



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA

Estudio del funcionamiento de una celda de hidrógeno y la influencia del material de fabricación de los electrodos en su rendimiento

Adrián Gonnet

Bahía Blanca

Argentina

2012

PREFACIO:

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Magíster en Ingeniería, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería durante el período comprendido desde el 17 de Mayo del 2010 y el 1 de Junio de 2012, bajo la dirección de la Dra. Lilián Moro y la Magíster Ing. Sandra Robles.

Ing. Adrián Gonnet



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Agradecimientos:

Agradezco en primer término la colaboración de las Directoras de Tesis Dra. Lilián Moro y Magíster Ing. Sandra Robles, quienes con su esfuerzo y dedicación hicieron posible la realización de esta Tesis, además quiero expresar mi reconocimiento y agradecimiento al Departamento de Ingeniería y a la Universidad Nacional del Sur por el soporte institucional brindado para la realización de esta Tesis.

También agradezco a las autoridades de la Facultad Regional Bahía Blanca de la UTN, por el esfuerzo conjunto en la adquisición y posterior instalación de la celda, al Director del Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Facultad Regional Bahía Blanca de la U.T. N. Ing. Jorge Orsi, quien siempre apoyó mis estudios de posgrado y acompañó mi trabajo, a mis compañeros de tareas en el Departamento de Ingeniería Eléctrica, profesores y alumnos becarios, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudarme desinteresadamente.

Por último agradezco a mi esposa Liliana y a mis hijos Lucas, Paula e Iván, ya que su comprensión por el tiempo dedicado y el aliento permanente para seguir, resultaron pilares fundamentales para lograr el objetivo.

Adrián Gonnet

Resumen

En esta tesis se describen los procedimientos experimentales realizados para la instalación y puesta en funcionamiento de una celda de hidrógeno adquirida por la Facultad Regional Bahía Blanca de la U.T.N.. Se determina la eficiencia energética de la celda, aplicando varios métodos y se estudian los materiales que se utilizan para la fabricación de los electrodos.

En primer término, se describe el funcionamiento básico de una celda de combustible, los tipos de celdas, las principales aplicaciones y se realiza una revisión de su desarrollo tecnológico; posteriormente se detallan los diseños y materiales utilizados en la fabricación de celdas de combustible que emplean membrana polimérica para el intercambio de protones como electrolito (PEMFC), como así también se analizan parámetros críticos de su funcionamiento como ser el manejo de agua, refrigeración y presión de trabajo. Además se describen especialmente los materiales que se utilizan para la construcción de los electrodos de las celdas, tanto en diseños convencionales como en diseños innovadores y su influencia en el rendimiento de las celdas.

Posteriormente se realiza una descripción del combustible que utiliza la celda en cuanto a sus características sobresalientes, sus formas de obtención y de almacenamiento, como así también el manejo seguro para su utilización en el Laboratorio.

En la parte final se detallan los procedimientos experimentales realizados para:

- Instalación de la celda en el Laboratorio.
- Instalación para el suministro de hidrógeno gaseoso comprimido.
- Conexión y configuración de los equipos para el acondicionamiento de la potencia de salida de la celda.
- Puesta en marcha y operación de la celda.

- Empleo del software de comunicaciones.
- Determinación de la eficiencia energética para distintos estados de carga.
- Evaluación de la cantidad de agua producida por la celda.
- Análisis y ejecución de los mantenimientos del sistema.
- Instalación de un sistema de seguridad de monitoreo y alarma.

Abstract

The experimental procedures performed for the installation and operation of an hydrogen cell acquired by F.R.B.B. U.T.N. is presented in this thesis. The energy efficiency is determined applying several methods while materials used for the manufacture of electrodes are studied.

In the first sections the basic operation of a fuel cell, the cell types and the main applications are described. A review of its technological development is also included. The design and materials used in the manufacture of fuel cells that uses polymeric membrane for proton exchange as electrolyte (PEMFC) and the critical operating parameters such as water management, cooling and working pressure are also analyzed. The materials used for constructing the electrodes of the cell, both in conventional designs as in innovate designs are described. Their influence on the performance of the cells is also examined. The outstanding features of the fuel used in the cell, their ways of production and storage, as well as safe handling in the laboratory are also analyzed.

In the final section the following experimental procedures are detailed:

- Installation of the cell in the laboratory.
- Installation for supplying compressed gaseous hydrogen.
- Connection and configuration of equipment for conditioning the output power.
- Startup and operation of the cell.
- Using of communications software.
- Determination of efficiency for various load states.
- Evaluating the amount of water produced.
- Analysis and execution of maintenance of the cell.
- Installation of a monitoring and alarm system.

Índice

Capítulo 1

Introducción a las celdas de combustible

1.1	Introducción	1
1.2	Principio básico de funcionamiento de una celda de combustible	4
1.3	Componentes importantes en el funcionamiento de las celdas de combustible	6
1.4	Batería de celdas	7
1.5	Tipos de celdas de combustible	12
1.6	Componentes auxiliares de una celda de combustible	14
1.7	Ventajas de las celdas de combustible	15
1.8	Desventajas de las celdas de combustible	15
1.9	Aplicaciones generales de celdas de combustible	16
1.9.1	Plantas de potencia y generación distribuida	17
1.9.2	Potencia automotriz	20
1.9.3	Sistemas de potencia auxiliar	20
1.9.4	Sistemas portátiles	21
1.10	Evolución de las celdas de combustible en el tiempo	21
	Referencias	28

Capítulo 2

Construcción y funcionamiento de las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)

2.1	Introducción	37
2.2	Ventajas y desventajas de las PEMFC	39
2.3	Construcción de una batería a partir de celdas unitarias	40
2.4	Ensamble membrana electrodo (EME)	43
2.5	Formación del ensamble membrana electrodo	54
2.6	Métodos de fabricación del EME	57
2.7	Placas bipolares (BP)	62
2.8	Fabricación de placas bipolares	67
2.9	Patrones del campo de flujo	69
2.10	Manejo del agua	71
2.10.1	Cantidad e aire y contenido de agua	73
2.10.2	Humidificación del aire de entrada	77
2.10.3	Humidificación del aire en forma externa	81
2.10.4	Métodos de humidificación externa	84
2.11	Refrigeración	86
2.12	Presión de operación	89
2.12.1	Análisis para cuantificar la relación de costo beneficio del funcionamiento a altas presiones	91
2.12.2	Otros factores que modifican la presión de operación	93
	Referencias	94

Capítulo 3

Materiales para los electrodos de las celdas

3.1	Introducción	100
3.2	Materiales utilizados en la capa catalítica	101
3.3	Materiales utilizados en la capa de difusión de gas	107
3.4	Influencia de los materiales utilizados para los electrodos, en el rendimiento de la Celda	111
3.5	Utilización de nano-estructuras de carbón para la fabricación de electrodos	112
3.6	Materiales utilizados en desarrollos recientes	114
	Referencias	117

Capítulo 4

El combustible de la PEMFC

4.1	Suministro y demanda mundial de la energía	129
4.2	La economía del hidrógeno	131
4.3	Propiedades del hidrógeno	132
4.4	Producción de hidrógeno	135
4.5	Producción mundial de hidrógeno	141
4.6	Almacenamiento de hidrógeno	141
4.7	Manejo de gas hidrógeno comprimido	154

Referencias	162
--------------------	------------

Capítulo 5

Instalación y operación de la celda de combustible PEMFC

5.1	Descripción del módulo de batería de celdas Nexa Power™	165
5.2	Ubicación de componentes y conexiones	177
5.3	Especificaciones de la celda	178
5.4	Descripción del sistema para el acondicionamiento de la potencia de salida	178
5.5	Procedimiento experimental para la instalación del sistema en el laboratorio	181
5.6	Procedimiento experimental para la instalación del sistema de alarma	184
5.7	Procedimiento experimental para operar la celda	185
5.8	Programa para visualización	192
	Referencias	200

Capítulo 6

Eficiencia de las celdas de combustible

6.1	Introducción	201
6.2	Energía disponible y voltaje a circuito abierto	204
6.3	Limitación de la eficiencia	206

6.4	Relación entre la eficiencia y el voltaje de celda	208
6.5	Pérdidas e irreversibilidades	209
6.6	Procedimiento experimental para determinar la eficiencia del módulo NexaPower™	217
6.7	Procedimiento experimental para determinar la cantidad de agua producida	227
6.8	Vida útil de las celdas PEM	227
6.9	Procedimiento experimental para el mantenimiento de la celda	231
	Referencias	233
	Conclusiones	234

Capítulo 1

Introducción a las celdas de combustible

1.1 Introducción

En la actualidad el proceso de producción de energía, presenta tres problemas graves bien conocidos:

- El agotamiento de los recursos no renovables en un tiempo finito y no compatible con la esperanza de vida en el planeta.
- La contaminación ambiental con el consiguiente y ya innegable calentamiento global, relacionado con el consumo de combustibles fósiles.
- La excesiva centralización de la producción de la energía eléctrica, considerada vulnerable ante las catástrofes naturales, errores humanos o razones geopolíticas.

