociación de la molécula de combustible en dos átomos de hidrógeno enlazados con dos átomos de platino. En este momento, cada átomo de

hidrógeno libera un electrón para formar un ion hidrogeno H^+ , de acuerdo con las siguientes reacciones:



Este proceso de entrada en contacto del hidrogeno con el platino recibe el nombre de adsorción, y está representado de forma esquemática en la Figura 16.

Una vez dissociado el hidrógeno, los electrones son conducidos a través de un circuito externo para alimentar una carga, mientras que lo iones de hidrogeno atraviesan la membrana polimérica de Nafion hasta llegar al cátodo, donde reaccionan con los electrones del circuito externo y el oxígeno para generar vapor de agua.

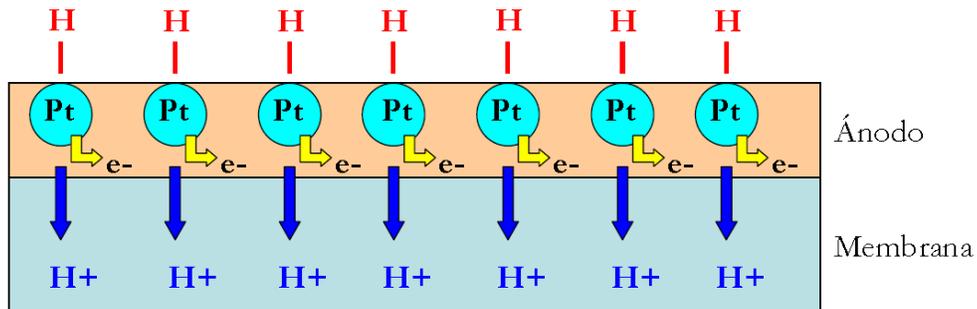


Figura 16. Esquema del proceso de adsorción del hidrógeno sobre el catalizador.

La capacidad de algunos metales para adsorber hidrógeno fue descubierta en 1823 por un ingeniero alemán llamado Dobereiner, el cual encontró que una muestra de paladio con hidrógeno se calienta tanto que era capaz de encender cigarrillos; el descubrimiento se llamó “Encendedor de Dobereiner”. Sin embargo, este “contacto” entre la química y la metalurgia fue estudiado con detenimiento por el químico inglés Thomas Gram en 1866.

Desde entonces, el hidrógeno en los metales fue estudiado por numerosos científicos para diferentes enfoques [42]. Hoy en día se sabe que los metales de

transición, tales como el paladio, el titanio y el platino son capaces de adsorber ciertas cantidades de iones ligeros que inciden sobre su superficie. El número de iones que puede penetrar es una función tanto de la estructura interna del metal como de sus condiciones superficiales.

3.3.3. Contaminantes para las celdas PEM

Las celdas PEM de pequeña potencia reciben el hidrógeno de un tanque a presión, pero el método más efectivo y económico para obtenerlo es el reformado (refinado) de combustibles fósiles, tales como el gas natural. De los procesos de reformado se obtiene hidrógeno y monóxido de carbono (CO); la concentración de este gas a la salida de un sistema típico de reformado es del 1%, lo cual resulta excesivo a sabiendas de que con solo mil veces menos cantidad (10 ppm), se produce una disminución notable en el rendimiento de las pilas de combustible. Este comportamiento se debe a que las moléculas de CO tienen afinidad por el platino, ocupando los huecos de la estructura metálica que en otro caso ocuparía el hidrógeno [43].

Existen métodos para intentar disminuir el envenenamiento del catalizador en la medida de lo posible, tales como la inyección de oxígeno del aire al flujo de combustible, de forma que reaccione con el CO y limpie los sitios catalíticos, pero también se consumirá hidrógeno del combustible. También se pueden utilizar catalizadores de platino/rutenio, los cuales son capaces de tolerar concentraciones de CO de hasta 200 ppm. Otros posibles contaminantes son el azufre (que se encuentra en el gas natural del reformado), el CO₂, así como amoníaco, metales alcalinos, partículas e hidrocarburos pesados. Todo esto conlleva ciertos requisitos de mantenimiento y filtrado de los flujos de hidrógeno y oxígeno, ya que los contaminantes pueden provocar el mal funcionamiento de la celda de combustible.

3.3.4. Superficie de contacto

Lo relevante del catalizador es su superficie, no su espesor ni su peso, por lo que lo ideal sería que se tratara de una lámina delgada para reducir el peso y el coste de la celda.

El área de cada celda determina la corriente máxima extraíble, de modo que una mayor superficie de electrodo en contacto con los gases reactantes facilitara la reacción e incrementara su velocidad. Esta área no se limita al nivel macroscópico (largo y ancho de la placa de electrodo), sino a la superficie microscópica que puede ser miles de veces mayor, dada la necesidad de que el electrodo sea poroso para permitir el flujo de gas [33].

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

El polvo de carbón más ampliamente utilizado es el Vulcan (XC-72), y el platino es dispersado de tal forma que se puede obtener una elevada superficie específica que entra en contacto en el gas reaccionante.

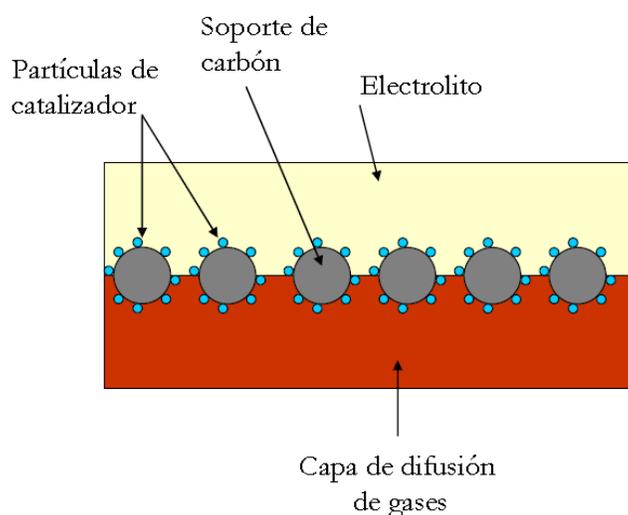


Figura 17. Estructura idealizada de Pt soportado sobre partículas de carbono.

En una reciente revisión sobre las pilas de combustible [44], se publicó que la General Electric Company empezó a desarrollar pilas de combustible de electrolitos solidos poliméricos a principios de los años 50's. La pila desarrollada en los años 60 para el proyecto Géminis usaba 4 mg de Pt por cm^2 de área de membrana.

La actual tecnología varía en función de los fabricantes, pero la cantidad total de platino ha descendido desde los originales 4 mg de Pt por cm^2 hasta menos de 0.5 mg por cm^2 de superficie, lo cual implica una mejora en el funcionamiento de las pilas desde el programa de la NASA. Medido en amperios, la corriente producida ha pasado desde los 0.5 A por mg de Pt hasta los actuales 15 A por mg de Pt [45].

Los críticos de las Pilas de Combustible afirman escépticos que su implantación en torno a una economía del hidrogeno es inviable, ya que no habría platino suficiente en la Tierra para tal propósito. Y sin embargo, informes de la Asociación Internacional del Platino y del Ministerio de Transportes británico aseguran que existen reservas suficientes [46,47].

3.4. Ensamblaje Membrana Polimérica-Electrodos. Placas de Difusión.

Resulta habitual denominar Membrana Electrode Assembly al conjunto formado por el ensamblaje Ánodo/Electrolito/Cátodo, más conocido como MEA (Ensamblaje de Membrana y Electroodos). Como se ha comentado en el epígrafe anterior, la fabricación de los conjuntos MEA ha evolucionado mucho desde los programas de la NASA de los años 60, pero a día de hoy se sigue denominando a estos ensamblajes como MEA3, que incluyen dos electrodos y membrana electrolítica; o MEA5, que incluyen los dos electrodos, membrana electrolítica y placas de difusión de gases (Ver Figura 18).

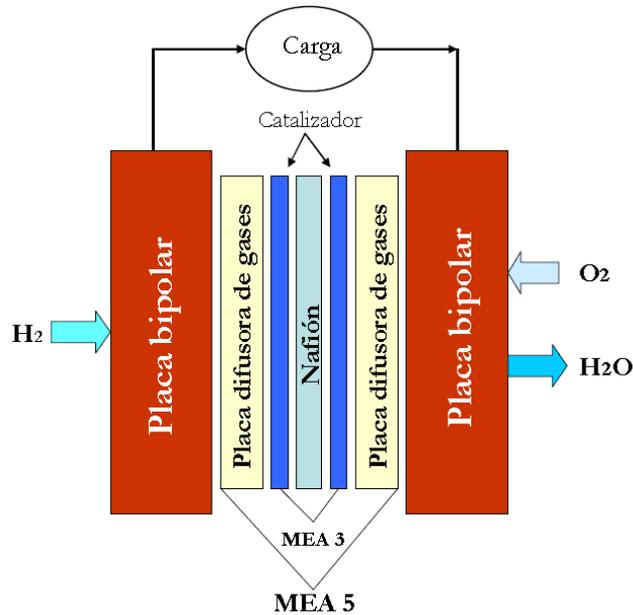


Figura 18.Arquitectura de una celda PEM.

En contra de lo que en un principio podría pensarse los electrodos de un conjunto MEA no se fabrican como tales para las pilas PEM. Se trata en realidad de un complicado proceso de unión entre el material de los electrodos, la membrana polimérica y el catalizador, y afirmar que estos componentes existen por separado resulta admisible solo a nivel docente, ya que en realidad se encuentran “impregnados” unos sobre otros.

El modo de construir un conjunto MEA depende del fabricante, pero se puede decir que una de las formas de fabricación más estandarizada se lleva a cabo en Los Álamos National Laboratory [45].

Las Capas de Difusión de Gases, llamadas en inglés “Backing Layers”, están situadas una junto al ánodo y otra junto al cátodo. Habitualmente se fabrican en un material poroso de tela de grafito con espesor determinado, de modo que sean capaces de conducir los electrones en su desplazamiento a través del circuito externo.

La Figura19 representa la estructura porosa de estas capas y como se sitúan en el esquema general de la celda.

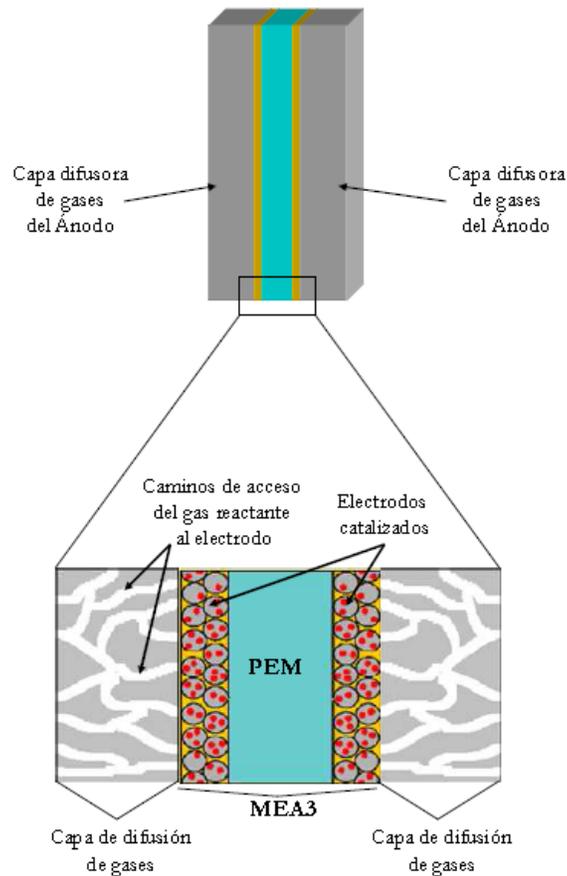


Figura 19. Esquema de las Capas de Difusión de Gases. Los gases reactantes penetran en el apilamiento y se distribuyen uniformemente por la mayor parte de la superficie de los electrodos catalizados.

Las capas de difusión de gases son fundamentales para el funcionamiento de las celdas de combustible, y cumplen básicamente cuatro funciones:

- Facilitar la difusión del gas hasta los electrodos.
- Soportar mecánicamente el conjunto MEA3.
- Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo.

Estas capas de difusión están situadas entre las placas bipolares (de las que se hablara en el siguiente epígrafe), y los electrodos catalizados, de manera que su naturaleza porosa asegure una difusión efectiva de cada gas reactivo en el catalizador. La difusión se refiere al flujo de moléculas gaseosas desde la zona de alta concentración, en el lado exterior de la Backing Layer por donde fluye el gas reactante, hacia la región de menor concentración, el lado interior de la capa de difusión pegada a la capa del catalizador donde el gas es consumido en la reacción.

Se trata, pues, de conseguir que los gases reactantes se distribuyan de tal manera que consigan alcanzar la superficie completa del catalizador y, de este modo, aprovechar al máximo su superficie.

Las capas de difusión también contribuyen en la gestión del agua de la celda. Como se había comentado en el Capítulo 2, tanto un déficit como un exceso de agua pueden hacer que el dispositivo deje de funcionar. De la elección de un buen material depende que la cantidad de agua de la PEM sea la adecuada para lograr que la membrana se mantenga hidratada, permitiendo también que el agua líquida producida en el cátodo sea expulsada de la celda sin llegar a inundarla.

Las capas de difusión están a menudo impermeabilizadas con Teflón para intentar asegurar que la mayoría de los poros del carbono del que están hechas las Capas de Difusión no se inunden de agua, lo que impediría una correcta velocidad de reacción de los gases en los electrodos.

3.5. Placas bipolares

Prensados contra cada una de las dos capas de difusión de gases - también llamadas capas de apoyo o soporte – se encuentra otro componente de la celda elemental de un pila de combustible PEM.

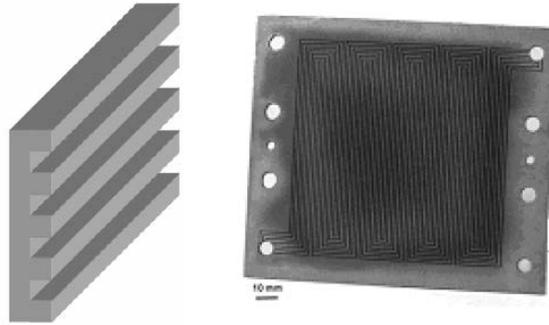


Figura 20. Estructura básica de una placa bipolar (izda.), y ejemplo real de placa de material compuesto carbono-carbono (dcha.), fabricada por el Oak Ridge Nacional Laboratory (U.S. Department of Energy) [30].

Las placas bipolares son los componentes situados en los extremos de una celda, y deben estar fabricadas de un material ligero, fuerte, conductor de electrones e impermeable al gas. Entre los materiales más comunes se encuentra el grafito y algunos metales, pero a todos ellos se une la dificultad de evitar las fugas de hidrogeno, ya que se trata de un gas extremadamente volátil. Las labores de mecanizado suelen ser muy delicadas y complejas, sobre todo con el empleo del grafito; y el uso de algunos aceros implica riesgos de corrosión y fragilidad.

Básicamente, las placas bipolares desempeñan dos funciones:

- Proporcionar un canal de flujo al gas reactante.
- Servir de colectores de corriente.

La cara de la placa bipolar situada junto a la capa de difusión de gas está dotada de unos canales situados sobre su superficie (Figura 20 izda.). Estos canales transportan el gas reactante a lo largo y ancho de toda la superficie de la capa difusora correspondiente (Figura 21).

Tanto el diseño de estos canales “estampados”, como su anchura y profundidad tienen un efecto muy importante en la distribución uniforme de los gases sobre la superficie catalizada del MEA, así como en el suministro y evacuación del agua en todo el dispositivo.

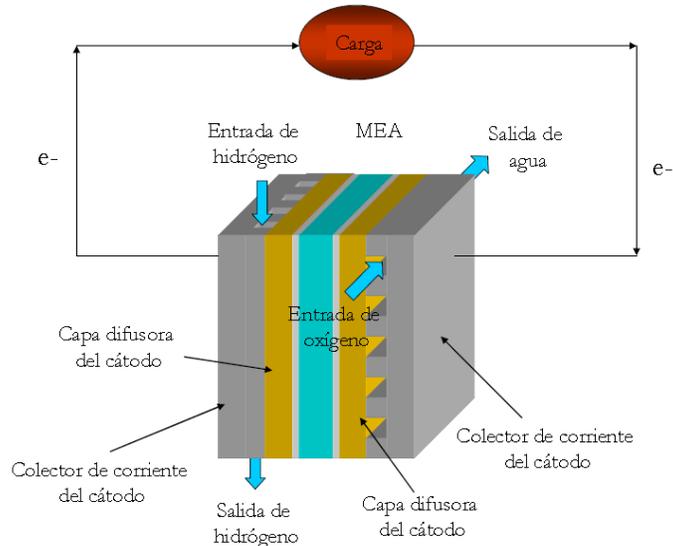


Figura 21. Esquema de una celda elemental completa.

Los electrones producidos en la etapa de oxidación del hidrogeno deben ser conducidos a través del ánodo, la capa de difusión de gases y la placa bipolar, desplazarse a lo largo del circuito externo y reentrar de nuevo en la célula a través de la placa bipolar del cátodo.

3.6. Distribución Uniforme de los Reactantes dentro de cada Célula

Una vez que los gases reactantes han entrado en cada una de las celdas del apilamiento, estos tienen que distribuirse por el área activa de los electrodos catalizados. Está claro que interesa que esta superficie sea lo mayor posible, ya que de este modo se aprovecha al máximo el catalizador utilizado en todo el apilamiento; no tendría sentido utilizar un catalizador si no se puede optimizar su uso dentro del dispositivo.

La manera de optimizar la superficie de contacto entre los gases reactantes y los electrodos catalizados, es utilizar placas bipolares de diferentes formas y tamaños.

El tamaño medio típico de los canales de flujo del interior de las placas bipolares ronda el milímetro, aunque su tamaño definitivo siempre va a depender de la aplicación para la que este diseñada la pila de combustible. Con las técnicas de

micro fabricación actuales, basadas en la fotolitografía, es posible diseñar placas con canales de 0.1 mm, e incluso menores.

Está claro que el tamaño final que alcanzan estos canales es fundamental para el buen comportamiento del generador electroquímico, ya que de ellos dependen, además de la superficie de contacto que antes se ha mencionado, factores tales como la evacuación del exceso de agua o la uniformidad de la temperatura.

Así por ejemplo, para el caso del agua, la forma geométrica de los canales también juega un papel interesante. Los bordes relativamente afilados de las superficies rectangulares son capaces de romper la tensión superficial del agua, de manera que se evita la formación de pequeñas gotas o depósitos que impiden el flujo de gases en su interior [48].

Existen numerosos tipos de placas bipolares, pero hay tres de ellas que han demostrado tener una efectividad especial en el desarrollo de su cometido:

- **Diseño en Serpentin:** el camino que siguen los gases reactantes es continuo de principio a fin. Es fácil de fabricar y bastante fiable, pero una obstrucción podría bloquear el paso de gases a lo largo de su superficie. Además, el gas se va consumiendo a medida que avanza, por lo que es importante suministrarlo en cantidades adecuadas. Si se utiliza aire de la atmosfera como oxidante, este diseño tiende a acumular agua en el cátodo. Por otra parte, debido a la longitud que tienen que recorrer los gases, se producen caídas de presión, por lo que se suelen utilizar varios canales paralelos como diseño alternativo. Sin embargo, estas caídas de presión resultan beneficiosas en las Pilas de Membrana de Intercambio de Protones, ya que contribuyen en la extracción del agua sobrante en forma de vapor.
- **Diseño en Paralelo:** los canales de flujo requieren menos cantidad de gas para que la pila funcione correctamente, además de asegurar una mejor

distribución y menores caídas de presión. Si el generador funciona durante largos periodos de tiempo utilizando aire atmosférico como oxidante, surge el problema de la acumulación de agua en los canales de flujo. El problema de esta configuración es que cualquier obstrucción haría que el gas que circula por su interior se redistribuya por el resto de canales, dejando sin utilizar una parte del catalizador del electrodo correspondiente.