Ante estos problemas la tecnología actual se encuentra abocada a la búsqueda de fuentes de energía perdurables y limpias, que permitan el ahorro y la eficiencia en el proceso de producción y consumo de energía, además de solucionar el abastecimiento energético a mediano y largo plazo.

En este contexto el hidrógeno, que es uno de los componentes del agua, se presenta como un candidato idóneo para producir energía a partir de la combustión electroquímica en las celdas de combustibles obteniendo electricidad, agua y calor, con una eficiencia elevada y sin emisión de contaminantes al ambiente.

El hidrógeno raramente se encuentra libre en la naturaleza, actúa como un transportador de energía y no como una fuente energética. Los recursos que sustituyan a los combustibles fósiles, y

que permitan la obtención de hidrógeno serán los que provengan de las llamadas energías renovables, entre los que se puede mencionar al sol, el viento, las mareas y la biomasa [1].

El uso energético del hidrógeno permitirá su aplicación para generar electricidad, agua caliente, calefacción y como combustible para el transporte. Actualmente varias fábricas de automóviles, tienen desarrollados sus prototipos que utilizan este combustible [2].

El empleo de celdas de combustibles junto con el vector hidrógeno permitirá a los países el autoabastecimiento energético, situación denominada “*economía del hidrógeno*”. En Argentina, dada su extensión territorial y la distancia existente entre poblaciones, la utilización del hidrógeno y la sustitución de las energías convencionales se presenta como una solución, tanto para los grandes centros de consumo como para las poblaciones que se encuentran apartadas de toda posibilidad de interconexión a la red eléctrica nacional [3].

En el presente, la mayor parte de la energía que se consume mundialmente proviene de la combustión térmica de combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural); en nuestro país la situación es similar, en la tabla 1.1 se refleja en porcentajes, el tipo de fuentes de energía para la generación de electricidad y los combustibles empleados, según datos obtenidos del informe anual 2010 del Mercado Eléctrico Mayorista de la Argentina (MEM) [4].

Tabla 1.1. Generación de electricidad y combustibles empleados en la Argentina (MEM)

Cubrimiento de la Demanda por Tipo	[%]	Consumo de combustible	[%]
Térmico	57,4	Gas Natural	70,20
Hidroeléctrico	34,8	Fuel Oil	16,00
Nuclear	5,80	Gas Oil	10,40
Importación	2,00	Carbón	3,4

Las energías, eólica y solar, no participan del MEM, ya que apenas superaban el 0,03 % de la producción total de la energía eléctrica del país, según una estadística del Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios presentada en el año 2009 [5].

La producción de electricidad mediante la combustión térmica convencional de combustibles fósiles es un método indirecto e ineficiente, que implica una etapa intermedia de conversión de calor en trabajo mecánico, con un límite de eficiencia intrínseca impuesto por el ciclo de Carnot. Así, en los motores de combustión interna la eficiencia práctica es del 15 al 20%, por lo que se desperdicia más del 80% de la energía química contenida en el combustible. Además, como productos de la combustión se arroja al medio ambiente, dióxido de carbono (que contribuye al calentamiento global) y otros contaminantes tales como monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, hidrocarburos no saturados, material particulado, etc., que producen desequilibrios ecológicos, como las lluvias ácidas, la reducción de la capa de ozono, la formación de smog. Por otro lado, debido a la baja eficiencia de la conversión, se desaprovechan las limitadas reservas de combustibles fósiles, que han tardado años en formarse.

Para resolver estos problemas se están desarrollando sistemas para el aprovechamiento integral de fuentes de energías limpias y renovables, como la energía solar, la energía eólica etc. En nuestro país el régimen establecido por la Ley 26.190 fomenta al uso de las fuentes renovables, así la Subsecretaría de Energía Eléctrica (SSEE) establece, como meta para el año 2016, que el 8% del consumo de electricidad nacional deberá ser abastecido con energías renovables, incluyendo a todas las fuentes alternativas y solo limitando a las hidroeléctricas hasta 30 MW [6].

Las celdas de combustible, dependiendo del electrolito empleado, su temperatura de funcionamiento y el combustible del cual se alimentan, pueden alcanzar una eficiencia del 60% en la conversión energética y hasta llegar a un 80% con la cogeneración de las energías térmica y eléctrica, además de lograr reducir en más de un 90% las emisiones nocivas para el medio ambiente [7].

En particular las *celdas de combustible de membrana polimérica intercambiadora de protones* (PEMFC), utilizan una membrana de polímero que actúa como conductora de protones y un catalizador de platino o de alguna aleación del mismo. Entre las principales ventajas que presentan son: utiliza una temperatura de funcionamiento baja, densidad de potencia alta y una fácil escalabilidad. Estas características que presentan las celdas, las ubican como una importante opción para utilizar en el futuro como fuente de energía para el transporte y para aplicaciones tanto estacionarias como portátiles [8].

Si bien se están realizando grandes esfuerzos para mejorar los principios de funcionamiento y la ingeniería de la tecnología de las celdas de combustibles, se estima que serán necesarios varios años más antes del despegue definitivo [9].

Varios fenómenos complejos e interrelacionados participan en el funcionamiento de una celda de combustible, como son la transferencia de masa y calor, las reacciones electroquímicas, y el transporte iónico-electrónico. Se requieren entonces, numerosos avances científicos para superar las barreras del costo y la durabilidad y establecer su comercialización. Resultan particularmente importantes los avances en el desarrollo de materiales, la adquisición de conocimientos, y el desarrollo de herramientas para el análisis tanto matemático como experimental [2].

Es evidente, que si se logra una generación de potencia en forma más eficiente y de una manera más benigna para el medioambiente y el usuario, la implementación de estas tecnologías está asegurada.

1.2 Principio básico de funcionamiento de una celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte energía química en electricidad, con alta eficiencia y sin contaminar el medio ambiente. Su funcionamiento se basa en el proceso inverso al de la electrólisis del agua, el hidrógeno se combina con el oxígeno según la reacción:



En la reacción se genera calor, electricidad y agua pura.

Básicamente, la celda de combustible está formada por los electrodos (cátodo y ánodo) y el electrolito como se puede observar en la Figura 1.1.

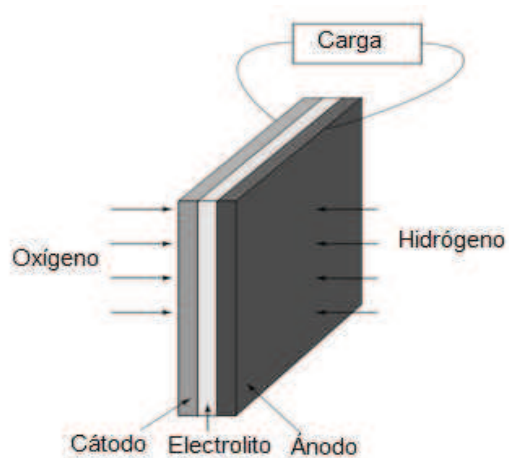


Figura 1.1. Celda básica.

El combustible (hidrógeno puro o hidrocarburo reformado) ingresa en el ánodo (electrodo negativo) mientras que el oxidante (comúnmente oxígeno del aire), ingresa al cátodo (electrodo positivo). Se producen dos semi-reacciones, una de oxidación y otra de reducción y durante el proceso se genera corriente eléctrica [10].

Así en el ánodo, donde se produce la reacción de oxidación, el hidrógeno se ioniza desprendiendo electrones y generando protones (H^+):



Mientras que en el cátodo, donde se produce la reacción de reducción, el oxígeno reacciona con los electrones que llegan al electrodo y con los iones que atraviesan el electrolito formando agua:



Estas dos semi-reacciones continúan en forma indefinida, mientras que los electrodos se abastezcan de hidrógeno y oxígeno, produciéndose una circulación de electrones entre ánodo y cátodo (corriente por la carga) y una circulación de iones a través del electrolito [10].

1.3 Componentes importantes en el funcionamiento de las celdas de combustible

En las celdas de combustible la parte más crítica es la denominada “zona de las tres fases”, que es la región donde se producen las reacciones electroquímicas y los electrodos se combinan con el electrolito. Se requiere un área activa, que debe estar expuesta a los reactivos, en contacto eléctrico con los electrodos, en contacto iónico con el electrolito y contener un catalizador apropiado para que la velocidad de la reacción sea la adecuada. El rendimiento electroquímico de las celdas de combustible depende de la densidad de esas regiones y la naturaleza de sus interfaces [11].