- **Diseño Interdigital:** en este caso el flujo de los gases reactantes es paralelo a la superficie del electrodo y, a menudo, los canales no son continuos desde la entrada hasta la salida. Estos están cortados (ver Figura 22), lo cual resulta beneficioso, ya que el gas que penetra en ellos está sometido a presión y se ve forzado a atravesar las superficies porosas de los electrodos catalizados. Esta característica resulta efectiva a la hora de extraer el agua sobrante del interior del apilamiento.

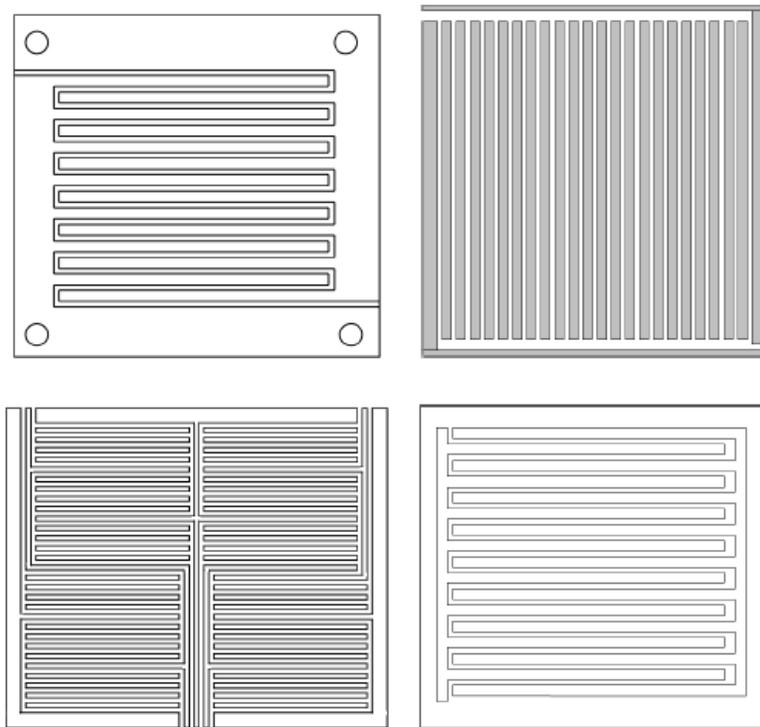


Figura 22. Distintos tipos de diseños de Placas Bipolares. “Serpentín” (Arriba izquierda); “Paralelo” (Arriba derecha); “Interdigital” (Abajo, izquierda y derecha).

3.7. Distribución Uniforme de los Reactantes a las Celdas

De acuerdo con lo visto hasta ahora, queda claro que uno de los factores que más limitan las características de una celda de combustible es la demanda de potencia que se hace de ella. El mero hecho de conseguir que un generador electroquímico de potencia mantenga el suministro de energía durante los picos de demanda constituye, por sí solo, un reto para los diseñadores.

Debido a que el comportamiento de la celda es muy dependiente del flujo de los gases reactantes que intervienen en las reacciones electroquímicas, resulta absolutamente necesario conseguir que cada celda del apilamiento reciba aproximadamente la misma cantidad de reactantes; una distribución desigual de estos gases resulta en un comportamiento irregular del apilamiento.

La uniformidad en la distribución de gases se consigue alimentando cada célula del apilamiento en paralelo, mediante colectores múltiples que pueden ser externos o internos.

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

Para las celdas PEM, los colectores internos de distribución resultan mucho más ventajosos, ya que no solo proporcionan un caudal aceptable de los reactantes, sino porque presentan menos problemas de sellado. Otra de las ventajas es su flexibilidad a la hora de diseñar la dirección de flujo de los canales.

Sin embargo, el principal inconveniente es que el diseño de las placas bipolares puede llegar a ser bastante complejo, lo cual encarece los costes de producción [49,50].

Básicamente, existen dos configuraciones para distribuir los gases reactantes a cada celda del apilamiento:

1. Forma en “U”, también llamado “De flujo Inverso”. El gas entrante circula en sentido contrario al del gas saliente.
2. Forma en “Z”, también llamado “De flujo Paralelo”. El gas entrante circula en el mismo sentido que el gas saliente.

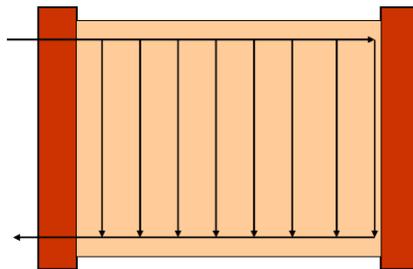


Figura 23. Configuración de Flujo Inverso.

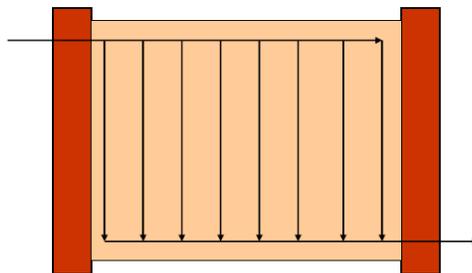


Figura 24. Configuración de Flujo Paralelo.

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

Las caídas de presión (Perdidas por transporte de masa) de los gases reactivos cuando circulan por el interior de estas estructuras, se debe fundamentalmente a pérdidas por rozamiento en las “tés” y en los “codos” de los canales, ya que obligan al fluido a cambiar bruscamente de dirección.

En los libros de fluido mecánica estas se consideran pérdidas menores; pero en el caso de las pilas de combustible no pueden ser despreciadas de ninguna manera. Existen estudios que demuestran que la distribución de fluidos dentro de las estructuras canalizadas de las pilas de combustible, dependen de estas caídas de presión [51]. Concluyen, además, que las pérdidas de presión debido a las particularidades geométricas del interior de la pila, deben determinarse experimentalmente para cada diseño de apilamiento.

Como regla general para los canales de flujo, se deben cumplir los siguientes requisitos:

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

3.8. Concepto de Apilamiento de Celdas Elementales

Tal y como se ha comentado a lo largo de este capítulo las celdas elementales funcionan por debajo del 100% de eficiencia; la tensión de salida de una célula elemental ronda los 0.7V, y su eficiencia no es mucho mayor del 60%.

Ya que la inmensa mayoría de las aplicaciones necesitan tensiones mucho mayores, la tensión necesaria se obtiene conectando en serie las celdas elementales y formar así un apilamiento denominado Fuel Cell Stack; esto es lo que finalmente se conoce como Pila de Combustible, propiamente dicha.

Para evitar en la medida de lo posible un aumento del precio y del peso del dispositivo, las celdas elementales se unen entre sí mediante las placas bipolares, de manera que se utiliza una sola placa con doble canalización entre cada una de las superficies activas según se indica en la Figura 25. Es importante reiterar que estos elementos están fabricados con materiales impermeables al gas, ya que de otro modo los gases reactantes podrían mezclarse y reaccionar antes de tiempo, por lo que los electrones obtenidos no se podrían aprovechar.

Los métodos de fabricación de las placas bipolares son poco conocidos, ya que en la mayoría de los casos suelen ser patentes protegidas. Sin embargo, son procedimientos caros debidos fundamentalmente a que tienen una cierta “componente artesanal”. Sin embargo, se sabe de la existencia de métodos de fabricación que prometen menores costes y amplias posibilidades de automatización [52].

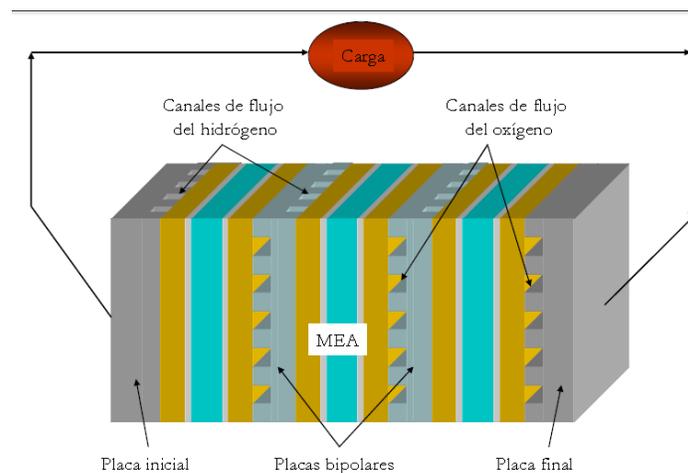


Figura 25. Unión de celdas elementales mediante placas bipolares de doble canalización.

En cualquier caso y a corto plazo, el área de una celda puede variar entre unos pocos cm^2 hasta superficies mayores; una pila puede tener unas pocas celdas apiladas o cientos de ellas conectadas en serie mediante placas bipolares, y para aplicaciones en las que se necesita gran potencia se pueden usar varios stacks combinados en serie o en paralelo.

3.9. Diseño del apilamiento.

De acuerdo con todo lo que se ha visto hasta ahora, queda claro que son numerosos los parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de diseñar una celda de combustible.

Aunque existen varios tipos de configuraciones, la más comúnmente utilizada en las Pilas de Membrana de Intercambio de Protones es la de las placas bipolares. Y sin embargo, los materiales y métodos de fabricación usados difieren solo ligeramente unos de otros. En esta configuración, una sola placa bipolar conductora está en contacto con el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente, dejando de este modo ambas celdas conectadas en serie. Además, esta configuración aporta pérdidas eléctricas mínimas al total del sistema.

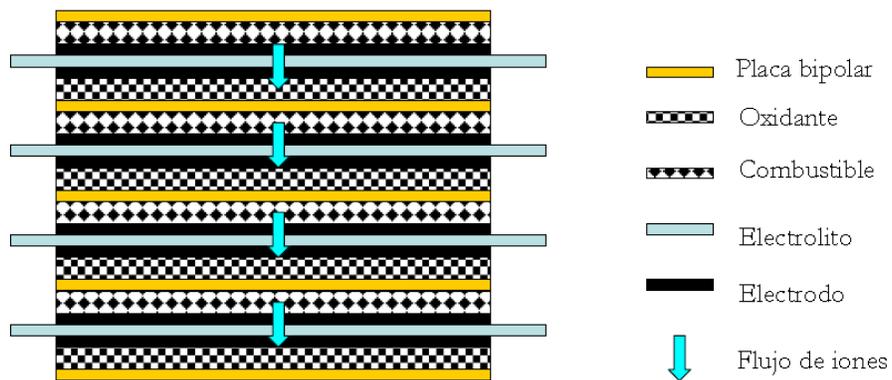


Figura 26. Interconexión vertical de celdas mediante el método de la placa bipolar.

Un sistema alternativo al de la conexión vertical de celdas independientes, es el de la conexión lateral. Mientras que la conexión vertical es adecuada para sistemas que demandan gran cantidad de potencia, la conexión lateral (también llamada horizontal), es más apropiada para aplicaciones portátiles tales como ordenadores portátiles, PDA's a teléfonos móviles.

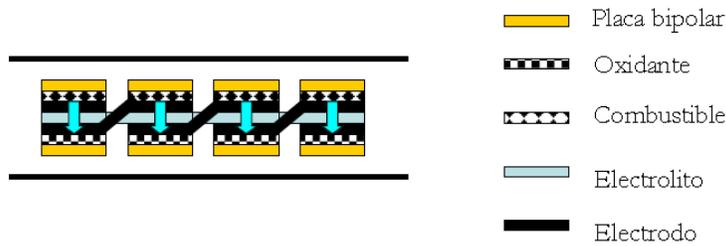


Figura 27. Interconexión lateral de Bandas entre celdas adyacentes.

La Figura 3.17 representa una configuración lateral denominada “De Bandas”, en la que el cátodo de una célula está eléctricamente conectado al ánodo de la siguiente, rodeando o atravesando el electrolito.

Tal y como se ha mencionado más arriba, este sistema ocupa menos espacio que un apilamiento vertical convencional, pero como a cada acción se opone una reacción, no todo son ventajas. La principal dificultad de esta configuración está en la propia conexión.

Si la interconexión se realiza rodeando el electrolito por su perímetro, se hace necesario utilizar conductores más largos, lo que aumenta las pérdidas resistivas. Aunque las pérdidas por conducción eléctrica pueden considerarse despreciables frente a las iónicas (en la mayoría de los casos), esto no es aplicable en las pilas de baja densidad de potencia, por lo que el aumento de longitud de los conductores eléctricos disminuye enormemente la flexibilidad de este tipo de sistemas.

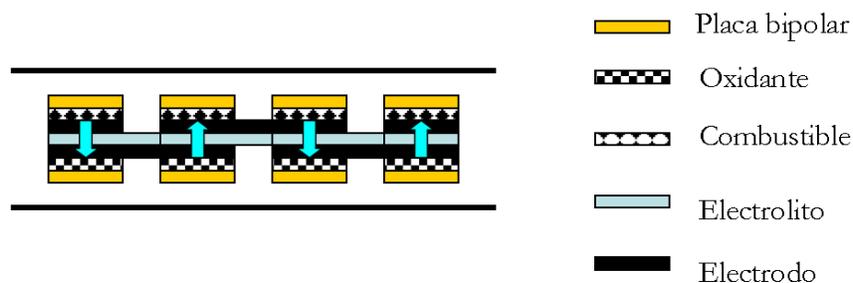


Figura 28. Interconexión lateral en Zig-Zag. La principal diferencia entre esta configuración y la de Bandas, es que la conexión entre celdas se lleva a cabo a un solo nivel, con lo que no se necesita atravesar la membrana polimérica.

Por otra parte, cuando se realiza la conexión a través de la propia membrana polimérica, se pueden producir enormes pérdidas por fugas de combustible. Pero esto se convierte en un auténtico desafío técnico, por el mero hecho de aumentar de volumen cuando está húmeda, lo que puede generar, además de los anteriores, problemas de integridad estructural [53].

Para solventar los problemas asociados a la configuración de Bandas, se ha desarrollado un sistema en zigzag, en el que la orientación de cada célula se invierte en orden par. Es decir, el ánodo de la primera célula se conecta al ánodo de la segunda, con lo que dicha célula tiene que invertir su orientación a fin de conseguir que la conexión eléctrica se lleve a cabo al mismo nivel. Esta configuración en zigzag puede observarse en la Figura 28, en la que las flechas indican el flujo de los reactantes entre las distintas celdas [53].

Debido a la complejidad de un sistema electroquímico de generación de potencia, se tienen que tener en cuenta numerosos factores y limitaciones para poder desarrollarlo correctamente. Estas limitaciones son las siguientes:

- Tamaño, peso y volumen
- Costes
- Temperatura de operación
- Gestión del agua y Humidificación
- Presiones parciales de combustible y oxidante
- Tipo de pila y almacenamiento

Como cabe esperar en cualquier diseño de ingeniería, estas limitaciones se traducen después en requerimientos reales.

Capítulo 4

1. Motivación

Una celda de combustible es un sistema avanzado de energía sustentable, limpia y amigable para el medio ambiente. Las celdas de combustible pequeñas han proporcionado importantes ventajas en aplicaciones electrónicas portátiles sobre sistemas de baterías convencionales. Los costos competitivos, la recarga instantánea y de alta densidad de energía hacen que las celdas de combustible sean ideales para suplantar las baterías en dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, la celda de combustible tipo PEM tiene una fuerte dependencia de los subsistemas de refrigeración, humidificación y aire de alimentación y no sería práctico en pequeñas aplicaciones. El aire que se utiliza en las celdas de combustible PEM, son partes móviles (instrumentos externos de humidificación, ventiladores o bombas). El oxígeno necesario para la reacción electroquímica de celda de combustible se toma directamente del aire que la rodea por convección natural y difusión a través del respaldo de difusión de gas en el electrodo de cátodo.

4. 2. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es el de desarrollar un sistema de humidificación para celdas de combustible, donde podamos controlar el flujo de los gases de entrada para la alimentación de nuestra celda y la temperatura a la que se requiere que los gases sean suministrados, debido a que la distribución de la temperatura y la humedad en una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) son factores críticos que influyen en el rendimiento de la celda.

4. 3 Hipótesis

Existen numerosos trabajos en los que se estudia la eficiencia de las celdas de combustible de intercambio protónico, donde se consideran como variables principales, los flujos de gas que se suministran, el tipo de membrana así como los diferentes catalizadores, las distintas geometrías de los platos bipolares, todas estas variables en conjunto nos determinan la eficiencia de trabajo de la celda, es posible lograr medir cuanta humedad es generada o requerida en la celda para obtener su mayor eficiencia sin tener que desensamblarla o usar costosos sistemas como cámaras de censado térmico o infrarrojas, es decir, usando un sistema de arreglo electrónico con sensores de temperatura y humedad, podemos determinar y controlar los flujos de los gases así como la temperatura requerida para obtener la mejor eficiencia de nuestro sistema.

4. 4 Objetivos específicos

- a) Comprender la forma de trabajo de una celda de combustible.
- b) Determinar las variables para las cuales la celda es más eficiente.
- c) Construir el arreglo electrónico para poder obtener los datos de censado.
- d) Fabricar el sistema de humidificación por donde se harán pasar los gases y así en función a la temperatura y a la presión de los mismos, obtener la mejor eficiencia de trabajo de nuestra celda.
- e) Fabricación de nuestra celda de combustible para poder comparar los resultados con las de una celda comercial.

Capítulo 5

1. Metodología

Existen varios tipos de Celdas de Combustible las cuales se encuentran en diferentes etapas de investigación y desarrollo. Estas se clasifican generalmente por la sustancia que sirve como puente para el intercambio de iones entre el ánodo y el cátodo (electrolito): Ácido fosfórico (PAFC), Alcalinas (AFC), Carbonato Fundido (MCFC), Óxidos Sólidos (SOFC) y Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC). Se fabricaron platos bipolares (colectores) de corriente, de Acero Inoxidable y Aluminio, en el proceso de diseño y construcción de una monocelda. Se variaron parámetros críticos tales como la forma y el tamaño de los canales de flujo de gases. Los platos bipolares serán utilizados en la construcción de una monocelda y evaluados en una estación de pruebas de celdas de combustibles, lo cual nos permitirá conocer su comportamiento y estabilidad.

En general una PEMFC es relativamente sencilla, sus partes y componentes son mostrados en la figura 29. El ensamble membrana/electrodos puede verse como la estructura genérica de una celda electroquímica: electrodo/electrolito/electrodo, empacada en la forma de un “sándwich” de tres películas delgadas. Este ensamble “*Membrane Electrode Assembly*” (MEA), de espesor menor que un milímetro, es el corazón de la celda de combustible.

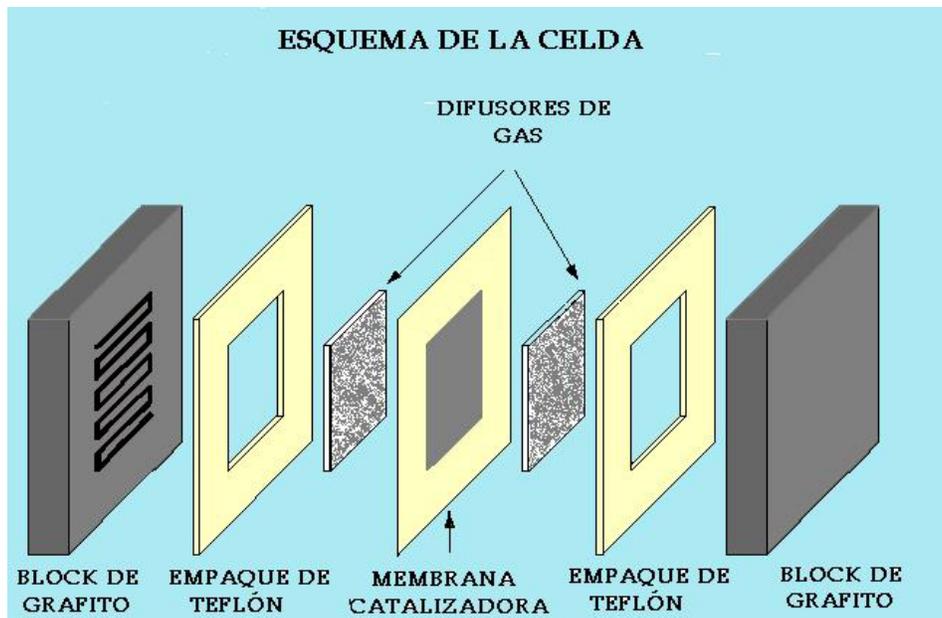


Figura 29. Esquema de las diferentes partes y componentes de una PEMFC.