En los últimos años, la tecnología aplicada a las celdas de combustibles, ha logrado incrementar el rendimiento por medio de mejoras en la zona de las tres fases, como por ejemplo reduciendo el espesor del electrolito y cambiando los materiales de los electrodos y el electrolito, lo cual ha permitido ampliar el rango de temperaturas de funcionamiento de las celdas.

Los componentes de la celda facilitan las reacciones electroquímicas y cumplen las siguientes funciones:

- *El electrolito* es el encargado de transportar a los electrodos los reactivos disueltos y de conducir los iones entre los electrodos para completar el circuito eléctrico (Fig. 1.1). También actúa como una barrera física para evitar que el combustible y el oxidante se combinen.
- *Los electrodos* son los encargados de suministrar una superficie para que se desarrollen las siguientes funciones:
 - Conducir los electrones libres hacia y desde la zona de las tres fases, permitiendo la continuidad de la circulación de la corriente hacia la carga, mediante la conexión con las otras celdas. Para poder realizar esta función se requiere que posean buena conductividad eléctrica.
 - Asegurar una distribución uniforme de los gases reactivos en la celda.
 - Asegurar el transporte eficiente de los productos de la reacción.
- *El catalizador* facilita las reacciones químicas a baja temperatura. Debido a que los materiales que poseen esta propiedad son generalmente escasos y costosos se utiliza muy poca cantidad de los mismos [11].

1.4 Batería de celdas

Como el potencial que puede producir una celda individual cuando entrega corriente, es de aproximadamente 0,7 V, para obtener un potencial de salida adecuado a las potenciales aplicaciones, se deben conectar varias celdas en serie formando una batería. Para lo cual se conecta el ánodo de cada celda con el cátodo de la siguiente en forma sucesiva [10].

El mejor método para realizar esta interconexión es la utilización de placas bipolares, mediante las cuales se realiza la conexión de la superficie de un cátodo de una celda con la superficie del ánodo de la celda siguiente más próxima. Al mismo tiempo las placas bipolares sirven para alimentar el oxígeno al cátodo y el combustible al ánodo. La forma constructiva que permite

esto se esquematiza en la Figura 1.2; como las placas deben poseer buena conductividad eléctrica, se fabrican generalmente con grafito o acero inoxidable. Además las placas, deben poseer canales para que circulen los gases sobre las caras de los electrodos y poseer una geometría que permita un buen contacto eléctrico con los electrodos (Fig. 1.3) [10].

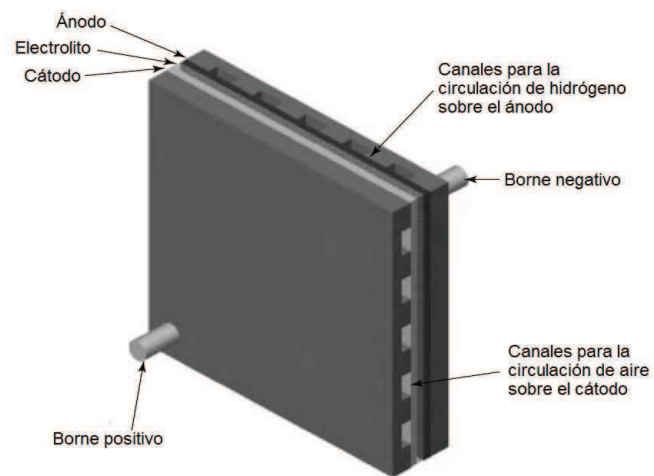


Figura 1.2. Celda construida con placas bipolares.

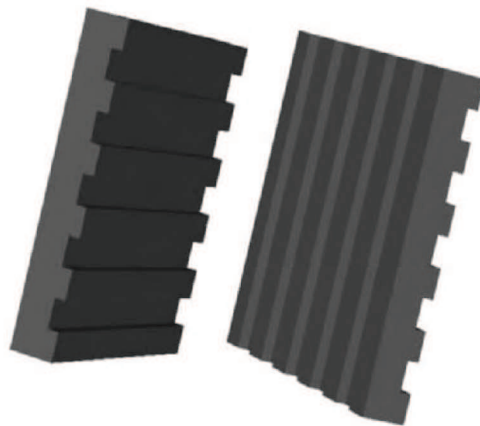


Figura 1.3. Diseño simple de placas bipolares.

En la Figura 1.4 se muestran varias celdas en serie formadas por un ánodo, un electrolito y un cátodo, que luego son apiladas formando una batería; ésta también posee canales verticales para la circulación del hidrógeno sobre el ánodo y canales horizontales para la circulación del oxígeno (o, aire) sobre el cátodo. El resultado es un bloque sólido a través del cual circula la corriente eléctrica de manera eficiente, los electrodos quedan bien soportados y la estructura completa es robusta y resistente.

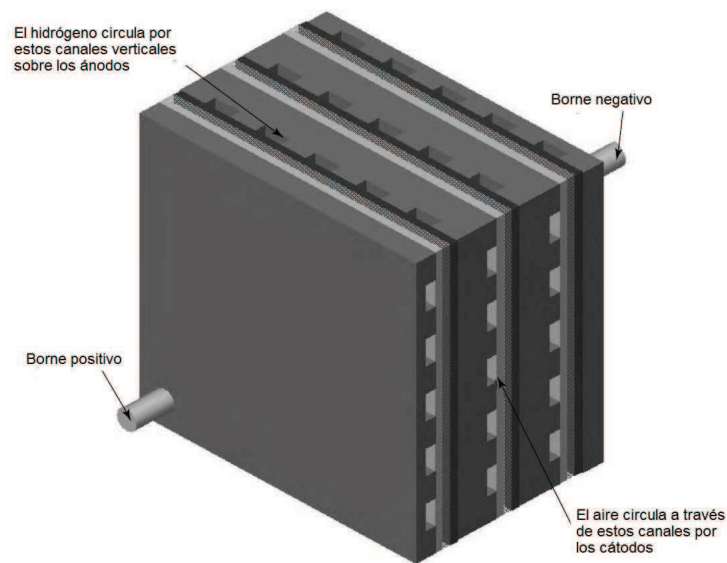


Figura 1.4. Batería de tres celdas interconectadas con placas bipolares.

En el diseño de las placas bipolares se debe optimizar el contacto eléctrico, para lo cual se debe asegurar la mayor cantidad de puntos comunes de unión con los electrodos, pero haciendo esto se dificulta el flujo de gas sobre los mismos. Por este motivo se construyen canales, que obligan al gas a realizar una trayectoria de circulación mayor a través de la celda.

Se debe lograr que las placas sean lo más delgadas posibles para ofrecer menor resistencia eléctrica y minimizar el tamaño de la batería de celdas.

El aire que se abastece al cátodo, también tiene que desplazar el agua producida y en algunos casos, las celdas que funcionan a baja temperatura deben poseer canales adicionales para la circulación del fluido refrigerante.

Para permitir el ingreso del gas, los electrodos deben ser porosos y los bordes se deben sellar para impedir que el gas escape por los mismos.

Las Figuras 1.5 y 1.6, representan una batería desarmada y una armada respectivamente, y se observa las conexiones colectoras por donde se abastece el combustible y el oxígeno [10].

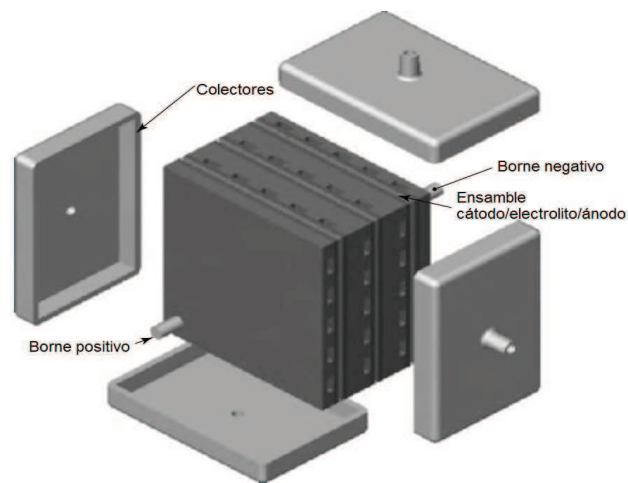


Figura 1.5. Batería de celdas con colectores externos desarmada.

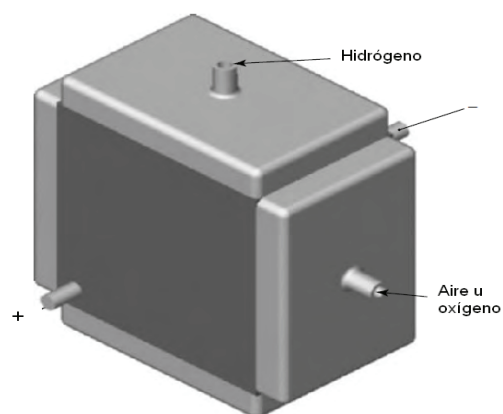


Figura 1.6. Batería de celdas con colectores externos armada.

Los equipos con colectores externos no siempre se emplean ya que presentan dos desventajas importantes, la primera es que con este diseño se dificulta refrigerar el sistema generándose gran cantidad de calor; esto obliga a que se refrigeren mediante el aire que circula por el cátodo, requiriendo un mayor abastecimiento de aire que el necesario para la reacción química. La segunda desventaja es que las juntas alrededor de los bordes de los electrodos no sellan firmemente en las zonas donde están los canales y se corre el riesgo de escapes de gas.

Un diseño más común es con colectores internos, que utiliza placas bipolares más complejas como las de la Figura 1.7. Las placas se construyen un poco más grandes que los electrodos y poseen canales que recorren toda la batería de celdas para abastecer el hidrógeno y el aire a los electrodos; los gases reactivos ingresan a los canales por medio de orificios, cuidadosamente ubicados, que lo suministran sobre la superficie de los electrodos. La última placa, que cierra la batería, es bastante más compleja por la gran cantidad de conexiones que contiene.

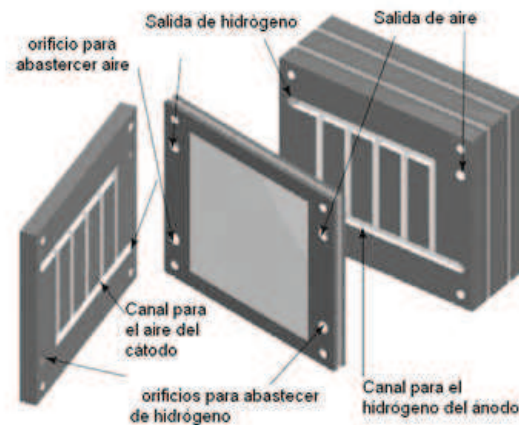


Figura 1.7. Diseño de celda con placas bipolares con colectores internos.

Por lo descrito se deduce que las placas bipolares son una parte bastante compleja de la estructura de una batería de celdas de combustible [10].

1.5 Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible utilizan distintos tipos de combustible, uno de ellos es el hidrógeno. En la actualidad se pretende mejorar la tecnología de las celdas para lograr mayor velocidad de reacción y en consecuencia una mayor potencia [10].

En la Tabla 1.2 se muestran los tipos de celdas y sus características principales [10].

Tabla 1.2. Tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda	Temperatura de funcionamiento	Aplicaciones
Membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	30 – 100° C	Vehículos y aplicaciones móviles
Alcalinas (AFC)	50 – 200° C	Vehículos espaciales
Metanol directo (DMFC)	20 – 90° C	Sistemas electrónicos portátiles de baja potencia
Ácido fosfórico (PAFC)	~ 220° C	Sistemas combinados de calor y potencia (CCP) de 200 kW
Carbonato fundido (MCFC)	~ 650° C	Sistemas CCP, hasta MW
Óxido sólido	500 – 1000° C	Sistemas CCP de 2 kW a MW

Las celdas de combustible se clasifican fundamentalmente de acuerdo al combustible y el electrolito utilizado, en particular este último determina su temperatura de funcionamiento.

Las *celdas de alta temperatura* operan a temperaturas superiores a los 600 °C, y permiten el reformado con vapor o reformado interno espontáneo de combustibles livianos, como el metanol, que en presencia de agua se convierte en hidrógeno y carbón. Para que esta reacción ocurra en el ánodo, se debe disponer del calor suficiente y la presencia de un catalizador de níquel. El proceso de reformado interno evita separar el combustible mediante un proceso externo, por lo que pueden usarse otros combustibles distintos al hidrógeno puro [12].

El hidrógeno y el carbón obtenidos participan de una reacción electroquímica, donde el hidrógeno se combina con el oxígeno para formar agua, y el monóxido de carbono con el oxígeno, formando dióxido de carbono [12].

Durante el proceso se genera calor residual, que puede ser utilizado con fines de cogeneración; un inconveniente importante que se presenta es que los materiales se degradan al trabajar durante largos períodos en ambientes químicos y a alta temperatura. Las operaciones a alta temperatura no son adecuadas para trabajar a gran escala y cuando se necesita un encendido rápido. En consecuencia, las celdas de combustible de alta temperatura se utilizan en las plantas de potencia fija, donde la eficiencia del reformado interno y la capacidad de cogeneración compensan las desventajas de las fallas de materiales y su encendido más lento.

Las principales celdas de alta temperatura son:

- Celdas de carbonato fundido (MCFC) (“molten carbonate fuel cell”)
- Celdas de óxido sólido (SOFC) (“solid oxide fuel cell”)

Las celdas de *baja temperatura* operan por debajo de los 250 °C, no permiten el reformado interno, y requieren de una fuente externa de hidrógeno. Por otra parte, tienen un encendido rápido, sufren pocos problemas en los materiales y son fáciles de manipular en aplicaciones móviles y automotrices.

Las principales celdas de baja temperatura son:

- Celdas alcalinas (AFC) (“alkaline fuel cell”)
- Celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC) (“proton exchange membrane fuel cell”).
- Celdas de metanol directo (DMFC) (“direct methanol fuel cell”)
- Celdas de ácido fosfórico (PAFC) (“phosphoric acid fuel cell”)

1.6 Componentes auxiliares de una celda de combustible

Para entregar potencia a una carga real se requiere disponer de la batería de celdas y de componentes auxiliares, que varían según el tipo de celda, pero que en la mayoría de los sistemas, cumplen los siguientes propósitos [11]:

- *Preparación del combustible:* cuando el combustible no es hidrógeno puro es necesario el procesamiento del mismo, un ejemplo es el conocido proceso de reformado.
- *Abastecimiento de aire:* la mayoría de los sistemas requieren compresores o sopladores de aire.
- *Manejo térmico:* todo sistema requiere de un control de temperatura de la batería de celdas.
- *Manejo de agua:* el agua se obtiene como producto de la reacción, pero además ciertas partes de un sistema de celdas requiere de agua para funcionar.
- *Equipo de acondicionamiento de la potencia de salida:* la salida de tensión continua de una celda varía con la carga y no se la puede utilizar directamente en la mayoría de las aplicaciones.

Se debe mencionar que los componentes auxiliares en un sistema de celda representan una parte importante de su peso y costo.

1.7 Ventajas de las celdas de combustible

Los sistemas de celdas de combustible presentan numerosas ventajas, respecto de los motores de combustión interna y las baterías tradicionales, entre las que podemos mencionar:

- Cuando funcionan con hidrógeno puro no contaminan el medio ambiente y generan como subproductos agua pura y calor. Si en cambio funcionan con alguna mezcla de gases ricos en hidrógeno, se pueden generar algunas emisiones, no obstante estas emisiones son menores que las generadas por los motores de combustión interna que utilizan combustibles fósiles.
- Presentan una eficiencia termodinámica mayor que las máquinas térmicas, como las turbinas o motores de combustión interna, que mediante la combustión convierten la energía química en calor, que luego se utiliza para generar trabajo útil.
- Poseen una construcción relativamente simple, con muy pocas partes móviles (solo en los equipos auxiliares) y una operación silenciosa [11].

1.8 Desventajas de las celdas de combustible

Entre las desventajas que presentan las celdas se puede mencionar:

- El hidrógeno es difícil de producir y almacenar. Los procesos son costosos, demandan mucha energía y derivan en última instancia de combustibles fósiles. Debe establecerse aún una infraestructura apropiada para el hidrógeno. En el capítulo 4, detallaremos este tema.

- Se requiere utilizar un combustible relativamente puro, es decir libre de contaminantes específicos como son los sulfuros, componentes de carbón y combustibles líquidos residuales (dependiendo del tipo de celda), que puedan desactivar la reacción catalítica de la celda, disminuyendo su capacidad operativa. Sin embargo estos contaminantes no influyen en el proceso de combustión interna [11].
- Para aumentar la velocidad de la reacción se necesita un catalizador de platino que es un metal escaso y muy costoso.
- En el caso de las celdas que emplean membrana intercambiadora de protones deben mantenerse húmedas tanto durante su funcionamiento como cuando se almacenan o no se usan por un tiempo prolongado. Esta membrana puede dañarse si no está convenientemente humidificada, cuando se inicia o finaliza el funcionamiento de la celda.
- Se requiere la utilización de sistemas de soporte y control complejos, por ejemplo, como se necesita aire comprimido, se debe utilizar un compresor de alta velocidad que impone una gran carga parásita sobre el sistema total. La complejidad del sistema se incrementa notablemente cuando las celdas deben funcionar junto a un reformador incluido. Además los sistemas de soporte y de almacenaje hacen que la celda se presente con mayor peso que los de máquinas de combustión interna. Esto se incrementa aún más en los sistemas que incluyen un reformador incorporado.