Para el desarrollo experimental y la fabricación de la MEA donde se busca probar el modelo obtenido. El ensamble debe fabricarse de tal forma que la estructura de las capas permita a los gases llegar a los sitios reactivos, así que se desea que la MEA cuente con alta conductividad eléctrica, alta conductividad iónica para los protones y fácil remoción del agua líquida formada en la reacción catódica. Con algunas modificaciones de los parámetros se pueden obtener resultados que se ajusten a las medidas experimentales.

5.2. Ensamble de la MEA

El Ensamblaje Membrana-electrodo o MEA (Membrane Electrode Assembly) puede considerarse el corazón de una PEMFC. La MEA está típicamente entre las dos placas bipolares. La MEA consta de la membrana de intercambio protónico en su centro, las capas de catalizador a cada lado y, en sus extremos, las GDL (Gas Diffusion Layers) las capas de difusión de gas. Estos componentes se fabrican típicamente por separado, y son compactados en una

sola unidad a altas presiones y temperaturas. El resultado final tiene un espesor de menos de un milímetro [35].

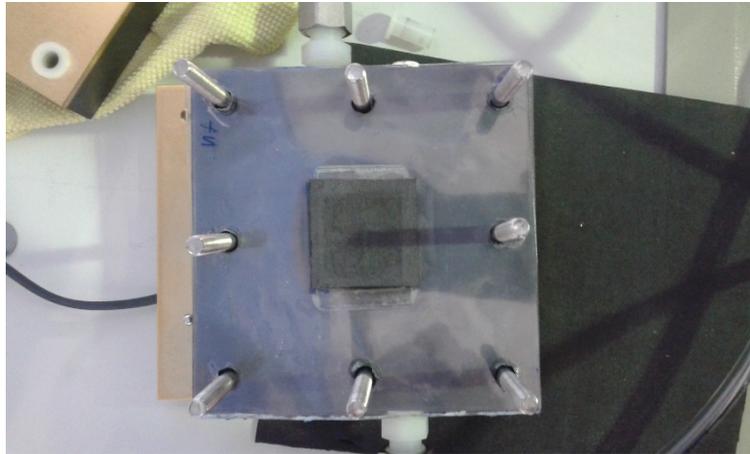


Figura 30. Membrana de Tela de Carbón.

La GDL (Gas Diffusion Layer) es una capa porosa, construida típicamente de papel de carbón, que cumple una doble función: por una parte asegura que los gases se difundan homogéneamente a la capa del catalizador. Esto es fundamental si se quiere maximizar el aprovechamiento de las partículas de catalización, normalmente platino, de alto coste. Debe, por tanto, maximizarse en todo momento la interface de reactantes y electrodos. En segundo lugar, el material debe ser buen conductor eléctrico para transportar los electrones hacia y desde la capa del catalizador, minimizando las pérdidas óhmicas. La capa de difusión de gas también colabora en la gestión del agua en la pila, permitiendo mantener la hidratación de la membrana. La cantidad de agua existente en la membrana, como se verá más adelante, es un parámetro muy importante de diseño. Los rangos de espesor usuales para estas capas se diseñan entre los 100 μm y 300 μm . A menudo esta capa es recubierta de Teflón (PTFE), para asegurar que los poros por donde se difunde el gas no se congestionen con el agua líquida [35].

5.3 Proceso de Fabricación

El ensamble debe fabricarse de tal forma que la estructura de las capas permita a los gases llegar a los sitios reactivos, así que se desea que la MEA cuente con alta conductividad eléctrica, alta conductividad iónica para los protones y fácil remoción del agua líquida formada en la reacción catódica. La fabricación del ensamble membrana-electrodos involucra muchos pasos y por lo tanto son muchas las variables que afectan su desempeño electroquímico, ejemplo son los materiales para los componentes, la cantidad de la tinta catalítica, el método de depósito de la tinta y las condiciones de prensado del ensamble. El equipo y herramienta utilizados para la preparación de la tinta catalítica de las MEA se enlistan a continuación:

- Balanza electrónica.
- Viales.
- Vaso de precipitados de 20 ml.
- Baño ultrasónico.
- Horno para laboratorio.
- Micropipeta.
- Puntas para micropipeta
- Pinzas de laboratorio.
- Cinta parafilm.
- Espátula de laboratorio.
- Cúter.
- Caja petri de vidrio.
- Caja petri de plástico

5.4. Preparación de la membrana de Nafion

La membrana utilizada para la fabricación de los ensambles fue la membrana Nafion 115 (Du Pont) previamente sometida a un tratamiento de activación para remover impurezas y minerales orgánicas. Este tratamiento consiste en:

- Sumergir la membrana en un recipiente de vidrio que contenga peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% durante 45 minutos.
- Enjuagar con agua desionizada en ebullición durante 15 minutos.
- Colocar en una solución en ebullición de ácido sulfúrico 1 Molar durante 45 min.
- Enjuagar de nuevo con agua desionizada en ebullición por 15 min.
- Posteriormente, almacenar en agua desionizada.
- En este caso la membrana ya estaba preparada y lista para usarse por lo que no hubo necesidad de llevar acabo dicho procedimiento, simplemente con un cúter se recortaron cuadros de $4.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$.



Figura 31. Membrana de Nafión.

5.5. Preparación de la tela de carbón

La tela empleada como sustrato para el catalizador, es la tela de carbón tratada con teflón GDLLT 1200-W, de uso exclusivo para celdas de combustible

(características técnicas). Para la preparación de la tela se realizaron las siguientes acciones:

- Recortar cuadros de tela de 3.1 x 3.1 cm,
- Colocar la tela recortada en una caja petri de vidrio y llevar a un horno para laboratorio a 100 °C durante 30 min para retirar la humedad.
- Retirar del horno; manipular con una pinza de laboratorio para evitar tocar las telas con las manos; además, hay que evitar que se contaminen con otra sustancia.
- Posteriormente, pesar la tela en la balanza electrónica. Almacenar en caja petri de plástico, con una etiqueta de identificación.

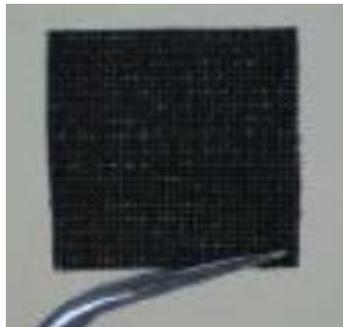


Figura 32. Tela de carbón preparada para el ensamble.

5. 6. Preparación de la tinta catalítica

Para la preparación de la tinta catalítica se usaron los siguientes materiales:

- Solución acuosa de Nafion al 5% de Electro Chem, Inc.
- Alcohol isopropílico (2-propanol).
- Platino-Vúlcan (EC-20-PT 20 wt% Pt/XC72 5g). Vulcan XC-72 con 1 mg/cm² de Pt. (30% Pt, y 70% Vúlcan).

- Las proporciones de cantidad de material varían de acuerdo al método de deposición de la tinta catalítica, en este caso se usó el método: brushing (aspersión). Proporciones para la tinta catalítica, para un electrodo de 1 cm²
- 10 mg de Platino-Vúlcan (EC-20-PTC 20 wt% Pt/XC72 5g).
- 54 ml de Nafion 115 líquido.
- 54 ml de alcohol isopropílico.



Figura 33. Impregnación de la tinta catalítica en la tela de carbón.

Metodología para la preparación de la tinta catalítica:

- 1) Utilizando una balanza electrónica calibrada, un vial y la espátula de Laboratorio, se pesa la cantidad de Pt/Vulcan necesario. Esto se debe hacer con mucho cuidado para evitar desperdicios en el proceso.
- 2) Con la micropipeta se mide la cantidad necesaria de solución de Nafión para cada uno de los electrodos, y se añade al vial.

3) Se retira la punta de la micropipeta y se coloca otra punta para el alcohol Isopropílico, (para no contaminar las puntas) y se deposita el alcohol isopropílico.

4) Se tapa el vial y se sella con cinta para film para evitar posibles fugas durante el mezclado. El vial se coloca en una placa de unicel con un orificio, para mantenerlo en posición vertical y no se hunda, y se lleva al baño ultrasónico durante 30 minutos aproximadamente esto se hace con la finalidad de que el mezclado se realice de una forma homogénea.

5) Se retira del baño ultrasónico y se coloca en un lugar seguro y en posición vertical para que no se desperdicie; se realiza el pintado inmediatamente para evitar que el alcohol contenido en la tinta se evapore.



Figura 34. Pesado de Pt/Vulcan en la báscula granataria.



Figura 35. Solución sometida a un baño sónico para que la mezcla sea lo más homogénea posible.

5. 7. Sellado de la MEA

Los sellos que se emplearon para sellar el compartimento entre el campo de flujo y los electrodos (sello de la MEA), fueron fabricados de plástico comercial para enmicado de credenciales, con un grosor de 0.30 mm. Por la facilidad de manejo y ser materia de bajo costo.

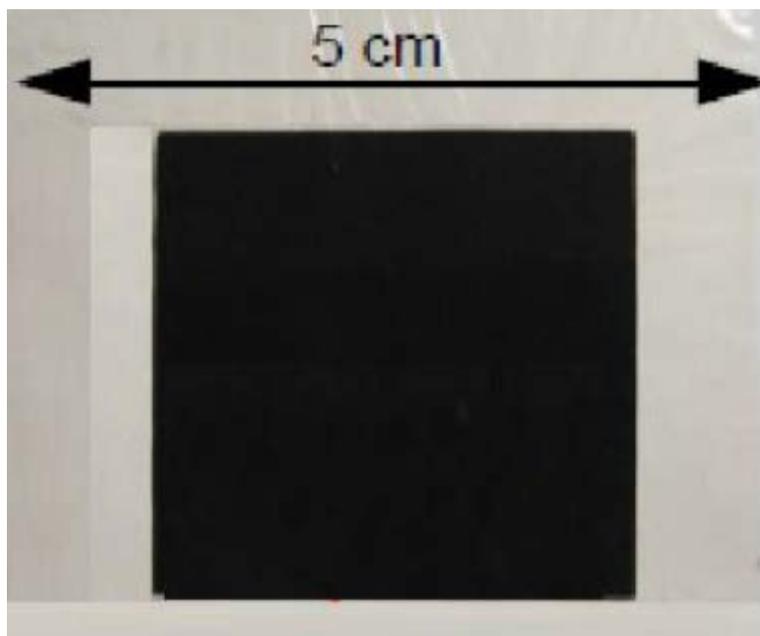


Figura 36. Sello realizado con mica.

5. 8. Prensado de la MEA

El prensado de la MEA consiste en unir en un solo dispositivo la membrana de intercambio protónico y los electrodos mediante prensado en caliente, se realizó mediante una prensa Carver modelo 3889. Con 2 Toneladas de presión y una temperatura de 135 °C, durante 2 minutos, para realizar esta operación se utilizan los siguientes materiales y equipo:

- 2 placas planas de acero inoxidable con acabado espejo de 5 x 5 cm.
- Membrana activada de Nafion 115 de 3 x 3 cm.
- Electroodos.
- Papel aluminio
- Prensa hidráulica marca Carver con placas de calentamiento.
- Cotonetes de algodón.
- Acetona
- Cronómetro.
- Caja petri.
- Agua des ionizada.

Para llevar a cabo el prensado de la MEA se sigue la siguiente metodología:

- 1) Con el algodón y acetona, se limpian las superficies de las placas donde se colocará el electrodo para evitar sustancias contaminantes que afecten la MEA.
- 2) Se coloca el papel aluminio sobre la mesa, y sobre ella, una placa de acero inoxidable.
- 3) Con las pinzas se coloca con cuidado el ánodo en el centro de la placa, con la superficie con tinta hacia arriba.

- 4) Con las pinzas, se coloca la membrana de Nafión sobre el ánodo, tratando que quede lo más centrado posible.
- 5) Se coloca el cátodo, con la cara con tinta hacia abajo, cuidando, que coincida y quede alineado con el ánodo.
- 6) Con la ayuda del marcador, se identifica con una etiqueta el cátodo (o el ánodo).
- 7) Con mucho cuidado, se coloca la otra placa de acero inoxidable, para evitar que se muevan los electrodos; posteriormente se envuelve con el papel aluminio.
- 8) Se enciende la prensa hidráulica, y se programa para que ambas placas alcancen una temperatura de 135 °C.
- 9) Se coloca el ensamble en la prensa y se empieza a ejercer fuerza sobre el ensamble. Cuando alcance la fuerza indicada, se inicia el cronómetro.
- 10) Finalizado el tiempo, se retira la fuerza de la prensa y posteriormente se retira el ensamble de la prensa.
- 11) Se retira el papel aluminio de la placa de acero inoxidable; con la ayuda de las pinzas se retira el ensamble en la placa de acero inoxidable y se almacena en una caja petri con un poco de agua des ionizada, esto para mantener a la membrana humectada.



Figura 37. Prensado del ensamble.



Figura 38. Retiro de la MEA del papel aluminio para su almacenaje con agua desionizada.

Es necesario la activación de la membrana y la remoción de impurezas para lo cual se sumerge la membrana totalmente el peróxido de hidrógeno durante 1 hora, posteriormente fue enjuagada en agua des ionizada que se encontraba en ebullición durante 30 minutos con el objetivo de remover el peróxido de hidrógeno, para la activación se sumergió en ácido sulfúrico 1 M durante 1 hora volviendo a enjuagar en agua desionizada en ebullición por 30 minutos. La tela de carbón absorbe humedad del medio ambiente para su remoción fue colocada dentro del horno a 100°C durante 1 hora, posteriormente fue colocada dentro de una caja petri y sellada con cinta parafilm para evitar la absorción de humedad. La tinta catalítica fue preparada considerando el depósito de 1 mgcm^{-2} de Platino en peso para un área de 9 cm^2 con 180 mg de Platino-Carbón, 972 μL de Nafion líquido y 972 μL de alcohol isopropílico.

5. 9. Fabricación del humidificador

Un humidificador tiene la función de mantener constante la humedad relativa del ambiente y como es una parte importante en una celda de combustible se diseñó un modelo que se pudiera construir y así realizar un prototipo que nos ayude a elevar o disminuir la humedad relativa de los gases utilizados en una celda de combustible PEM, para ello fue necesario utilizar Solid Works versión 2014 para

realizar diferentes diseños los cuales consisten en un serpentín que nos ayuda a incrementar el recorrido del gas, y en algunos casos también cuenta con un depósito de agua que nos pudiera permitir tener agua de ser necesario. El proceso para la fabricación de nuestro sistema se explica de manera general en el siguiente diagrama de flujo.

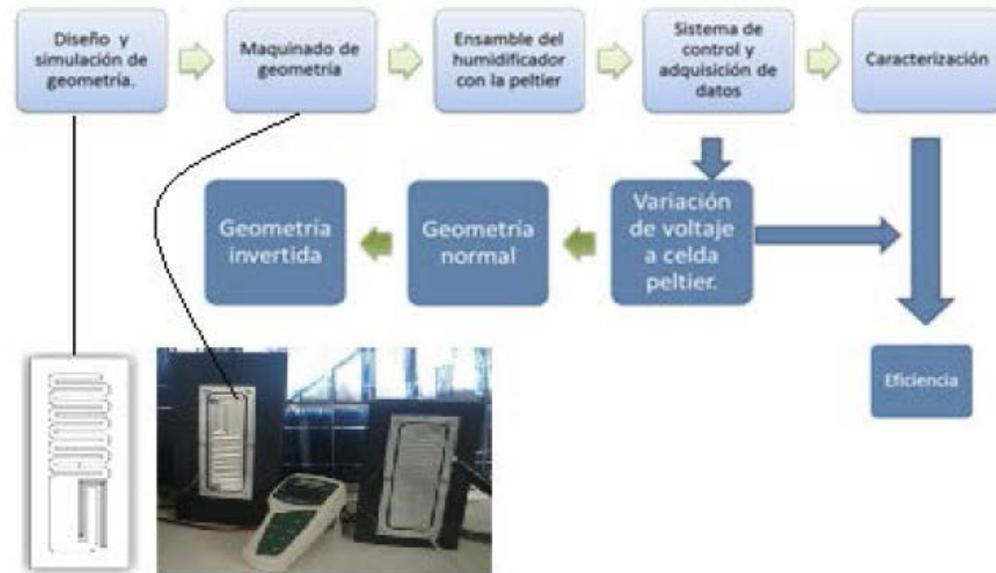


Figura 39. Diagrama de flujo para la fabricación de nuestro prototipo.

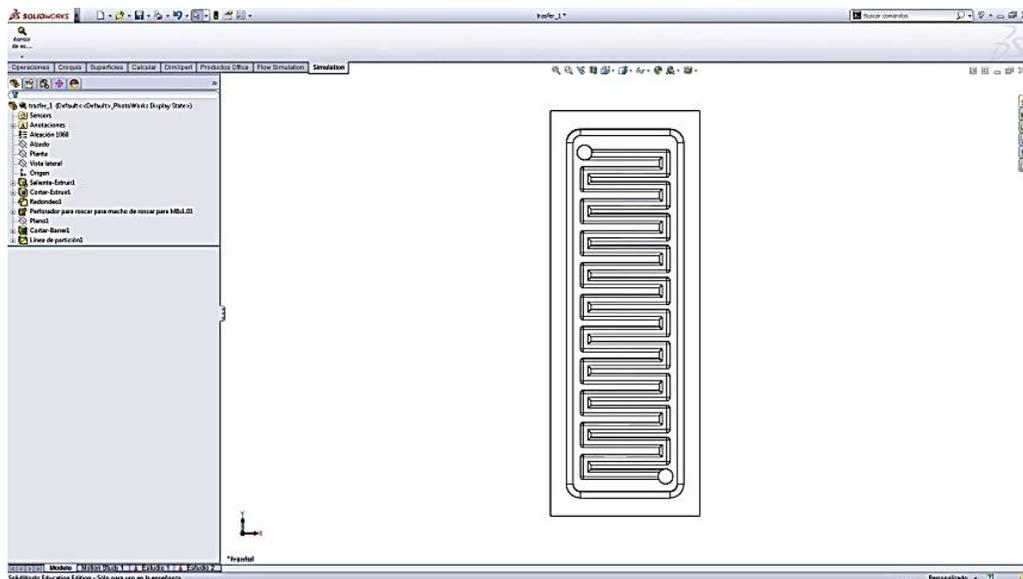


Figura 40. Diseño del serpentín en Solid Works

En la figura 40 se muestra el diseño de un serpentín con un recorrido de 735 mm de longitud dentro de un área de 74 mmX190mm. En este diseño no cuenta con el contenedor de agua y es únicamente el recorrido con la longitud del serpentín.