Se puede observar que en el futuro, esta tecnología requiere las reducciones en el costo, el peso y el tamaño, junto con el incremento de la confiabilidad y la vida útil [11].

1.9 Aplicaciones generales de celdas de combustible

Las celdas de combustible, principalmente por presentar una estructura modular, presentan una amplia variedad de usos como en:

- Plantas de potencia y generación distribuida
- Potencia automotriz
- Sistemas de potencia auxiliar
- Sistemas portátiles

1.9.1 Plantas de potencia y generación distribuida

En la Figura 1.8, se muestra el esquema de un sistema de celda de combustible para una planta de potencia eléctrica. El sistema puede dividirse en tres módulos, el reformador de combustible, el generador o batería de celdas de combustible y el acondicionador de la potencia.

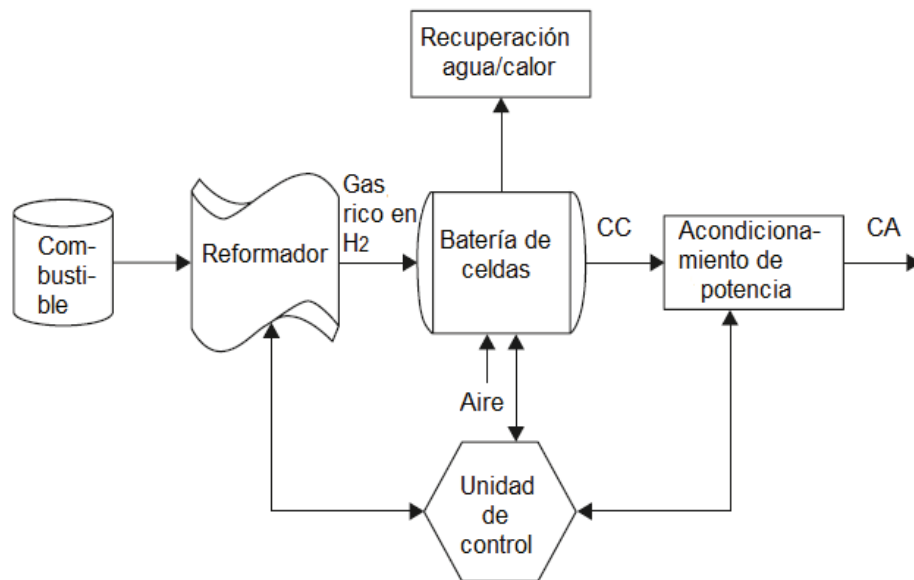


Figura 1.8. Sistema de planta de potencia eléctrica con celda de combustible.

En el reformador de combustible, tanto el gas natural o la nafta, son procesados para obtener hidrógeno; así el gas rico en hidrógeno obtenido y el oxígeno o aire alimentan al generador para producir electricidad de corriente continua y calor re-utilizable.

El generador consiste de una batería de celdas de combustible conectadas en serie para producir la potencia eléctrica requerida. En la sección de acondicionamiento de potencia, la corriente continua obtenida se convierte en corriente alterna y se reducen también los picos de voltaje y las distorsiones armónicas. En la zona del acondicionamiento de potencia también se regula el voltaje de salida, cuando se producen variaciones por la carga [13].

En la actualidad en países desarrollados, existen numerosos proyectos donde se utilizan plantas de potencia, los primeros desarrollos generaron bajas potencias (no más de 1 ó 2 MW). Estas plantas tienen la ventaja de que se pueden ubicar próximas al usuario final, aprovechando las posibilidades de utilizar el calor producido por cogeneración [11].

Las de mayor potencia (hasta 10 MW), que utilizan como combustible gas natural, se instalan para lograr generación distribuida. Un ejemplo de este tipo de plantas es el sistema de generación Ballard tipo PEM como se muestra en la Figura 1.9, esta celda genera hasta 250 KW y utiliza como combustible al gas natural [12].

Si bien la potencia generada es pequeña comparada con la obtenida por las estaciones de generación de potencia convencionales, se puede utilizar para electrificación rural o para proveer potencia de resguardo de emergencia en situaciones críticas, como por ejemplo en hospitales. El gas natural se conduce por cañerías a la planta y allí se reforma.

Estas celdas poseen alta eficiencia de operación, bajas emisiones y un buen tiempo de respuesta; tanto el tamaño total como el tiempo de calentamiento son factores que no preocupan como en las aplicaciones móviles de menor tamaño. Las aplicaciones fijas también producen grandes cantidades de agua y calor residual que pueden usarse directamente en el ambiente circundante, y por lo tanto incrementar la efectividad total del sistema.



Potencia: 250kW, alimentada con gas natural.

Eficiencia eléctrica: 40% LHV

Energía Térmica: 854.600 kJ/hora a 74°C

Dimensiones: 2,4 m de ancho por 2,4 m de alto por 5,7 m de largo.

Peso: 12.100 kg

Figura 1.9. Planta de potencia de 250 kW.

El uso de la generación distribuida se presenta como un recurso de interés en algunas situaciones como [11]:

- *Horario Pico:* los costos de la energía eléctrica varían con el horario de acuerdo con la potencia generada y el consumo, los usuarios pueden utilizar generación distribuida para evitar los altos costos en los horarios pico.
- *Combinación de calor y potencia eléctrica (CCP) (cogeneración):* la energía térmica generada durante la conversión del combustible en electricidad, puede utilizarse para calefacción u otros fines.
- *Soporte a la red:* en ciertos lugares estratégicos la generación distribuida puede evitar la necesidad de actualizaciones costosas de líneas de distribución en regiones donde solo se necesita una pequeña cantidad de potencia adicional.
- *Energía de resguardo:* los sistemas de generación distribuida pueden proveer energía cuando se producen cortes en la distribución principal, hasta que se reconecte el servicio. Esto se utiliza en clientes que necesitan resguardo por razones de seguridad o salud, o donde los costos de inactividad son inaceptables.

- *Autonomía:* para usuarios aislados de la red, se utilizan para aplicaciones remotas o aplicaciones móviles donde se necesite energía eléctrica en forma autónoma.

Las celdas constituyen una de las tecnologías emergentes para estas aplicaciones, sin embargo su desarrollo se ha visto obstaculizado por un costo económico inicial muy alto, se supone que a medida que aumente la capacidad de fabricación y mejoren sus diseños, disminuirá el valor de las mismas.

1.9.2 Potencia automotriz

Desde 1980 se utilizan las celdas para la propulsión de vehículos livianos y pesados, ya que presentan como ventaja una baja emisión de contaminantes durante el uso y una mayor eficiencia respecto de los autos, camiones, y ómnibus que operan con combustibles fósiles [12].

Se prevé que estos combustibles fósiles tradicionales en el futuro puedan ser reemplazados por combustibles alternativos como: hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y otros; en particular, si se utiliza alguno de estos últimos, se debe emplear un procesador para la conversión a hidrógeno y en este proceso se produce una pequeña cantidad de emisiones ácidas; no obstante también presenta una eficiencia alta. En el presente numerosos países están desarrollando varios prototipos de autos, camionetas, y autobuses y desde 1998, se encuentran en el mercado modelos que operan con hidrógeno y metanol.

1.9.3 Sistemas de potencia auxiliar

Otra aplicación de interés de las celdas es en el desarrollo de sistema de potencia auxiliar (APU), estas unidades son dispositivos que proveen una parte o toda la potencia que no interviene

en la propulsión del vehículo. Tales aplicaciones como el acondicionamiento del ambiente, refrigeración, iluminación, equipos de comunicaciones y entretenimiento, instalados en camiones, aviones, embarcaciones, vehículos recreativos, etc., puede ser un mercado interesante para las celdas de combustible por sus potenciales beneficios [10].

1.9.4 Sistemas portátiles

En la actualidad presenta alto interés tecnológico la aplicación de las PEMFC en sistemas portátiles, como por ejemplo reemplazando las baterías convencionales en teléfonos celulares, computadoras portátiles, y dispositivos de mano; ya que permiten a los usuarios su uso sin recargas repetitivas y durante ciclos más prolongados [14-20].

1.10 Evolución de las celdas de combustible en el tiempo

Las celdas, como dispositivos electroquímicos que producen electricidad, se desarrollaron previamente a los inventos del motor de combustión interna, realizado por N. A. Otto en 1876 y el motor de ignición por compresión realizado por R. Diesel en 1892 [21,22].