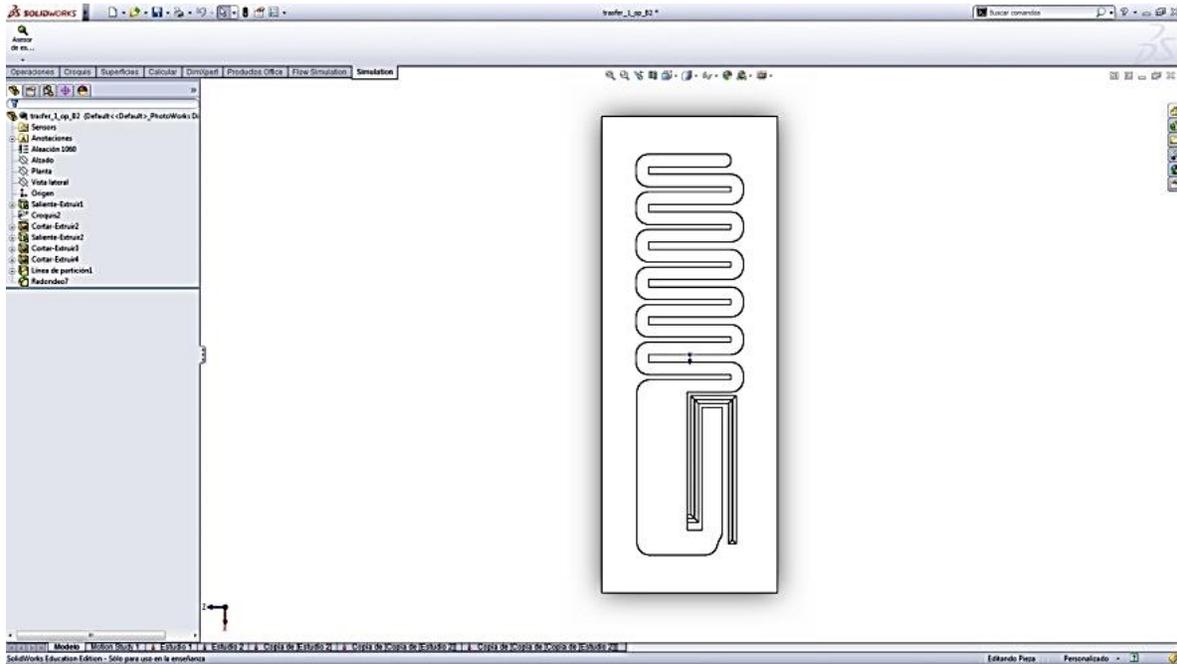


Figura 41. Diseño del serpentín en Solid Works con depósito de agua

En la figura 41 se muestra un diseño de un serpentín con una longitud de 584mm con un depósito para el agua con dimensiones de 70mmX34mm en un área de 74mmX190mm. Debido a que el objetivo es la obtención de la eficiencia bajo condiciones controladas de humedad, para lo cual fue necesario el diseño de un contenedor de agua con una geometría tipo serpentín ya que mayor distancia recorrida por el fluido mayor capacidad absorción de humedad se tendrá.

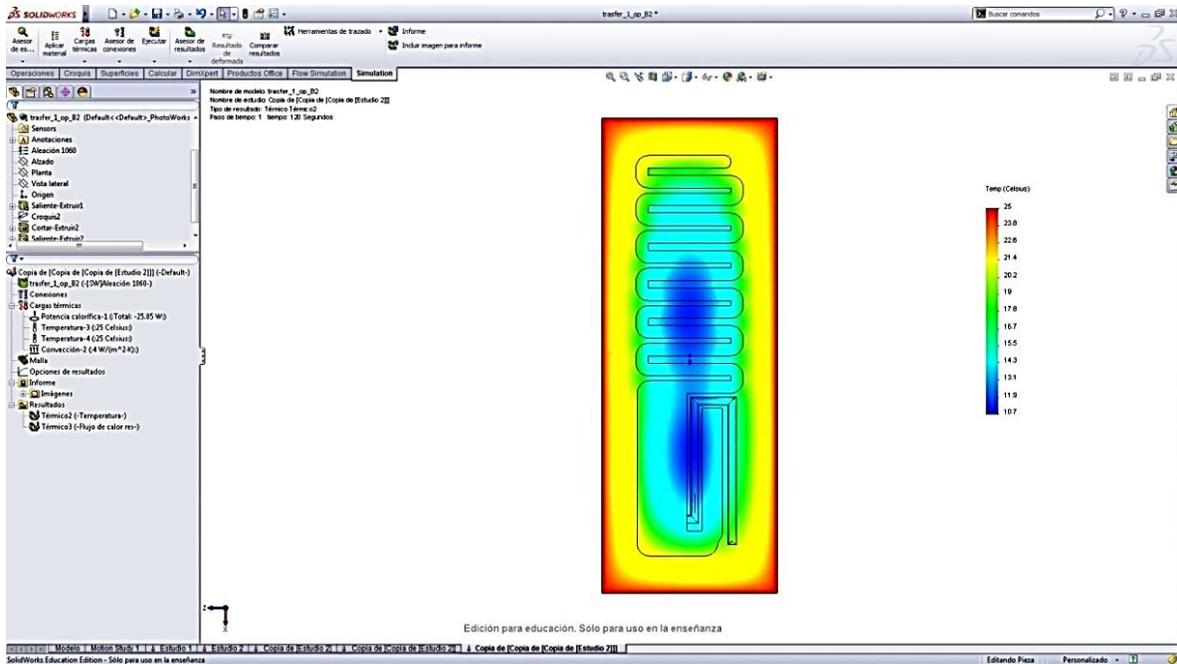


Figura 42. Simulación del serpentín con depósito de agua absorbiendo calor.

En la figura 42 se muestra la simulación absorbiendo calor en el diseño seleccionado del serpentín con depósito de agua obteniendo deltas de temperatura de hasta 10 °C en el área del serpentín.

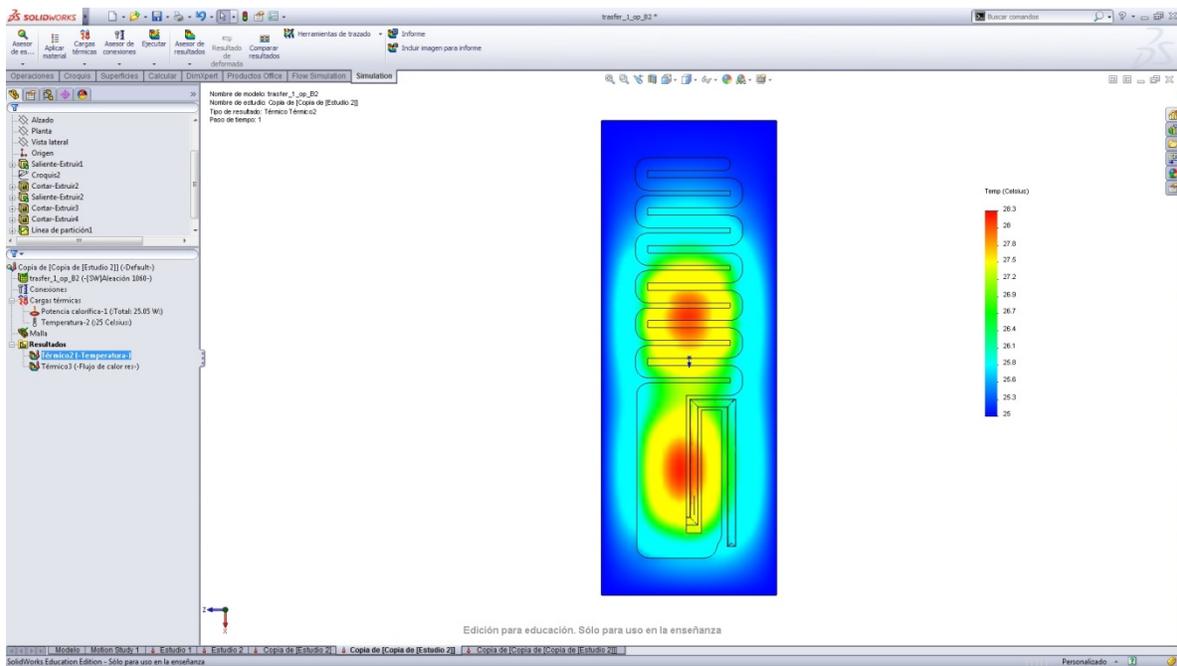


Figura 43. Simulación del serpentín con depósito de agua absorbiendo calor.

En la figura 43 se muestra la simulación adicionando calor en el diseño del serpentín con depósito de agua en la cual alcanzamos un delta de temperatura de hasta 3 °C en el área del serpentín.

Para la fabricación del prototipo del humidificador se necesitaron los siguientes materiales y equipos:

- Placa de aluminio 1060
- Cortador vertical de 4mmX3/8" de 4 gavilanes.
- Cortador vertical de 3mmX3/8" de 4 gavilanes.
- Machuelo M4X0.25.
- Broca de 2.5mm.
- Broca de 1/4".
- Segueta bimetálica de 18T.
- Refrigerante sintético kutwel.
- Oring de 3mm de diámetro 0.5m
- Placa de acrílico de 6mm de espesor.
- Tornillos cabeza allen de acero inoxidable de 5mmX1/2".
- Tuerca de acero inoxidable 5mm.
- CNC DYNAMACH modelo VMC1060: X/Y/Z 1000mm/600mm/600mm
- Taladro fresador de columna de 1/2" revolución variable.



Figura 44. Maquinado de la placa del prototipo del humidificador.

En la figura 44 se muestra como se está maquinando en el CNC DYNAMACH el depósito de agua en la placa del humidificador con cortes de 0.05mm para llegar a una profundidad de 4mm.



Figura 45. Placa del maquinado del prototipo del humidificador ya terminado

En la figura 45 se muestra la placa de aluminio para el prototipo del humidificador ya con el maquinado del serpentín y el depósito de agua.

5.9.1 Ensamblado del Humidificador.

Los materiales utilizados para el ensamblado del humidificador y equipos utilizados:

- Fuente bipolar
- Conectores rápidos de 3mm
- Protoboard.
- Acrílico de 12mm de espesor.
- Celdas peltier de 60W
- Termo higrómetro OAKTON.
- Tarjeta arduino para controlar los sensores.
- Sensor de humedad y temperatura AOSONG AM2302.



Termo higrómetro OAKTON			
	Humedad Relativa	Rango de Operación	Temperatura
Rango	0 a 99.996 HR	-51.0 a 49.0 °C	0 a 500 °C
Resolucion	0.196 HR	0.1°C	0.1°C
Precision	+2% de 0 a 95% HR	+2.0 °C	+20.6 °C
Temperatura limite para la lectura de la H.R.	0 a 50°C		

Figura 46. Especificaciones técnicas del termo higrómetro OAKTON.

Microcontroller	ATmega328
Operating Voltage	5V
Input Voltage (recommended)	7-12V
Input Voltage (limits)	6-20V
Digital I/O Pins	14 (of which 6 provide PWM output)
Analog Input Pins	6
DC Current for I/O Pin	40 mA
DC Current for 3.3V Pin	50 mA
Flash Memory	32 KB (ATmega328)
SRAM	2 KB (ATmega328)
EEPROM	1 KB (ATmega328)
Clock Speed	16 MHz



Figura 47. Especificaciones técnicas de la tarjeta arduino.

Especificaciones técnicas:

- Condición Parámetro Min Tipo Max Unidad
- Resolución 0.1% RH
- Rango 0 99.9% RH
- Precisión 25 °C ± 2% de humedad relativa
- Repetitividad ± 0.3% RH



Figura 48. Sensor de humedad AOSONG AM2302.

En la figura 49 se muestra la caja de acrílico de 12mm de espesor por 20mm que se maquina para el sensor de humedad AOSONG AM2302 de tal manera que pueda ensamblar o desensamblar.



Figura 49. Caja de acrílico para sensor de humedad AOSONG AM2302

En la figura 50 se muestra el sensor AOSONG AM2302 dentro de la caja de acrílico al igual que los conectores rápidos de 3mm que se le agregaron en cada uno de los costados para la entrada y salida.



Figura 49. Sensor de humedad AOSONG AM2302 ensamblado en la caja de acrílico

En la figura 51 se muestra el diagrama para la conexión del sensor AOSONG AM2302 que tiene la capacidad de censar humedad y temperatura, este sensor fue acoplado a un arduino para la adquisición de datos.

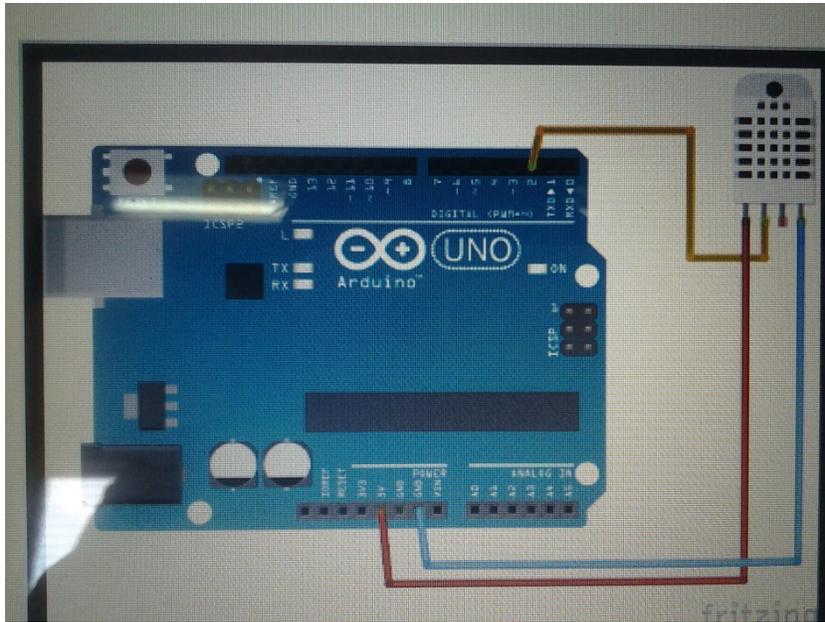


Figura 50. Diagrama de conexión del sensor SONG AM2302 en la tarjeta Arduino

En la figura 52 se muestra el humidificador ya ensamblado cada una de las placas con su respectiva peltier, el control de humedad se realizó controlando la temperatura de celdas Peltier que se encontraban en íntimo contacto con la superficie exterior del contenedor de agua, y con los sensores de humedad en la entrada y salida de cada una de las placas, también fueron conectados al arduino para poder controlarlos y adquirir de forma manual los datos obtenidos por cada uno de estos.



Figura 51. Prototipo del humidificador con todos sus componentes.

Capítulo 6

6. 1.Resultados y discusión

6.1.1. Resultados del Humidificador Prototipo

La variación de humedad no dependió directamente de la temperatura de las placas, también fue función de la posición, a las cuales se les llamo posición normal y posición invertida como se muestra en la Figura 52.

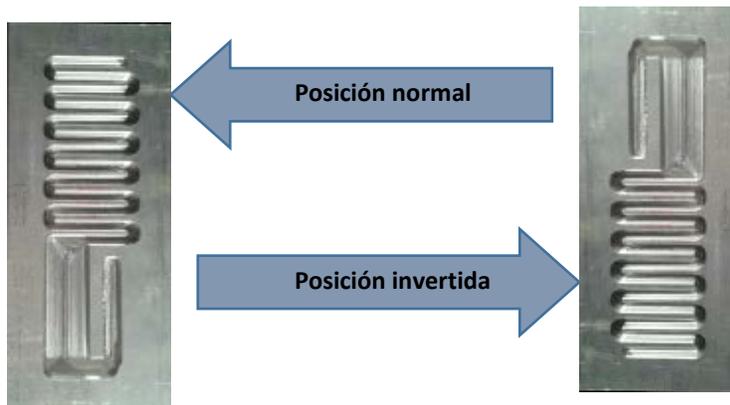


Figura 52.Placas del humidificador en ambas posiciones.

Los resultados del comportamiento de la humedad relativa muestran que es posible la estabilización de la humedad por lo cual el combustible adicionado a la celda tipo PEM estará bajo control. En la figura 53 los primeros 9 minutos es el decremento de la humedad relativa, aplicando 20V a la peltier y absorbiendo calor, después tiende a estabilizarse siempre y cuando la temperatura no siga bajando, cuando la temperatura es estable la humedad relativa también es estable.

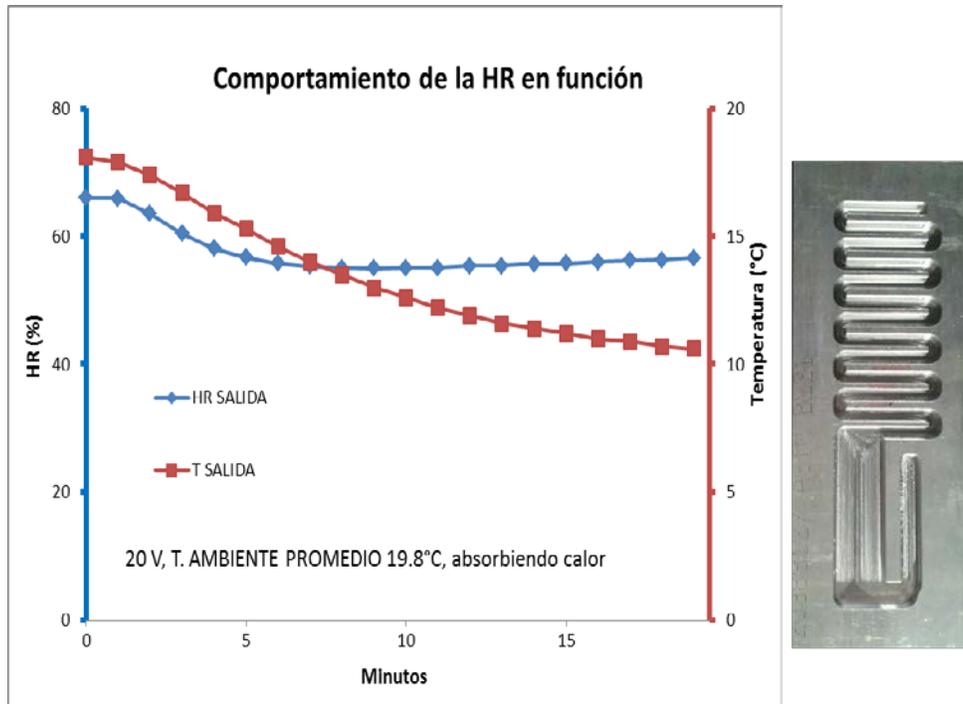


Figura 53. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal.

Posteriormente se realiza la variación de la posición de la placa contenedora de agua destilada, en sus dos posiciones. Se varía la cantidad de energía suministrada a la celda Peltier, variando los voltajes 2, 5, 10, 15, 20V. Las celdas Peltier tiene la capacidad de absorber calor y de transmitir calor invirtiendo la polaridad por lo cual cuando está en posición de absorber calor se trata de enfriar la placa del humidificador y viceversa. La experimentación se realizó con y sin agua.

Los resultados en posición invertida se muestran en la Figura 54, los cuales se desarrollaron energizando la celda Peltier con 10V de tal forma que absorba calor de la placa sin agua, por lo que observamos que puede bajar la HR en un 2% ya que no logra bajar mucho la temperatura.

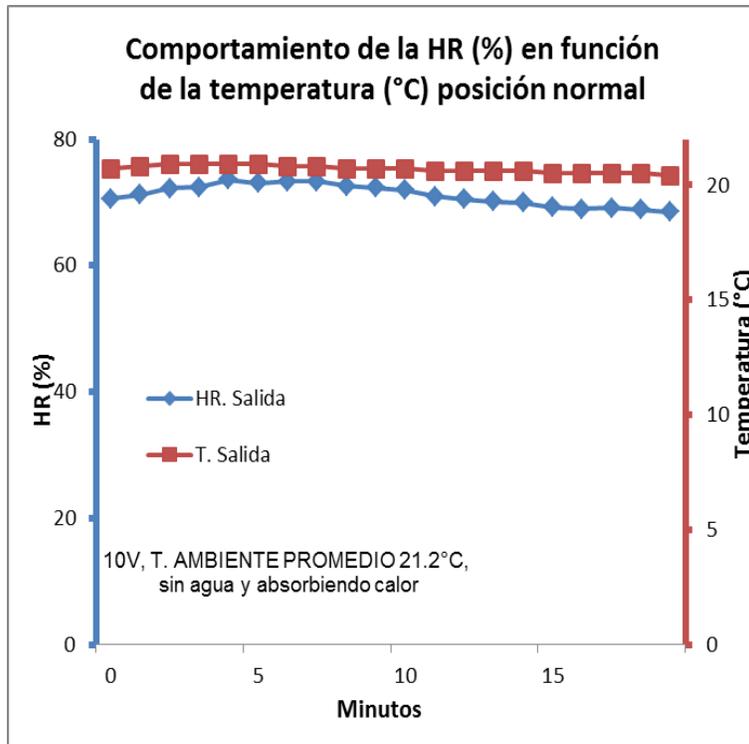


Figura 54. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición invertida.

En la Figura 55, se muestran los resultados obtenidos energizando la celda Peltier con 10V de tal forma que absorba calor de la placa con agua y en posición invertida, por lo que observamos que puede bajar la HR en un 15%.

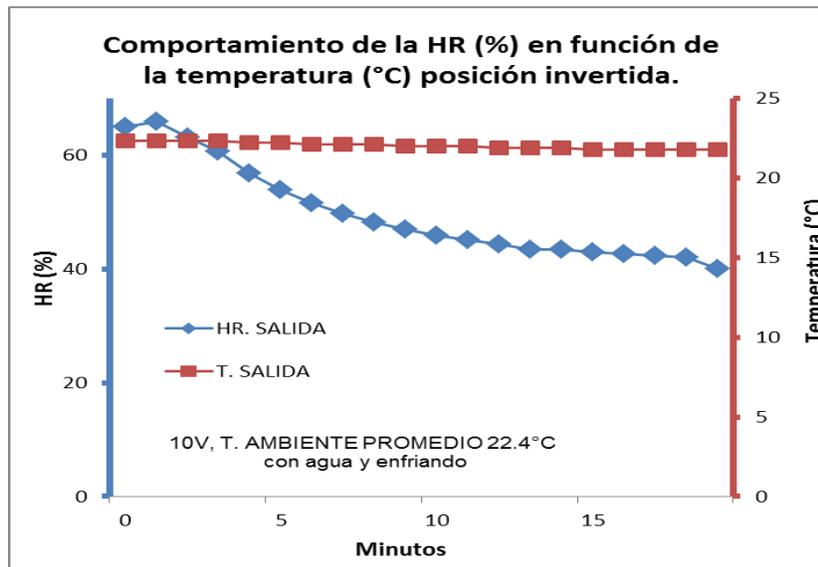


Figura 55. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal con agua.

En la Figura 56, se muestran los resultados obtenidos energizando la celda Peltier con 2V de tal forma que caliente la placa con agua y en posición normal, por lo que observamos que al igual que se puede bajar la HR también es posible incrementarla con muy poco voltaje aplicado a la Peltier ya que se observa que se puede incrementar hasta un 60% la HR.

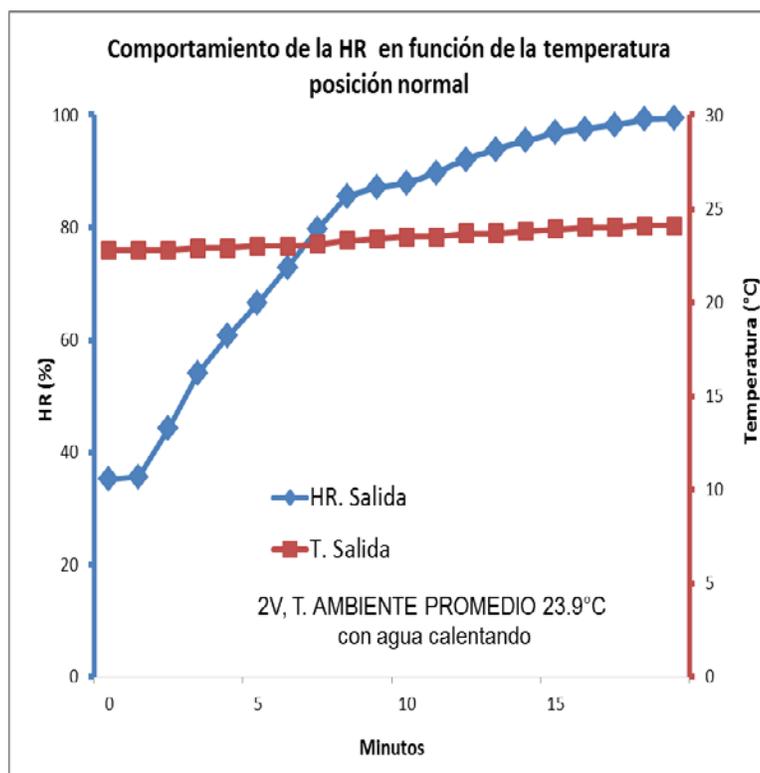


Figura 56. Comportamiento de la HR con respecto a la temperatura posición normal con agua.

6. 1.2. Resultados de la MEA

Tabla 1. Variación de flujo; oxidante (O₂) y combustible (H₂).

Prueba	Oxidante (O ₂) / mL min ⁻¹	Combustible (H ₂) mL min ⁻¹
S1	2.09	2.09
S2	3.4	3.4
S3	6.9	6.9
S4	13.9	13.9
S5	20.9	20.9
S6	27.8	27.8
S7	34.8	34.8

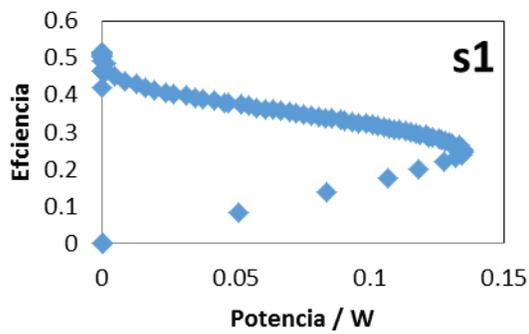
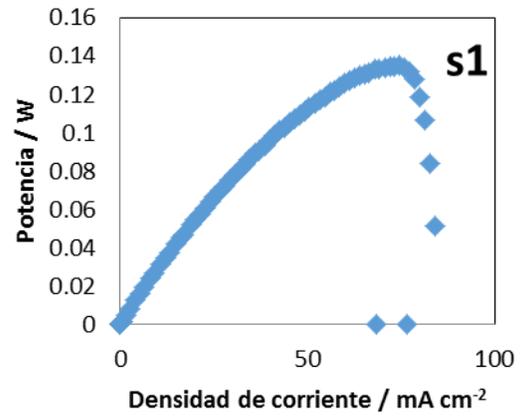
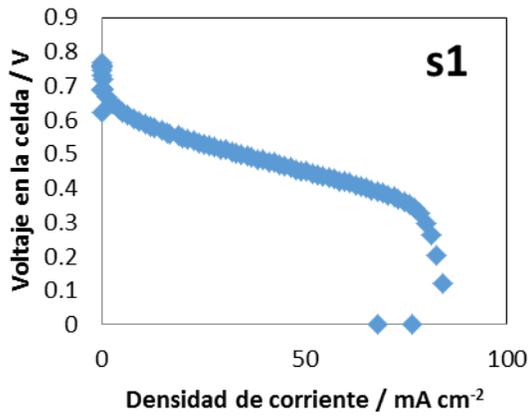


Figura 57. Resultados con un flujo de 2.09 mL min⁻¹

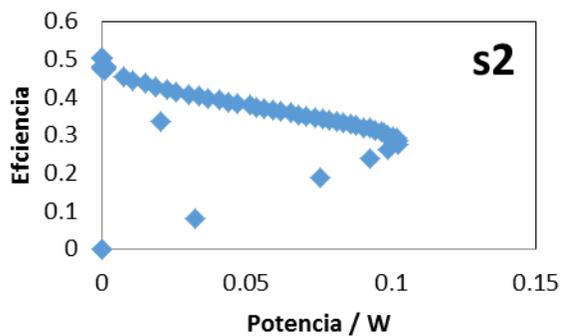
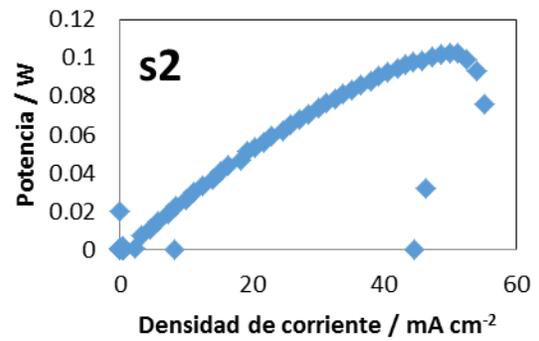
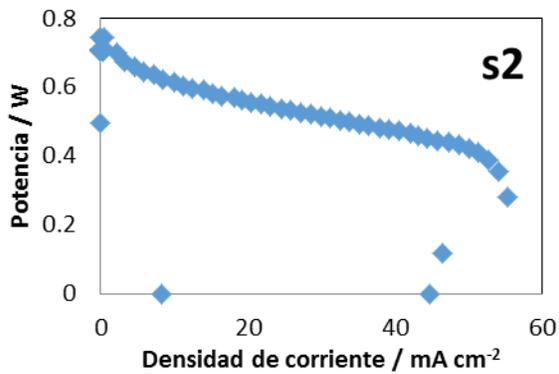


Figura 58. Resultados con un flujo de 3.4 mL min⁻¹

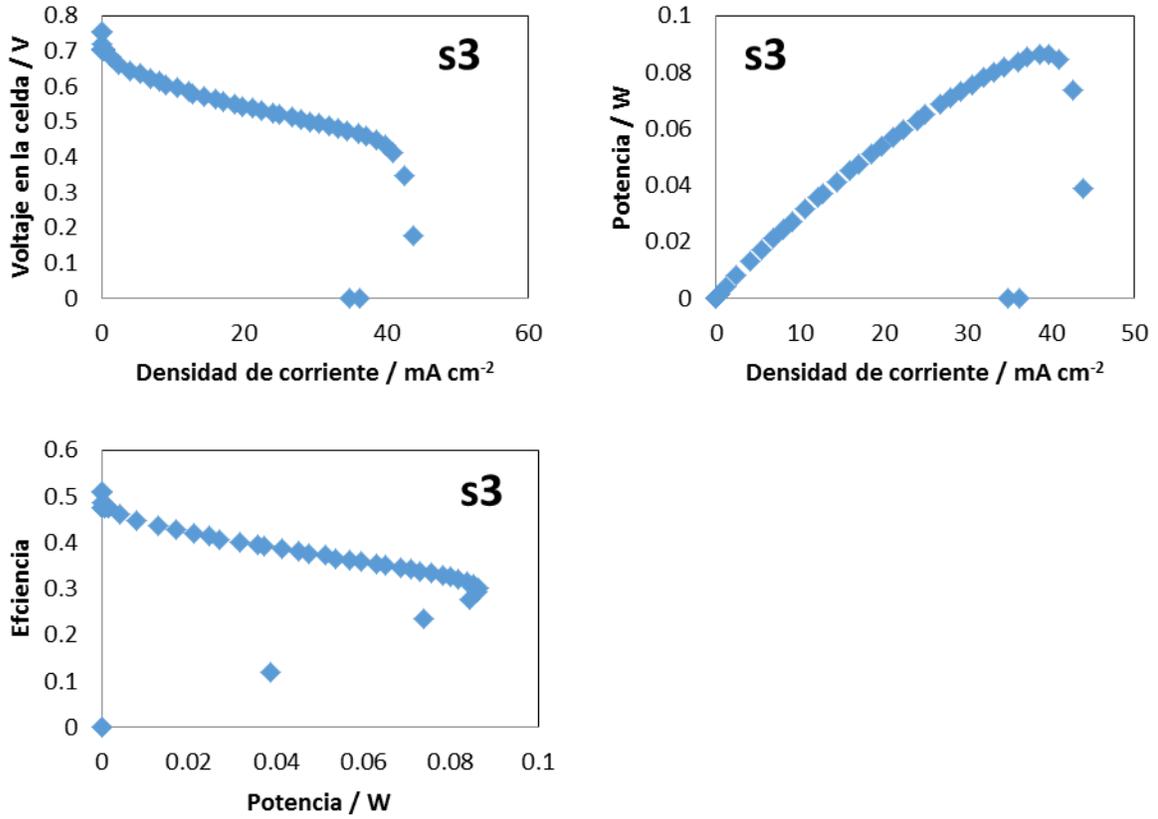


Figura 59. Resultados con un flujo de 6.9 mL min⁻¹

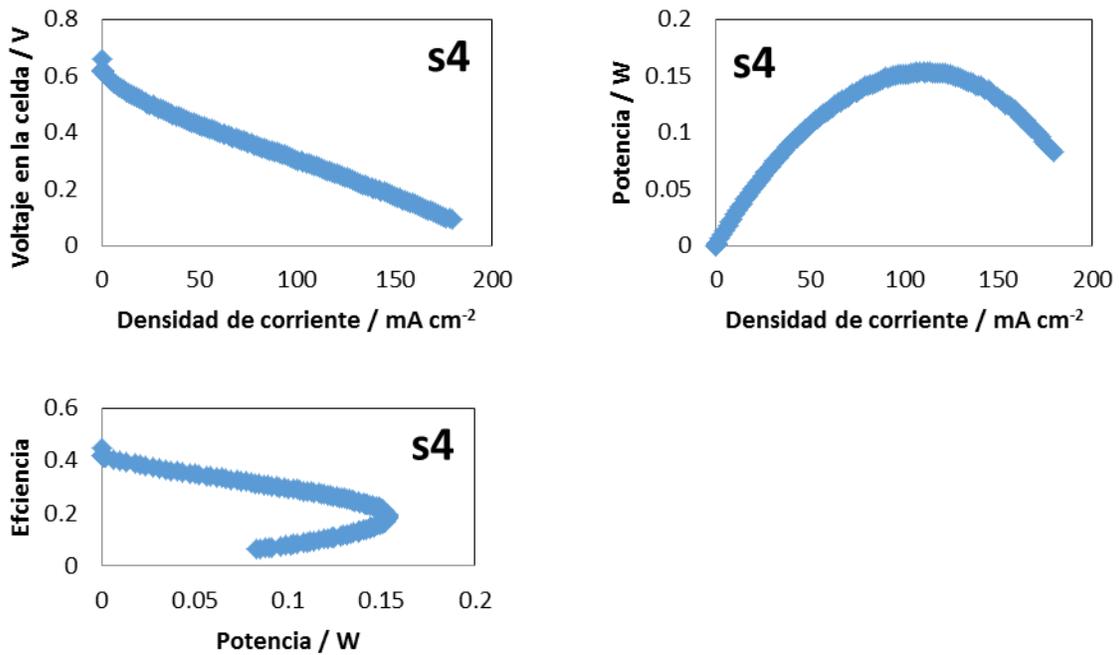


Figura 60. Resultados con un flujo de 13.9 mL min⁻¹

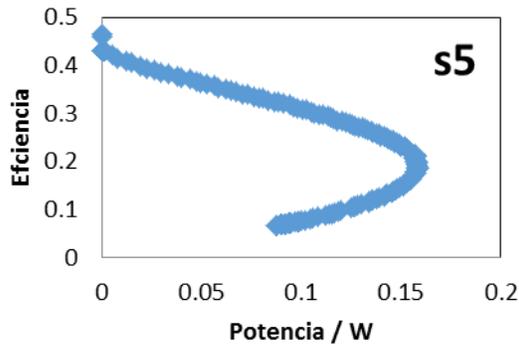
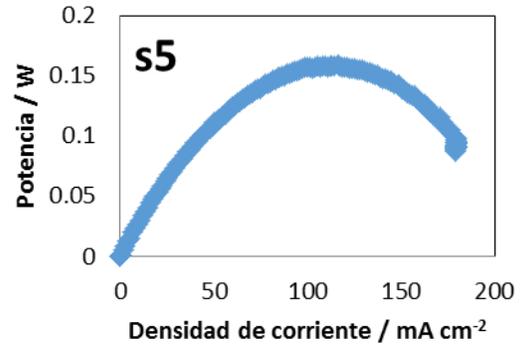
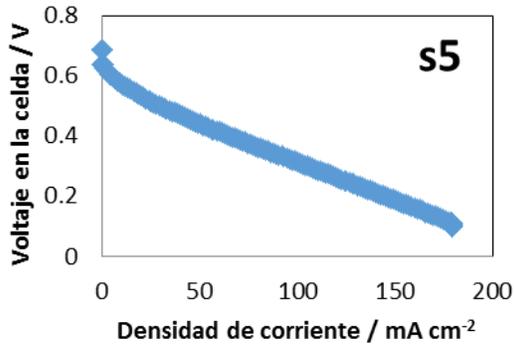


Figura 61. Resultados con un flujo de 20.9 mL min⁻¹.

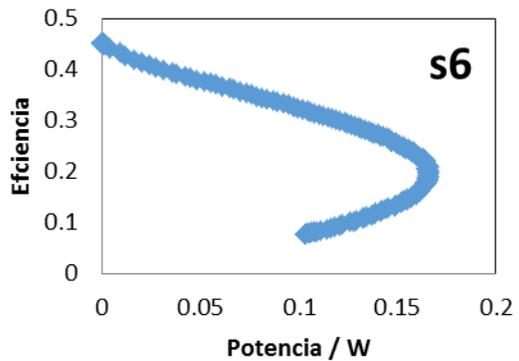
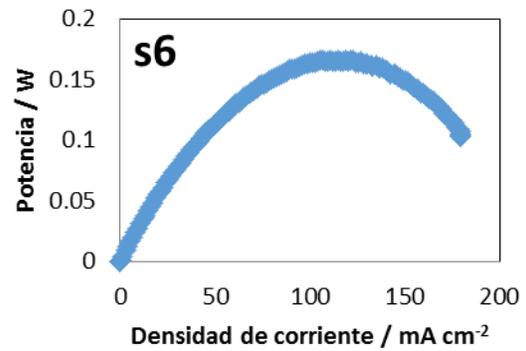
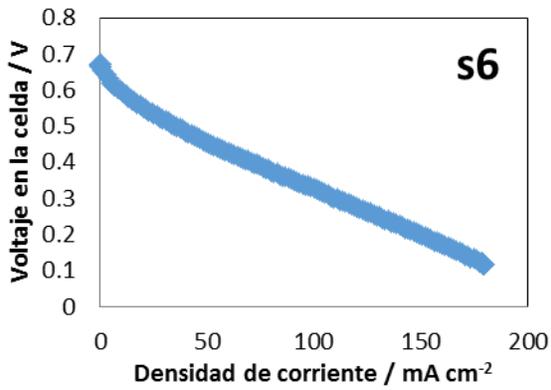


Figura 62. Resultados con un flujo de 27.8 mL min⁻¹.

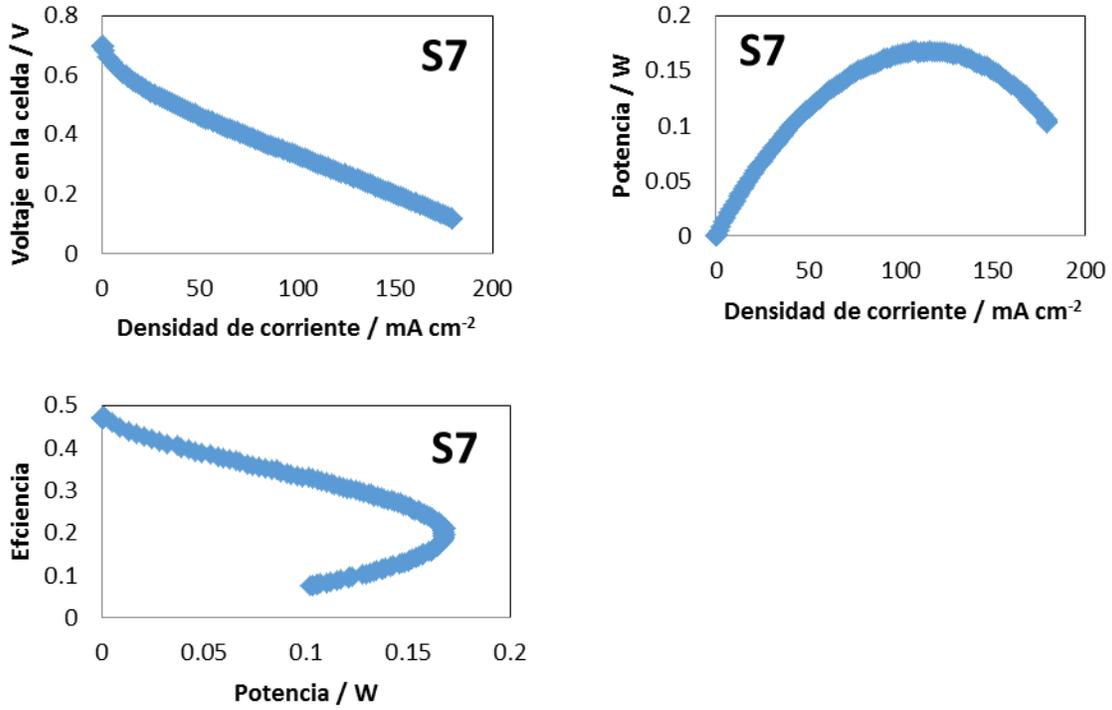


Figura 63. Resultados con un flujo de 34.8 mL min⁻¹.