C. Friedrich Schoenbein en 1839 descubrió el “efecto celda de combustible”, y posteriormente W. R. Grove inventó la “batería de gas” o celda de combustible y desarrolló el control de las interfaces entre el electrolito, el catalizador y el gas reactivo en las PEMFC, [23,24]. En 1889, L. Mond y C Langer, desarrollaron la estructura del electrodo tridimensional poroso para incrementar el área de contacto en la interface, ya que observaron que a través de ese material se facilitaba la distribución del gas reactivo en el catalizador y se lograba mayor efectividad, eliminando los problemas de inundación debido al agua producida. Posteriormente hallaron la

forma de incrementar la potencia de salida de la celda mediante el apilamiento de celdas unitarias [25].

William W, Jacques en 1896 propuso reemplazar las máquinas de vapor convencionales por el uso de las celdas, para la propulsión de trenes a gran velocidad, ya que se evitaba la emisión de contaminantes, además sugirió que podrían usarse como fuentes energéticas en viviendas y en barcos [26].

En el año 1910, Emir Baur estudió la curva de polarización de la celda, observando que la tensión de la celda decrecía a medida que se incrementaba la densidad de corriente [27].

Posteriormente, en el año 1930, Francis T. Bacon desarrolló a las celdas como dispositivo para almacenar energía y reemplazar los combustibles reformados, por hidrógeno obtenido a partir de la electrólisis del agua. En 1959 se logró dar potencia a un camión montacargas y energizar algunos dispositivos con potencias de hasta 5 kW (Fig. 1.10). Posteriormente, H. K. Ihrig propulsó un tractor con 1.008 celdas reunidas en 112 baterías, con un total de potencia de 15 kW. Algunos años después se utilizó la tecnología original de Bacon, para producir las celdas que se utilizaron en la Misión Apolo como fuentes de energía a bordo de la nave [28 - 30].



Figura 1.10. Francis T. Bacon con su batería de 40 celdas.

En 1959, W. Grubb, de General Electric (GE), diseñó una celda, incorporando como electrolito a una resina intercambiadora de protones. Posteriormente esta tecnología se utilizó para las celdas PEMFC y se desarrolló un programa para producir productos, fundamentalmente para

aplicaciones espaciales (Fig. 1.11). Es a partir de esta membrana que se desarrolló la membrana Nafion que se utiliza en la actualidad, y es fabricada por Dupont [31.32].

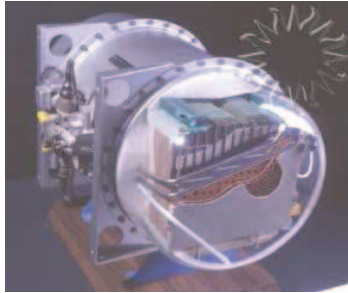


Figura 1.11. Celda utilizada en la misión espacial Gemini.

A partir de la utilización de las membranas Nafion, para el intercambio de protones, las celdas PEMFC, se usaron en nuevas aplicaciones, fundamentalmente en el transporte, dado que esta tecnología permitía obtener la potencia requerida en forma limpia y eficiente [33].

A partir del cálculo del rendimiento de las celdas, utilizando el concepto de la densidad de potencia, esto es, los kilowatts por kilogramos y kilowatts por litros, se pudieron identificar algunos factores a tener en cuenta para mejorar el rendimiento, como son:

- Aumento de la temperatura de la batería de celdas.
- Control del agua para mantener el nivel de humedad en la membrana.
- Disminución de la resistencia de la PEM.

Sin embargo las celdas PEMFC continuaban teniendo mucha dificultad para su comercialización, por la baja densidad de potencia que lograban y la gran cantidad de catalizador utilizado que las hacía muy costosas, principalmente cuando se pretendía utilizarlas en el transporte. Se continuó entonces con los estudios para mejorar la tecnología de las celdas PEMFC, ya que

permitían la utilización de hidrógeno producido de manera económica a través de electrólisis, aprovechando el bajo precio de la electricidad generada en plantas hidroeléctricas y nucleares.

Así, mediante la implementación a largo plazo de la “economía del hidrógeno”, se pretendía disminuir la dependencia de los combustibles fósiles para la generación de electricidad [34,35].

En el año 1983, Ballard Technologies, desarrolló las celdas PEMFC con bajo costo, que presentaban las siguientes características [36,38]:

- Podían operar eficientemente, tanto con aire como con oxígeno puro y con hidrógeno o combustible sintético reformado.
- Cuando utilizaban un combustible sintético reformado, se debía eliminar el monóxido de carbono de la mezcla de gas (un contaminante muy conocido para el catalizador de platino) por medio de un proceso de oxidación selectiva [38].
- Si se utilizaba en el ánodo un catalizador de platino con rutenio en lugar de solo platino, podían utilizarse combustibles reformados con contenido de carbón en bajas concentraciones [39].
- Para aumentar el rendimiento de celdas que operaban con combustibles que contenían CO y platino como catalizador se debía inyectar aire en la cámara del ánodo [39].

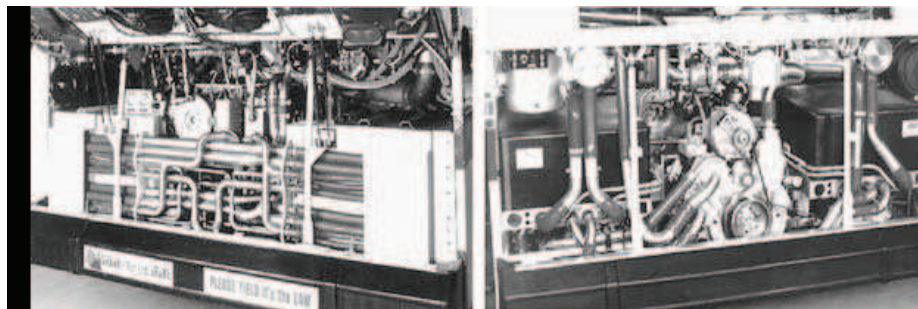
En el año 1986, Dow Chemical desarrolló una membrana con la que se logró incrementar cuatro veces la potencia eléctrica de salida respecto a la Nafion primitiva, esta membrana poseía mayores valores de concentración ácida y de contenido de agua, para una determinada temperatura y era sustancialmente más delgada. A partir de estudios posteriores, se logró mantener el rendimiento utilizando menor cantidad de catalizador en el ensamble membrana-electrodo (EME), aumentando el área de contacto entre ambos [40 - 43].

En 1991, Ballard modificó el diseño de las placas, agregando canales de flujo para permitir mayor circulación de los gases reactivos a través de las unidades de celdas y favorecer la

distribución del gas oxidante sobre el catalizador, facilitando la remoción del agua del cátodo [44-49].

Durante las décadas de 1980 y 1990, se incrementaron los programas de desarrollo de prototipos de PEMFC y los estudios sobre la viabilidad de su uso en productos finales, principalmente en el transporte. En 1990 se desarrollaron los primeros autobuses energizados con estas celdas, logrando el mismo rendimiento que un motor Diesel, pero emitiendo solo agua.

Se observó que estos móviles lograron buen desempeño y fueron aceptados por los usuarios, ya que además de no generar contaminantes eran sustancialmente menos ruidosos. La Figura 1.12, muestra fotografías de los sistemas desarrollados [50, 54].



Motor Fase III

Último motor

Figura 1.12. Motorizaciones con celdas PEM de Ballard para autobuses.

En la Figura 1.13, se indica la evolución exponencial en el incremento de los productos de demostración de las celdas tipo PEM, dados a conocer al público.

Entre las empresas que desarrollaron motores PEMFC para aplicaciones móviles se pueden mencionar Daimler-Benz., Ford Motor, Toyota, Honda, Nissan, General Motors y prácticamente todos los fabricantes incluían baterías de celdas Ballard en sus programas de evaluación [55-57].

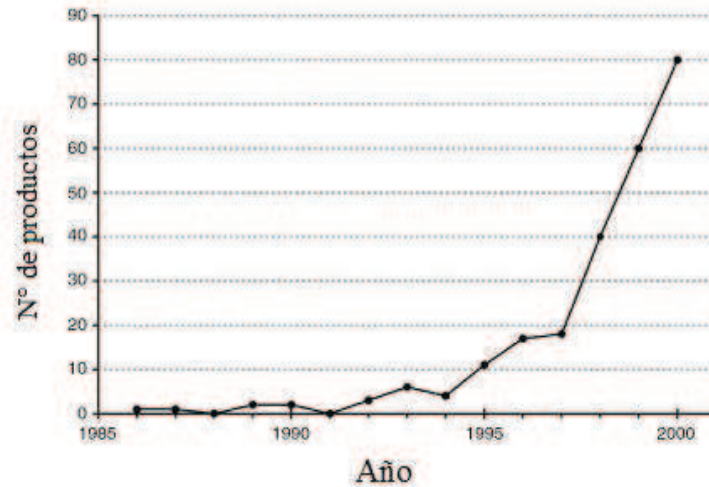


Figura 1.13. Evolución de los productos de demostración con celdas PEM.