6.1.3. Resumen de Resultados de la MEA

RESUMEN

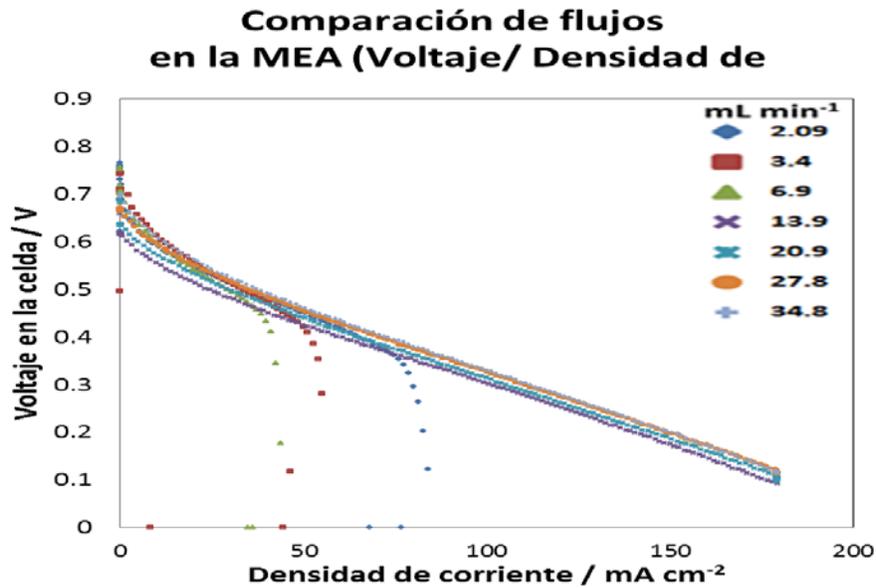


Figura 64. Comparación de flujos en la MEA (Voltaje/ Densidad de corriente).

**Comparación de flujos en la MEA
(Potencia/Densidad de corriente).**

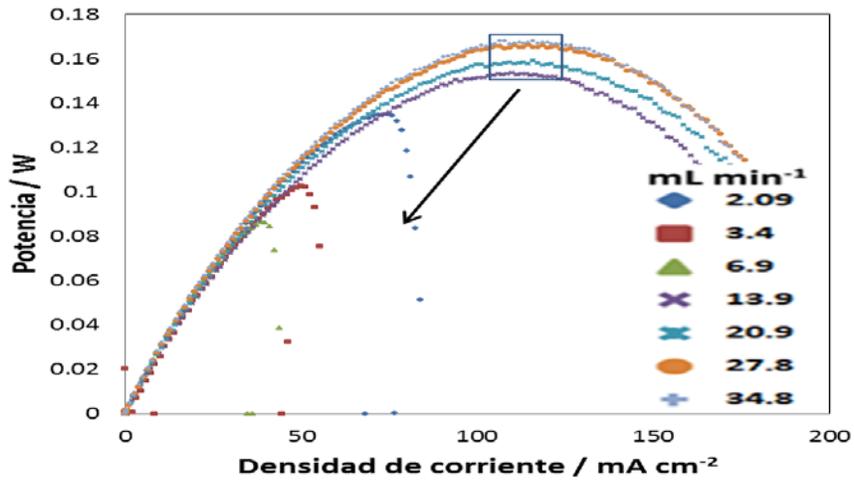


Figura 65. Comparación de flujos en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).

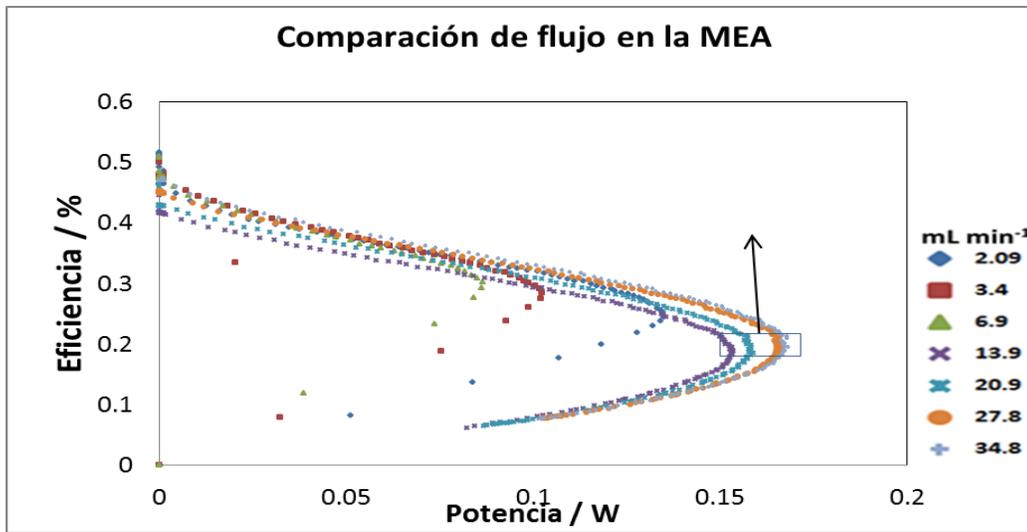


Figura 66. Comparación de flujo en la MEA (Eficiencia/Potencia).

Tabla 2. Flujo con mejores resultados en la MEA.

Prueba	Oxidante (O ₂) / mL min ⁻¹	Combustible (H ₂) mL min ⁻¹
6	27.8	27.8

Tabla 3. Variación de mezcla; oxidante (O₂) y combustible (H₂) en la MEA

Prueba		Oxidante (O ₂) / mL min ⁻¹	Combustible (H ₂) mL min ⁻¹
S7	1:1	27.8	27.8
S8	1:1.5	27.8	41.8
S9	1:2	27.8	55.7
S10	1:2.5	27.8	69.7
S11	1:3	27.8	83.6

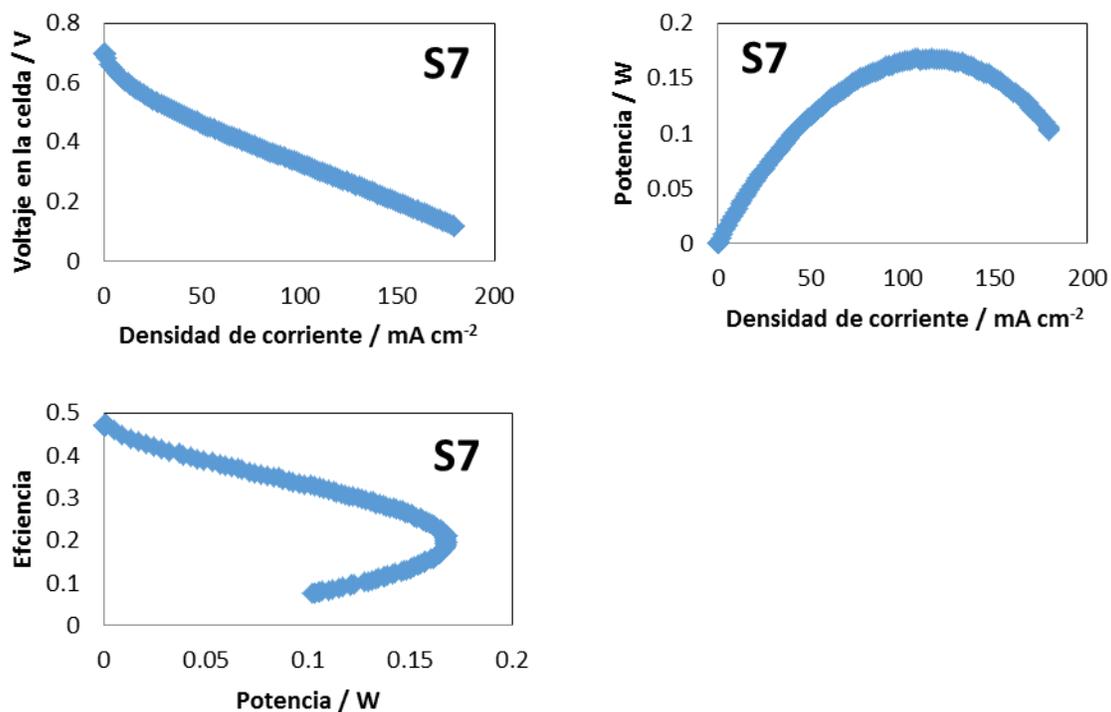


Figura 67. Resultados con flujos O₂ 27.8 y H₂ 27.8 mL min⁻¹.

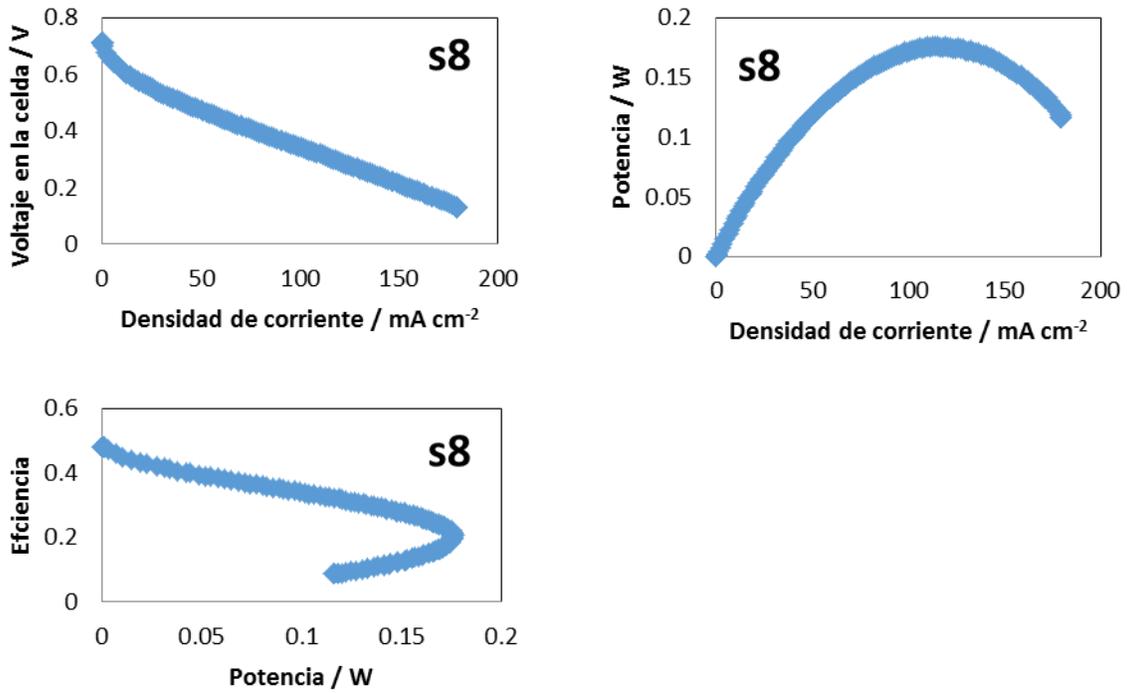


Figura 68. Resultados con flujos O_2 27.8 y H_2 41.8 mL min^{-1} .

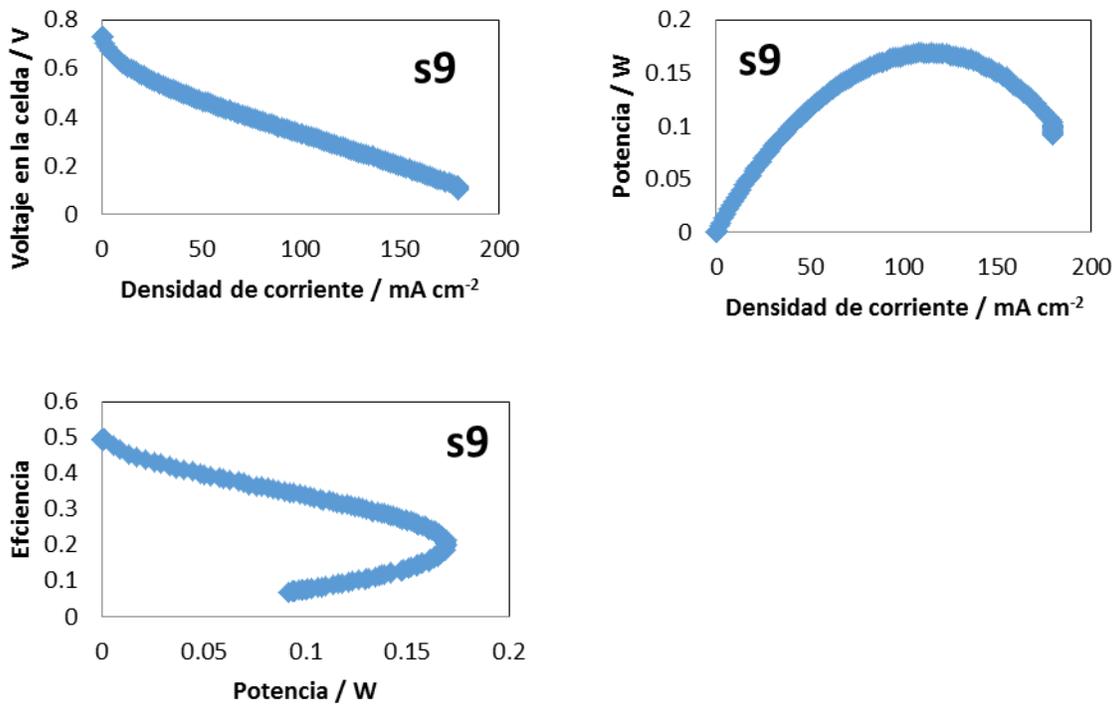


Figura 69. Resultados con flujos O_2 27.8 y H_2 55.7 mL min^{-1} .

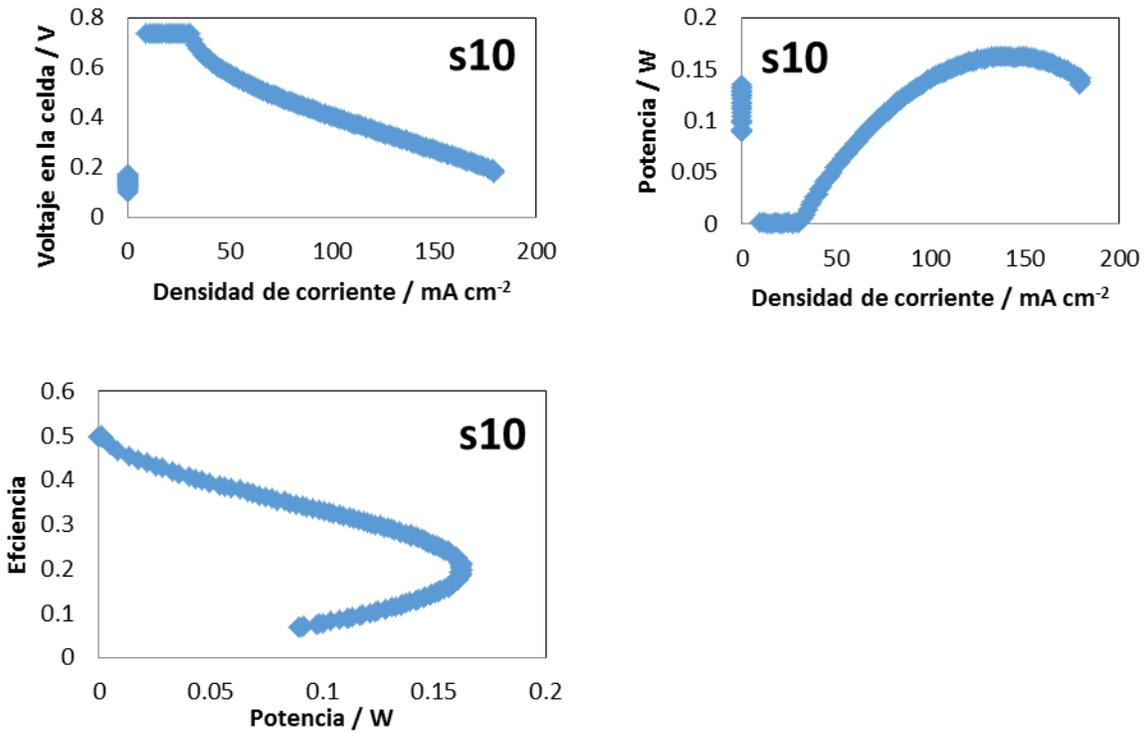


Figura 70. Resultados con flujos O₂ 27.8 y H₂ 69.7 mL min⁻¹.

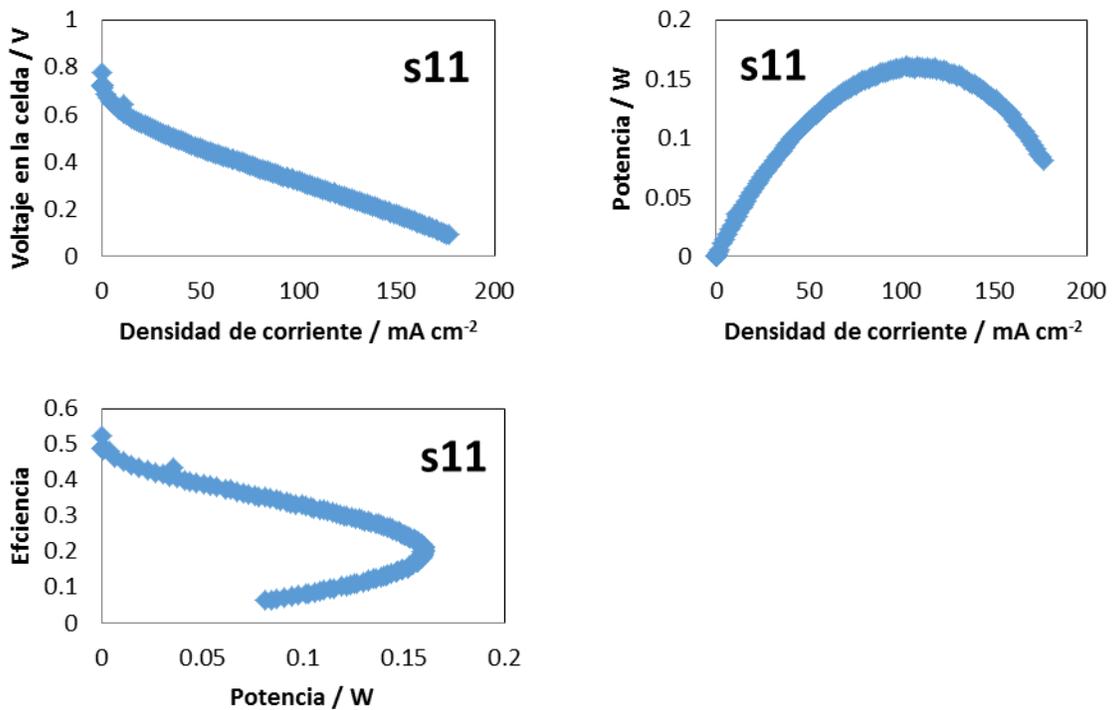


Figura 71. Resultados con flujos O₂ 27.8 y H₂ 83.6 mL min⁻¹.

RESUMEN

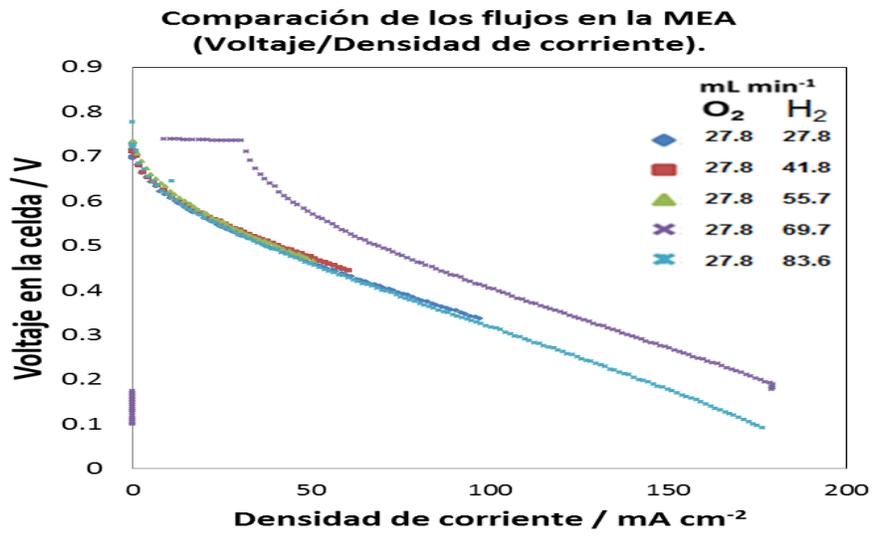


Figura 72. Comparación de los flujos en la MEA (Voltaje/Densidad de corriente).

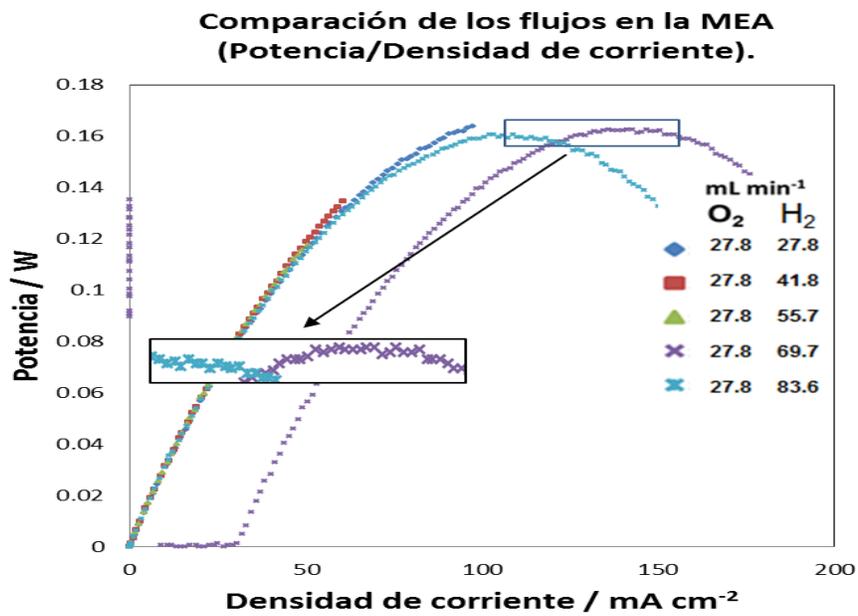


Figura 73. Comparación de los flujos en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).

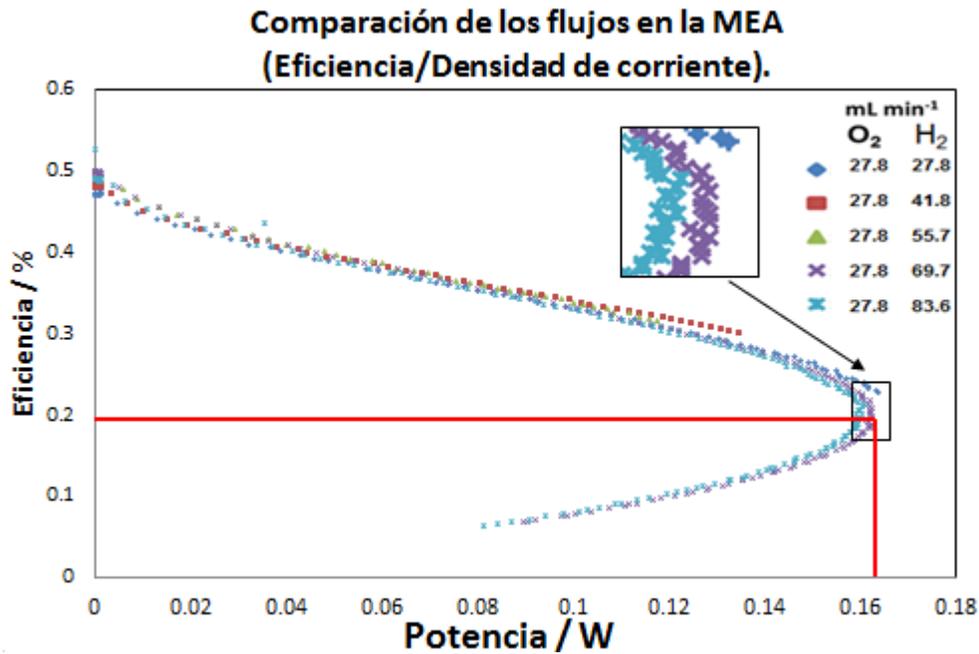


Figura 74. Comparación de los flujos en la MEA (Eficiencia/Densidad de corriente).

Tabla 4. mejor mezcla de gases utilizados en la MEA.

Prueba	Oxidante (O ₂) / mL min ⁻¹	Combustible (H ₂) mL min ⁻¹
S10	1:2.5	27.8

Tabla 5. Variación de humedad relativa; oxidante (O₂) y combustible (H₂) utilizados en la MEA.

Prueba	Temperatura en los gases (°C)	Humedad relativa (%)
11	27.5	50
12	34.7	75
13	40	100

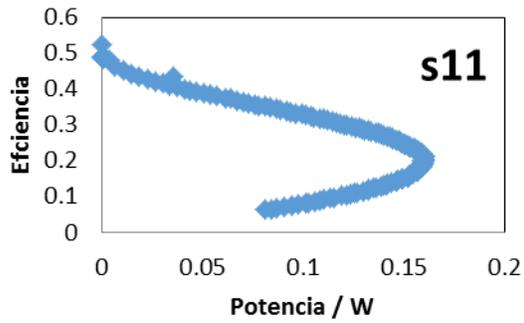
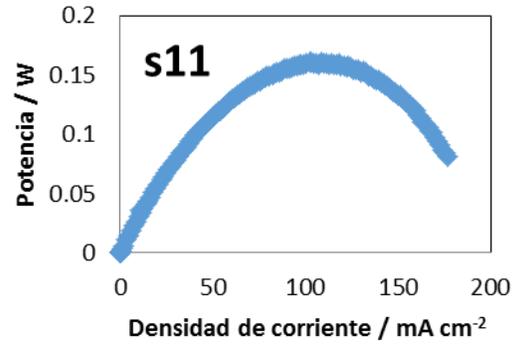
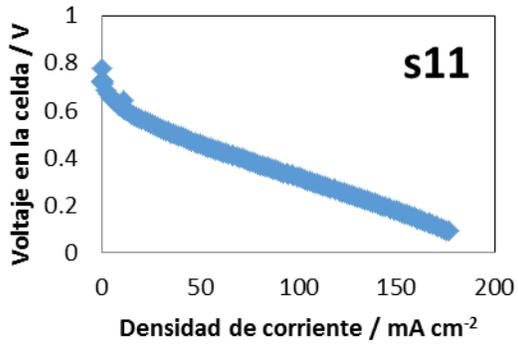


Figura 75. Resultados de humedad relativa del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la MEA.

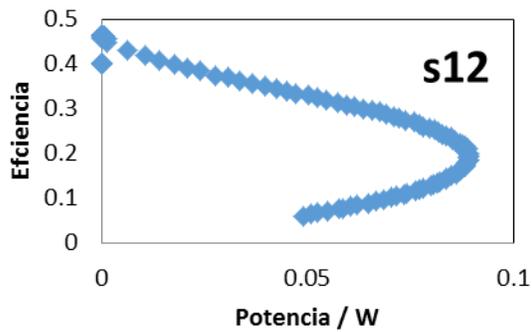
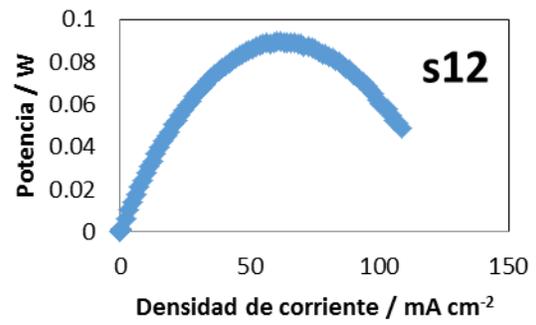
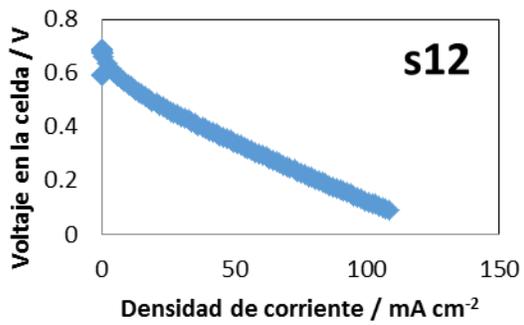


Figura 76. Resultados de humedad relativa del 75% con una temperatura de 34.7° utilizados en la MEA.

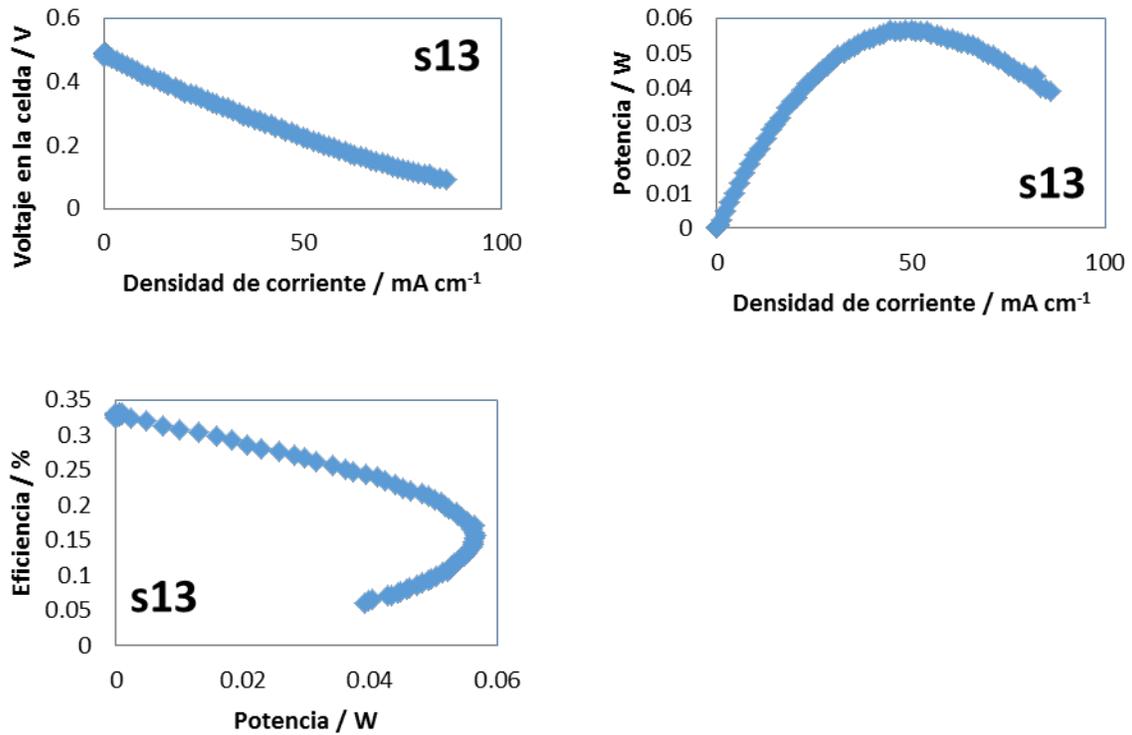


Figura 77. Resultados de humedad relativa del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la MEA.

RESUMEN

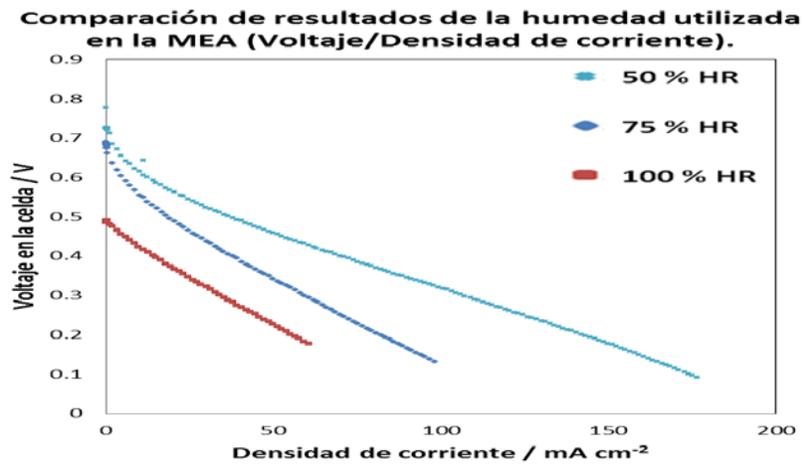


Figura 78. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Voltaje/Densidad de corriente).

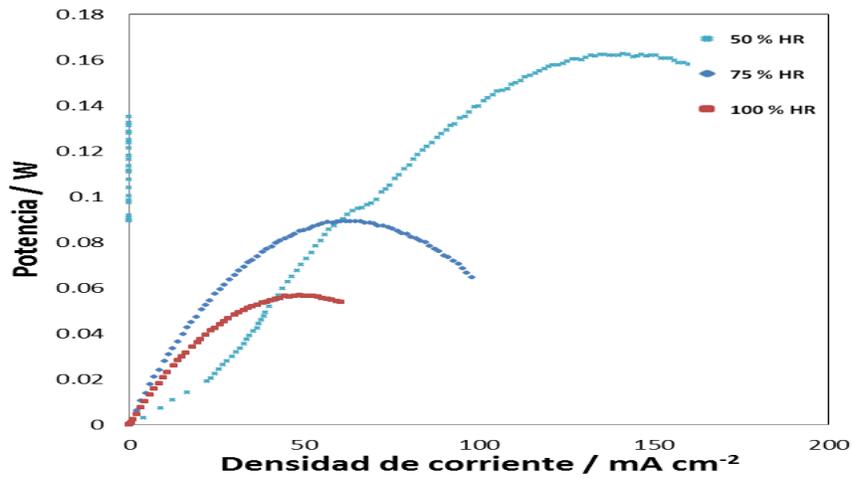


Figura 79. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).

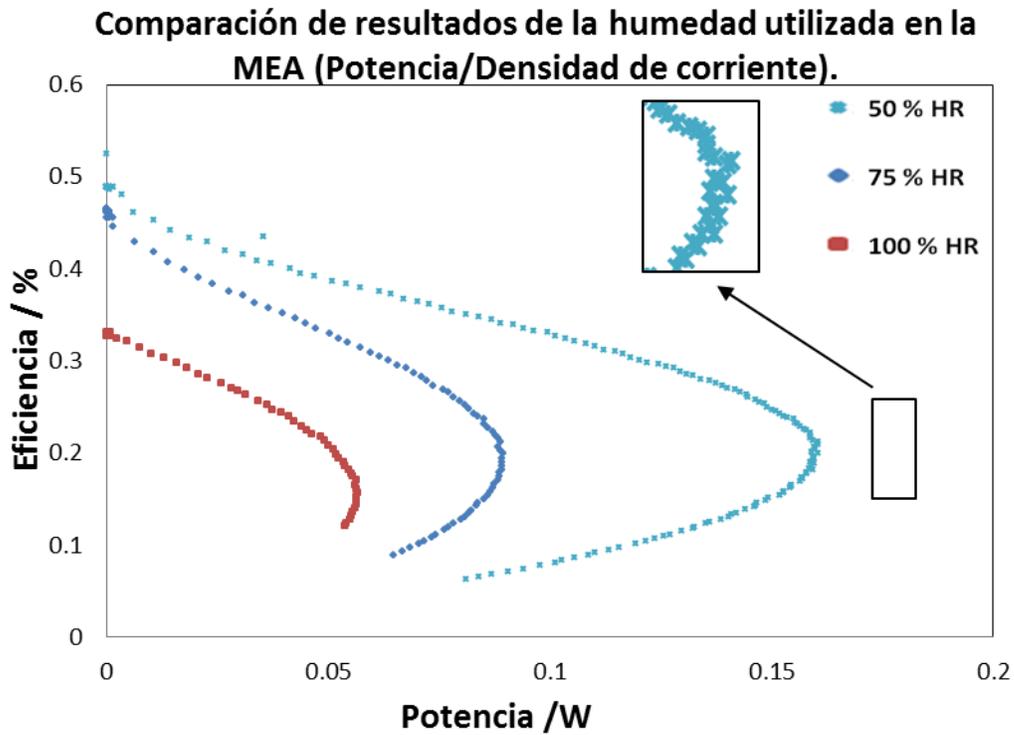


Figura 80. Comparación de resultados de la humedad utilizada en la MEA (Potencia/Densidad de corriente).

Tabla 6. Humedad relativa con mejores resultados en la MEA.

Prueba	Temperatura en los gases (°C)	Humedad relativa (%)
11	27.5	50

6.2. Resultados de la celda de combustible comercial.

Tabla 7. Variación de humedad relativa; oxidante (O₂) y combustible (H₂) en celda de combustible comercial, manteniéndola a 40 °C

Prueba	Temperatura en los gases (°C)	Humedad relativa (%)
S22	27.5	50
S23	34.7	75
S24	40	100

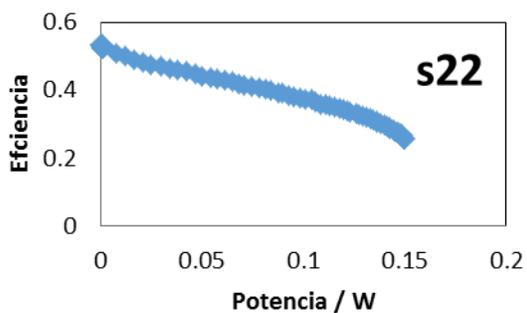
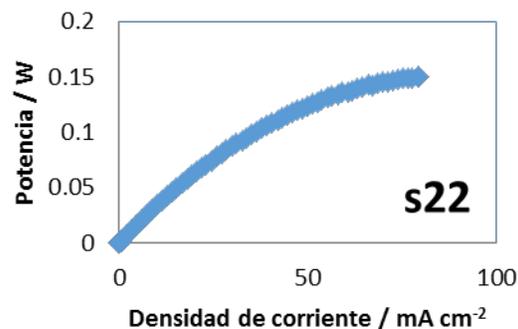
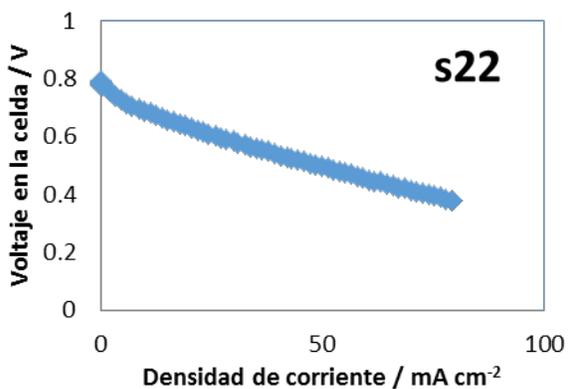


Figura 81. Resultados de humedad relativa (s19) del 50% con una temperatura de 27.5° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°.