En el mismo lapso de tiempo, también se realizaron grandes esfuerzos para desarrollar productos PEMFC para generar potencia estacionaria y portátil [58-63].

En la actualidad numerosas universidades, institutos de investigación, compañías públicas y privadas están estudiando la forma de mejorar la tecnología PEMFC fundamentalmente el desarrollo, diseño y fabricación de nuevos materiales más económicos.

Entre estos desarrollos se puede mencionar:

- El uso de grafito de bajo costo basado en un grafito flexible (Grafiol), este material es liviano y maleable por lo que se puede utilizar para fabricación de celdas grandes y además por su resistencia mecánica puede ser utilizado aún en placas bipolares finas; pero presenta el inconveniente de poseer baja conductividad eléctrica y escasa resistencia a la corrosión [64 - 67].
- La utilización de papel de fibra de carbón, materiales de algodón y materiales no tejidos como componentes de la capa de difusión de gas (GDL) [68-70].
- El desarrollo de nuevos catalizadores para mejorar el rendimiento, reducir los costos y

flexibilizar las operaciones de arranque en frío y la tolerancia al CO.

Los esfuerzos se orientan principalmente a obtener aleaciones metálicas que no contengan metales nobles [71-78].

En cuanto a los procesos tecnológicos que se realizan para la aplicación del catalizador se pueden mencionar la aplicación por pegado, pulverización seca, electrodeposición y deposición de vapor por combustión química (CCVD) [79-82].

De todas las áreas involucradas en el objetivo de reducir los costos y mejorar el rendimiento, una de las más importantes es la fabricación de la membrana intercambiadora de protones. Actualmente se conoce una sola membrana comercial denominada perfluorurosulfónico ácido. Sin embargo se está estudiando la forma de mejorar el rendimiento y confiabilidad, reducir el costo, facilitar la fabricación y optimizar su uso en aplicaciones específicas, logrando su funcionamiento con poca o ninguna humidificación y a temperaturas más altas [83].

El elevado número de patentes obtenidas, reflejan los avances logrados en la tecnología, en la Figura 1.14 se indica el incremento exponencial hasta el año 2000 de las patentes para PEMFC.

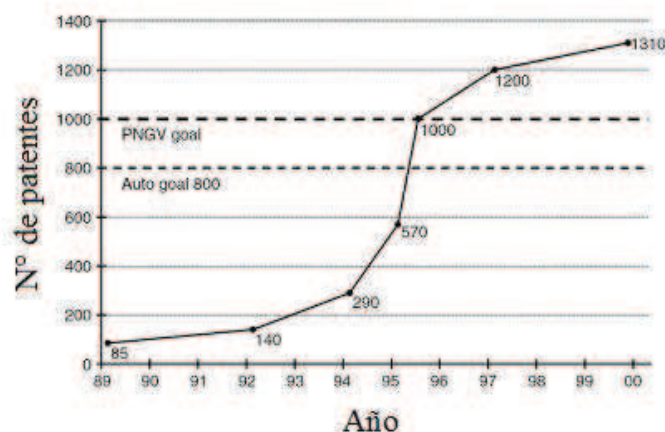


Figura 1.14. Avance en el desarrollo de patentes de celdas PEM

Referencias

- [1] Aguer Hortal M., Miranda Barreras A. El hidrógeno: Fundamento de un futuro equilibrado. 2º Edición. Ediciones Diaz de Santos SA. España. (2007).

- [2] Gittleman C., Jorgensen S, Waldecker J, Hirano S, Mechall M. Automotive fuel cell R&D needs, In: DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado (2010).

- [3] Fasoli H., Franco J. Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire. Reunión “Hidrógeno y la energía del futuro”. Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales y Academia Nacional de Ingeniería. (2004).

- [4] CAMMESA.
<http://portalweb.cammesa.com/MEMNet1/Documentos%compartidos/VAnnual2010.pdf>.

- [5] Ministerio de Planificación Federal Inversión Pública y Servicios. Secretaría de Energía.
<http://energía3.mecon.gov.ar/contenidos/verpaginaphp?idpagina=2974>

- [6] Ministerio de Planificación Federal Inversión Pública y Servicios. Secretaría de Energía.
<http://energía3.mecon.gov.ar/eléctricahome/homeelectrica.php?idpagina=1609>

- [7] Papageorgopoulos D. DOE fuel cell technology program overview and introduction to 2010 fuel cell pre-solicitation workshop in DOE fuel cell. Department of Energy. Lakewood, Colorado, (2010).

- [8] Wang Y., Chen K., Mishler J., Cho S., Cordobes Adroher X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88, 981-1007, (2011).
- [9] DOE-EERE. Fuel cell technology challenges; (2008).
http://www1.eere.energy.gov/hydrogenfuelcell/fuelcell/fc_challenges.html
- [10] Larminie J., Dicks A. "Fuel cell System Explained", Chichester, U. K. Wiley, (2003)
- [11] U.S. Department of Energy, "Fuel Cell Handbook" (seven edition), Morgantown, West Virginia, (2004).
- [12] Ballard Power System. Introduction to fuel Cells and Related Technologies. January, (2003).
- [13] Chunshan Sang. Fuel processing for low and high temperature fuel cells: challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catalysis Today*, 77, 17-49 (2002).
- [14] Hockaday R., Navas C. *Fuel Cells Bull.* 10, 9 (1999).
- [15] Motorola press release, Motorola Researchers Report Progress Fuel Cells Power source for Consumer Electronic Devices, September 26, (2000).
- [16] Heinzl A., Zeld M., Heitzler A., Meyer T., Schmidt H. In: F.N. Buchi (Ed.), *Proceedings of the Portable Fuel cells, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland*, (1999).

- [17] DHC Technology press release, DHC Technology Successfully Demonstrates Hydrogen Fuel Cell, April 8, (1999).

- [18] Jansen A., van Leeuwen S., Stevels A. In: Proceedongs of the 2000 IEEE: International Symposium on Electronics and the Environment. IEEE Publishers, Piscataway, NJ, (2000).

- [19] Manhattan Scientifics press release, Manhattan Scientifics to Develop fuel cell Powered Vacuum Cleaner Prototype with Electrolux and Lunar design, January 24, 2001.

- [20] Ehrenberg S., Serpico J., Sheikh-ali B., Tagredi T., Zador E., Wnek G. In: O. Savadogo and P.R. Roberge (Eds), Proceeding of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and modern battery Systems. Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, Canada, (1997).

- [21] Otto N. US Patent 194 047 (1877).

- [22] Diesel R. German Patent 67207 (1892).

- [23] Grove W. Philos. Mag. S.3 14(86) 127 (1839).

- [24] Grove W. Philos. Mag. S.3 21(140) 417 (1842).

- [25] Mond L., Langer C. Proc. Roy. Soc. Lond. 46 296, (1889).

- [26] Jacques W. Harper's Mag. 94 8144 (1896).

- [27] Liebhafsky H., Cairns E. In: Fuel Cells and Fuel Batteries. Wiley, New York, NY, pp. 34-42, (1968).
- [28] Bacon F. Int. J. Hydrogen Energy. 10(7/8) 423 (1985).
- [29] Anon. Business Week, September 19, 33, (1959).
- [30] Anon. Business Week, October 17, 68, (1959).
- [31] Grubb W. General Electric, US Patent 2 913 511 (1959).
- [32] Grimwood J., Hacker B. Project Gemini: Technology and Operations; A Chronology. Part I. Scientific and Technical Information Office, NASA, Washington, DC, (1969).
- [33] McElroy J. In: Proceedings of the Fuel cells in Transportation Applications Workshop, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, NM, (1977).
- [34] Srinivasan S. In: Veziroglu T.N. and Taylor J.B. (Eds.), Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conference Vol. 4. Pergamon, New York, NY, (1984).
- [35] Appleby A., Yeager E. Int. J. Energy 11, 137 (1986).
- [36] Brown W., Britton P., Rucker L., Scriven A. In: Hydrogen. A. Challenging Opportunity, Vol. 2. Ontario Hydrogen Energy Task Force, Toronto, Canada, (1981).

- [37] House of Commons Select Committee on Alternative Energy and Oil Substitution. In: Energy Alternatives: of Commons. Ottawa, Canada, (1981).
- [38] Watkins D., Dircks K., Epp D., Harkness A. In: Proceedings of the 32nd International Power Sources Symposium. IEE Publications, Piscataway, NJ, (1986).
- [39] Niedrach L., McKee D., Paynter J., Danzig E. *Electrochem. Technol.* 5(7/8) 318 (1967).
- [40] Ezzell B., Carl W., Mod W. Dow Chemical. US Patent 4 358 545 (1982).
- [41] Prater K. J. *Power Sources.* 29, 239 (1990).
- [42] Watkins D., Dircks K., Epp D., Blair J. In: Proceedings of the 5th Annual Battery Conference on Applications and Advances. Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1990).
- [43] Raistrick I. In: White R. E., Kinoshita K., Van Zee J. W. and Burney H. S. (Eds.), Proceedings of the Symposium on Diaphragms, Separators and Ion Exchange Membranes, Vol. 86-13, (1986).
- [44] Watkins D., Dircks K., Epp D. Her Majesty the Queen as represented by the Minister of National Defence of Her Majesty's Canadian Government. US Patent 4 988 583 (1991).
- [45] Meyer A., Clausi J., Trocciola J. In: Proceedings of the 33rd International Power Sources Conference. Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1988).