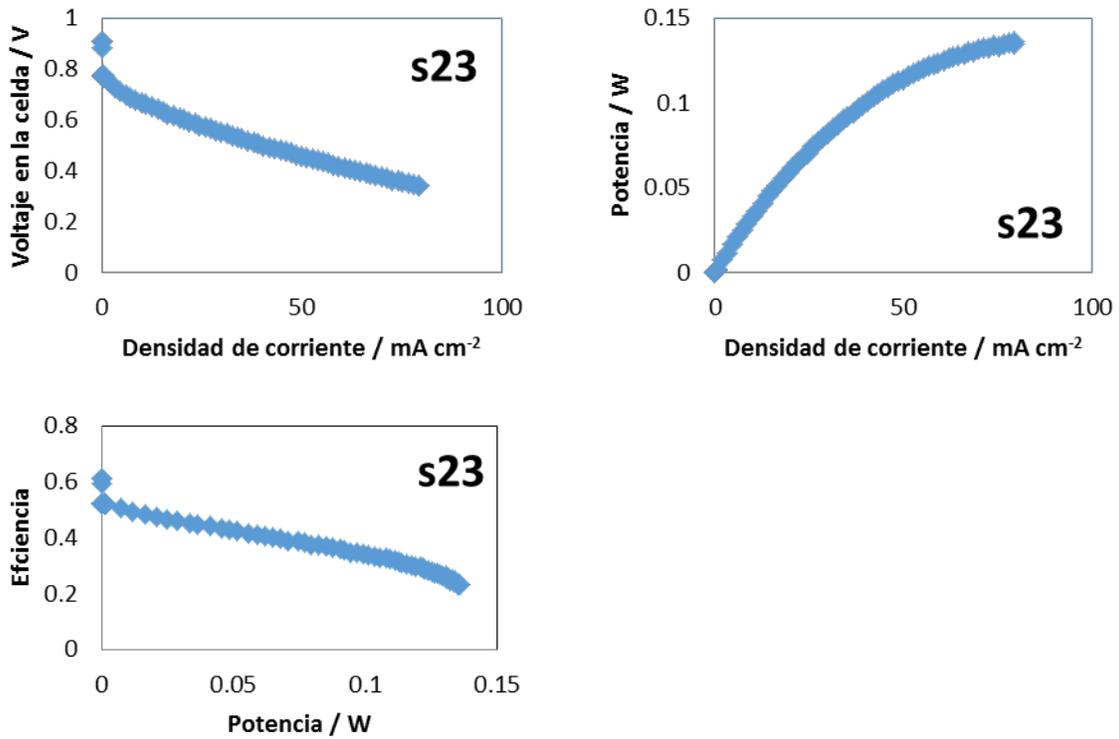
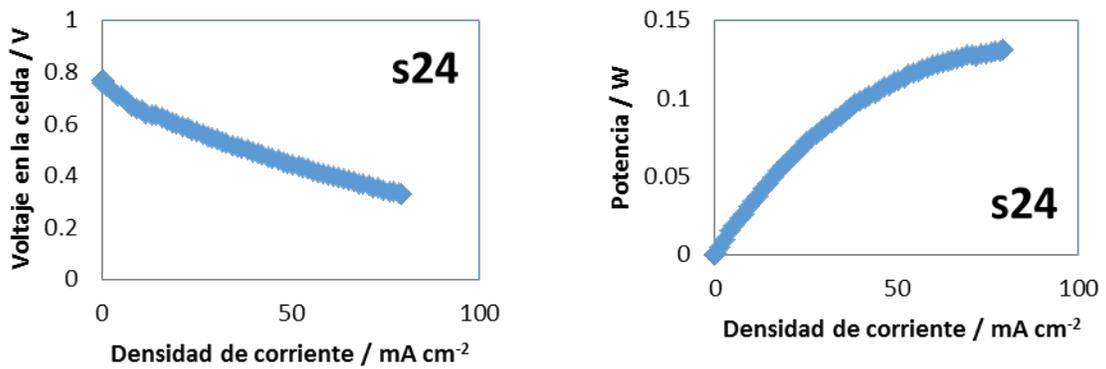


Figura 82. Resultados de humedad relativa (s19) del 75% con una temperatura de 34.7° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°.



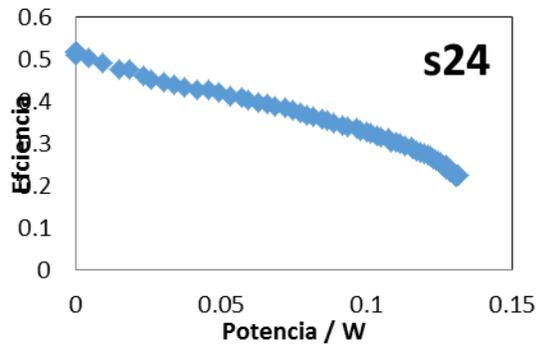


Figura 83. Resultados de humedad relativa (s24) del 100% con una temperatura de 40° utilizados en la celda de combustible comercial a 40°.

RESUMEN

Comparación de humedad relativa en celda de combustible comercial a 40° (Voltaje/Densidad de corriente).

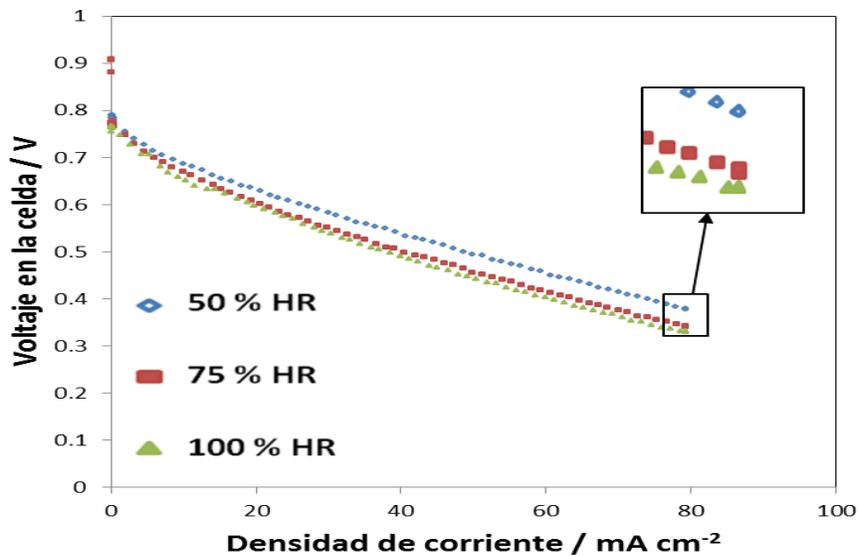


Figura 84. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Voltaje/Densidad de corriente).

Comparación de humedad relativa en celda de combustible comercial a 40° (Potencia/Densidad de corriente).

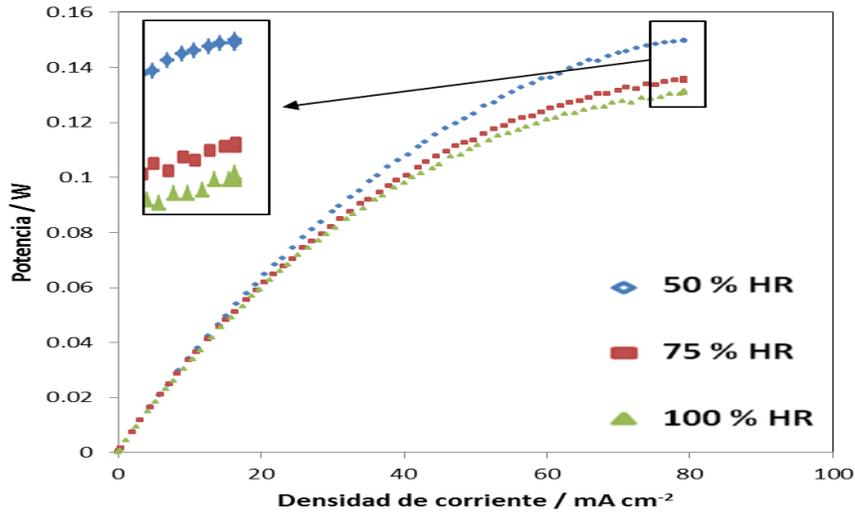


Figura 85. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Potencia/Densidad de corriente).

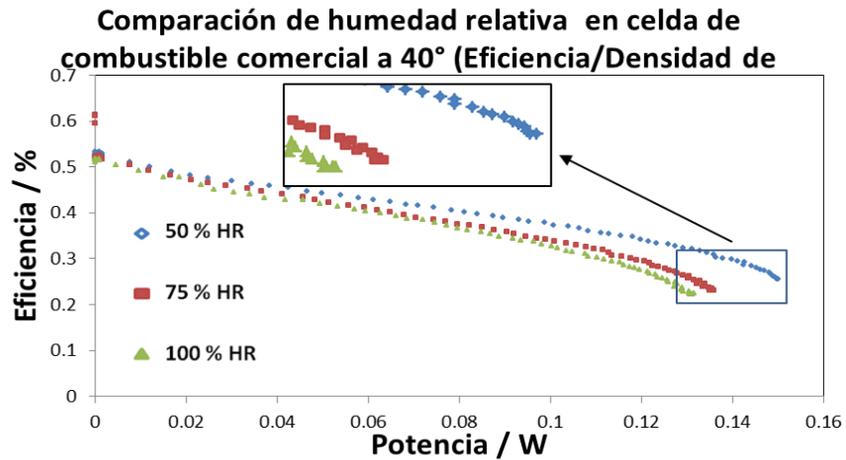


Figura 86. Comparación de humedad relativa (s22, s23, s24) en celda de combustible comercial a 40° (Eficiencia/Densidad de corriente).

Tabla 8. Mejor humedad relativa, la menor.

Prueba	Temperatura en los gases (°C)	Humedad relativa (%)	Corriente Máxima (A)
22	27.5	50	0.9

Tabla 9. Resumen de las pruebas realizadas

	Potencia / W	Densidad de corriente / mA cm⁻²	Eficiencia / %
Relación estequiometrica 1:1 FLUJO 27.8 mL min ⁻¹	0.16	120	23
Relación estequiometrica 1:2.5 O ₂ = 27.8 mL min ⁻¹ H ₂ = 69.7 mL min ⁻¹	0.1602	145.3	23
Relación estequiométrica 1:2.5 Humedad Relativa 50%	0.1605	154.6	25
Relación estequiometrica 1:2.5 Humedad Relativa 50% COMERCIAL	0.1493	77.8	26

CONCLUSIONES

El contexto original de este trabajo fue el de diseñar y desarrollar un sistema en el que pudiéramos controlar la humedad y temperaturas de los flujos en una celda de combustible tipo PEM, para ello, se realizaron los diseños para absorción o des- absorción de humedad quedando finalmente un canal serpentin y un depósito para el agua dentro de un rectángulo con un área de 74mmX190mm. Los resultados de la simulación muestran que se puede obtener gradientes de temperatura de hasta 14.3 °C. El humidificador diseñado debe de cambiar de posición y las Peltier podrán absorber o des-absorber calor, dependiendo de la humedad necesaria. La parte experimental realizada muestra que podemos variar la humedad relativa en nuestro sistema desde 35.8% hasta 99%.

Bajo las mismas condiciones de mediciones que habíamos realizado anteriormente, trabajamos en una Estación de Pruebas para Celdas de Combustible (Electro Chem, Inc.) donde nuevamente se pudo demostrar que la humedad relativa es un factor muy importante para el desempeño de una celda de combustible (PEM) ya que si la humedad relativa sobrepasa el 50% de humedad el desempeño de la misma empieza a decaer, al igual que por debajo de 35% de humedad, la mejor respuesta en funcionamiento de la celda se obtuvo cuando trabajamos a una humedad de 50%. La mejor combinación estequiometrica de los flujos fue de 1 mL min⁻¹ de oxígeno y de 2.5 mL min⁻¹ de hidrógeno.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos de manera experimental, así como los de las simulaciones realizadas para el diseño de este prototipo, es posible realizar de manera económica y eficiente, un sistema de control de humedad y temperatura para la medición de celdas de combustible tipo PEM, donde, en comparación con la estación de pruebas, podemos modificar nuestro sistema de manera más sencilla dependiendo de nuestras necesidades. Esto lo vuelve mucho más flexible y educativo si se implementa en una institución.

Bibliografía

- [1] Gleick, P. (1994). Water and energy. *Annual Reviews Energy Environmental* (19), 32.
- [2] Vargas, L., Quiceno, C., & Sanjuanés, C. (2000). *Diseño y construcción de un generador prototipo de energía mediante páneces solares-hidrógeno celda de combustible*. Centro de Investigaciones y Desarrollo Científico, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá: Editorial Gente Nueva.
- [3] Hristovski, K., Dhanasekaran, B., Tibaquirá, J., Posner, J., & Westerhoff, P. (2009). Producing drinking water from hydrogen fuel cells. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 58.5, 327- 335.
- [4] Collier, A., Wang, H.J., Yuan, X.Z. Zhang, J.J., & Wilkinson, D.P. (2006). Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1838 - 1854.
- [5] Richard, L.S., & David, J.C. (1973). Apollo Experience report potable water system. *Rep.No. LC-75-600030; NASA-SP-368, National Aeronautics and Space Administration*.
- [6] Orta, D., Mudgett, P.D., Ding, L., Drybread, M., Schultz, J.R., & Sauer, R.L. (1998). Analysis of water from the Space Shuttle and Mir Space Station by ion chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 804(1-2), 295 - 304.
- [3] Le Canut, J.M.; Abouatallah, R.M.; Harrington, D.A. Detection of membrane drying, fuel cell flooding and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A857-A864.
- [4] Hinds, G.; Stevens, M.; Wilkinson, J.; de Podesta, M.; Bell, S. Novel *in situ* measurements of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2009**, 186, 52-57.
- [5] Liu, X.; Guo, H.; Ma, C. Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **2006**, 156, 267-280.

- [6] Wang, X.; Zhou, B. Liquid water flooding process in proton exchange membrane fuel cell cathode with straight parallel channels and porous layer. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 1776-1794.
- [7] Trabold, T.A.; Owejan, J.P.; Jacobson, D.L.; Arif, M.; Huffman, P.R. *In situ* investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1— Experimental method and serpentine flow field results. *Int. J. Heat Mass Transfer* **2006**, *49*, 4712-4720.
- [8] Zhang, J.; Tang, Y.; Song, C.; Xia, Z.; Li, H.; Wang, H.; Zhang, J. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5315-5321.
- [9] David, N.A.; Wild, P.M.; Hu, J.; Djilali, N. In-fibre Bragg Grating sensors for distributed temperature measurement in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* **2009**, *192*, 376-380.
- [10] Inman, K.; Wang, X.; Sangeorzan, B. Design of an optical thermal sensor for proton exchange membrane fuel cell temperature measurement using phosphor thermometry. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4753-4757.
- [11] Wang, M.; Guo, H.; Ma, C. Temperature Distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 181-187.
- [12] Karimi, G.; Jafarpour, F.; Li, X. Characterization of flooding and two-phase flow in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 156-164.
- [13] Shimpalee, S.; Zee, J.W.V. Numerical studies on rib & channel dimension of flow-field on PEMFC performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 842-856.
- [14] BOCKRIS, J., REDDY, A.K.N. "Electroquímica Moderna", vol. II. Ed. Reverte. 1980.
- [15] ADAMS, A.M., BACON, F.T., WATSON, R.G.T. "Fuel Cells". Editado por W. Mitchell Jr. Academic Press, New York. 1963.
- [16] APPLEBY, A.J. "Fuel Cell Technology: Status and Future Prospects", ENERGY, vol. 21, nº 7/8, Julio 1996.
- [17] 2007 World Energy Outlook, International Energy Agency

- [18] O'HAYRE, R., CHA, S.W., COLELLA, W., PRINZ, F.B. "Fuel Cell Fundamentals". John Wiley and Sons. 2006.
- [19] PENNER, S.S., APPLEBY, A.J. y otros. "Commercialization of Fuel Cells", ENERGY, vol. 20, nº 5, Mayo 1995.
- [20] EUROPEAN COMMISSION DGXII-F. "A Fuel Cell Research, development and demonstration strategy for Europe", 1998.
- [21] "Fuel Cell Basics". Fuel Cells 2000
- [22] SPIEGEL, C. "Designing and Building Fuel Cells". Mc Graw Hill. 2007.
- [23] KIM, S., SHIMPALEE, S., VAN ZEE, J.W. "The effect of Stoichiometry on Dynamic Behavior of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) During Load Change". Journal of Power Sources. Vol 86. 2004.
- [24] HIRSCHENHOFER, J.H. The Fuel Cell Hand Book. Parsons Corporation. 1998.
- [25] "Acumentrics". Trusted Power Innovations. www.acumentrics.com.
- [26] "About Regenerative Fuel Cells". Premium Power. Energizing the present, Protecting the Future.
- [27] COORS, W.G. "Protonic Ceramics Fuel Cells for High-Efficiency Operation with Methane" Journal of Power Sources, vol 118, Issue 1-2, 2003.
- [28] COORS, W.G. "Steam Reforming and Water-Gas Shift by Steam Permeation in a Protonic Ceramic Fuel Cell" Journal of Electrochemical Society, Vol 151, Issue 7, 2004.
- [29] MARTIN, C.W., EZZEL, B.R., WEAVER, J.D. "Method for Depositing A Fluorocarbonsulfonic Acid Polymer From A Solution". U.S.Patents. Abril 1987.
- [30] U.S Department of Energy. Fuel Cell Handbook. 5th edition. 2000.
- [31] JURADO, J. R. COLOMER, M. T. "Protonic conductors for proton exchange membrane fuel cells: An overview". Hemijska Industrija. Savez Hemicara Tehnooga Juyoslavije. 2002, vol 56; part 6, pages 264-272.
- [32] APARICIO, M., KLEIN, L.C., ADJEMIAN, K.T., BOCARSLY, A.B. "SiO₂-P₂O₅-ZrO₂ sol-gel/NAFION® Composite Membranes for PEMFC". Ceram. Trans. 2002, 127, 167.

- [33] LARMINIE, J., DICKS, A. "Fuel Cell Systems Explained". John Wiley and sons. 2003.
- [34] V. D. BERMUDEZ, M. ARMAND, C. POINSIGNON, L. ABELLO, J.Y. SANCHEZ. "Proton-vacancy conducting polymers based on polyethylene oxide and sulfamide-type salts". *Electrochimica Acta*, Volume 37, Issue 9, January 1992, Pages16031609.
- [35] K. D. KREUER. "On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells". *Membrane Science* .185, 29-39 (2001).
- [36] FELIX N. BÜCHI, BHUVANESH GUPTA, OTTO HAAS GÜNTHER G. SCHERER." Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells". *Electrochimica Acta*, Volume 40, Issue 3, February 1995, Pages 345-353.
- [37] M.NOGAMI, H.MATSUSHITA, Y.GOTO, T.KASUGA. "A Sol-gel derived glass as a Fuel Cell Electrolyte". *Advanced Materials*. 2000, 12. N° 18. pag 1370-1372
- [38] P.L.ANTONUCCI, A S.ARICÒ, P.CRETÌ,E.RAMUNNIANDV.ANTONUCCI. "Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation "Soli Statelonics, Volume 125, Issues1- 4, October199,Pages431-437.
- [39] L.C. KLEIN, Y.DAYKO, M. APARICIO, F. DAMAY. " Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process". *Polymer*. Vol. 46. Issue 12. May 2005.
- [40] VICHI, F.M., TEJEDOR, M.I., ANDERSON, M.A."Proton Conductivity in tungsten and Antimony-modified titania ceramics prepared by the sol-gel method". *Solid State Ionics*. Volume 176. issues 9-10. March 2005. Pages 973-978. [41] D.C.DAYTON, "Fuel Cell Integration-A study in the Impacts of Gas Quality and Impurities". National Renewable Energy Laboratory. Golden. EEUU. 2001.
- [42] A. IHDE, "The Development of Modern Chemistry", 2nd Edition, Dover Publications, 1964, 199-200.
- [43] Fuel Cell Handbook. National Energy Technology Laboratory, 7ª ed. Noviembre 2004.
- [44] B.C.H. STEELE, *J. Mat. Sci.* 36. 2001.

- [45] THOMAS, S., ZALBOWITZ, M. "Fuel cells green-power". Los Alamos National Laboratory. 1999.
- [46] "International Platinum Association Corrects Erroneous Reports on the Availability of Platinum for Fuel Cells". International Platinum Association. 2003.
- [47] Platinum and Hydrogen for Fuel Cells Vehicles. U.K. Department of Transport. 2003.
- [48] "Metha, Viral and Joyce Smith Cooper. "Review and Analysis of PEM Fuel Cells Design and Manufacturing". Journal of Power Sources. Vol. 114. 2003.
- [49] SPIEGEL, C. "Designing and Building Fuel Cells". Mc Graw Hill. 2007.
- [50] BARBIR, F. " PEM Fuel Cells: Theory and Practice". Elsevier Academic Press. 2005.
- [51] KOH, J. SEO, H.K., C.G. LEE, Y.S. YOO, H.C. LIM. " Pressure and Internal Distribution in Internal Gas Manifolds of a Fuel Cell Stack". Journal of Power Sources. Vol. 115. 2003.
- [52] BESMANN, T.M., KLETT, J.W., HENRY, J.J. "Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells". Annual National Laboratory R &D Meeting 2000.
- [53] O'HAYRE, R., CHA, S.W., COLELLA, W., PRINZ, F.B. " Fuel Cell Fundamentals". John Wiley and Sons. 2006.