- [46] Prater K. In: Proceedings of the 5th Canadian Hydrogen Workshop, Canadian hydrogen Association. Electrochemical Society, (1992).
- [47] Gottesfeld S., Zawodzinski T. In: Alkire R. C., Gerischer H., Kolb D. M. and Tobias C. W. (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 5. Wiley-VCH, New York, NY, (1997).
- [48] Hards G. *Platinum Metals Rev.* 35(1) 17 (1990).
- [49] Straber K. *Ber. Beusenges. Phys. Chem.* 94, 1000 (1990).
- [50] Prater K. J. *Power Sources* 61, 105 (1996).
- [51] Jacoby M. *Chem. Eng. News.* 77(4) 31, (1999).
- [52] Schaller K., Gruber C. *Fuel Cells Bull.* 27, 9 (2000).
- [53] Anon. *Hydrog. Fuel Cell Lett.* 14(11) 1, (1991).
- [54] Anon. *Fuel Cell News* 17(1) 8 (2000).
- [55] Panik F. J. *Power Sources* 71, 36 (1989).
- [56] Ballard Power Systems Press Release, Ford, Daimler-Benz and Ballard Complete Agreement to Develop Fuel Cell Technology for Future Vehicles, April 7, (1998).

- [57] Kawatsu S. J. Power Sources 71, 150 (1998).
- [58] Weiner S. J. Power Sources 71, 61 (1998).
- [59] Ballard Power Systems Press Release, Ballard and GEC ALSTROM Complete C\$110 Million Transaction to Commercialize Ballard Stationary Power Plants, May 29, (1998).
- [60] Ballard Power Systems press release, Ballard and EBARA Complete C\$ 47, 7 Million Transaction to Commercialize Ballard Stationary Power Plants, December 1, (1998).
- [61] Ballard Power Systems Press Release, Ballard, Tokyo Gas to develop Fuel Processor for Residential Fuel Cell Generator, January 16, (2000).
- [62] Ballard Power Systems press release, Ballard, Coleman Powermate to Collaborate on Portable Fuel Cell Power generators, January 16, (2000).
- [63] Ballard Power Systems press release, Ballard and Matsushita Electric Works Sign Fuel Cell Supply Agreement for Portable Power Generators, October 24, (2000).
- [64] Gibb P. R.. Ballard Power Systems. PCT WO/0041260, (2000).
- [65] Mercuri R., Gough J. UCAR Carbon Technology. US Patent 6 037 074 (2000).
- [66] Davis D., Adcock P., Turpin M., Rowen S. J. Appl. Electrochem. 30(1), 221 (2000).
- [67] Ma L., Warthesen S., Shores D. J. New Mater. Electrochem. Syst. 3, 221 (2000).

- [68] Inoue M. Toray Industries. PCT WO/9962134, (1999).
- [69] DeMarinis M., De Castro E., Allen R., Shaikh K., De Nora. US Patent 6 103 077 (2000).
- [70] Campbell S., Sumper J., Wilkinson D., Davis M., Ballard Power Systems. US Patent 5 863 673 (1999).
- [71] Ballard Power Systems press release, Ballard Power systems and Johnson Matthey Sign Collaboration and Supply Agreement, October 27, (1998).
- [72] Brand R., Freund A., Lang J., Lehmann T., Ohmer J., Tacke T., Heinz G., Schwartz R., Degussa. US Patent 5 489 563 (1996).
- [73] Stonehart P. Tanaka Kikinzoku Kogyo. US Patent 5 593 934 (1997).
- [74] Plug Power press release, Plug Power Signs Agreement with Engelhard to Develop Advanced Catalysts for Fuel Cell, June 6, (2000).
- [75] Watanabe M., Igarashi H., Fujino T. *Electrochemistry* 67(12), 194 (1999).
- [76] Bonnemann H., Brinkmann R., Britz P., Endruschat U., Mortel R., Paulus U., Feldmeyer G., Schmidt T., Gasteiger H., Behm R. J. *New Mater, Electrochem. Syst.* 3, 199 (2000).
- [77] Min M., Cho J., Cho K., Kim H.. *Electrochim. Acta* 45, 4211 (2000).

- [78] Reeve R., Christensen P., Dickinson A., Hamnett A., Scott K. *Electrochim. Acta* 45, 4237 (2000).
- [79] Wilson M., Gottesfeld S. J. *Appl. Electrochem.* 22, 1 (1992).
- [80] Gulzow E., Schulze M., Wagner N., Kaz T., Schneider A., Reissner R.. *Fuel Cell Bull.* 15, 8 (1999).
- [81] Taylor E., Anderson E., Vilambi N. J. *Electrochem. Soc.* 139(5) L45, (1992).
- [82] Hunt A. *Microcoating Technologies*. PCT WO/0072391, (2000).
- [83] Charnock P., Kemmish D., Staniland P., Wilson B.. *Victrix Manufacturing*. PCT WO/015691, (2000).

Capítulo 2

Construcción y funcionamiento de las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)

2.1 Introducción

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), llamadas también de polímero sólido (SPFC), utilizan como electrolito un film de polímero sólido para conducir los iones de hidrógeno (H^+) del ánodo al cátodo (Figura 2.1). Trabajan generalmente a una temperatura entre 70 y 90 °C, presión de 15 a 30 psi y tienen capacidad de producir hasta 1,1 V de corriente continua [1].

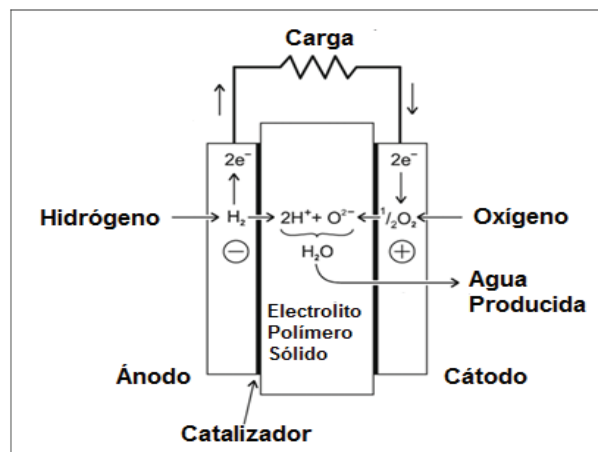


Figura 2.1. Celda PEM.

Cada celda consiste físicamente de un ensamble membrana electrodo (EME), que se coloca entre dos placas bipolares (BP). El ensamble membrana electrodo está formado por el conjunto capa catalítica (CL), membrana, y capa de difusión de gas (GDL); la capa catalítica junto con la capa de difusión de gas a ambos lados de la membrana conforman los electrodos. La capa de difusión de gas puede incluir una capa micro porosa (MPL) y juntas formar el medio de difusión (DM). En las placas bipolares se construyen los canales para el flujo de gas (GFC).

En su funcionamiento están involucrados distintos procesos entre los que se pueden mencionar: la transferencia de calor, el transporte de fluidos y de cargas y las reacciones electroquímicas. Estos procesos multifacéticos que se desarrollan en una PEMFC se describen a continuación (Figura 2.2) [2,3]:

- Se impulsa hidrógeno y aire en el ánodo y el cátodo respectivamente a través de los canales para el flujo de gas de las placas bipolares.
- El hidrógeno y el oxígeno del aire fluyen a través de sus capas de difusión de gas y difunden dentro de sus respectivas capas catalíticas.
- El hidrógeno se oxida en la capa catalítica del ánodo, formando protones y electrones.
- Los protones generados se transportan con agua a través de la membrana.
- Los electrones se conducen por el soporte de carbón del electrodo a la placa bipolar en el ánodo, y de allí por el circuito externo a la placa bipolar en el cátodo.
- El oxígeno del aire junto con los protones y electrones se reduce en la capa catalítica del cátodo y forma agua.
- El agua producida se transporta fuera de la capa catalítica del cátodo, a través de la capa de difusión de gas del cátodo, y eventualmente fuera de los canales para el gas de la placa bipolar del cátodo.

- El calor que se genera, principalmente en la capa catalítica del cátodo debido a la lenta reacción química de reducción, se disipa por medio del soporte de carbón del electrodo y la placa bipolar.

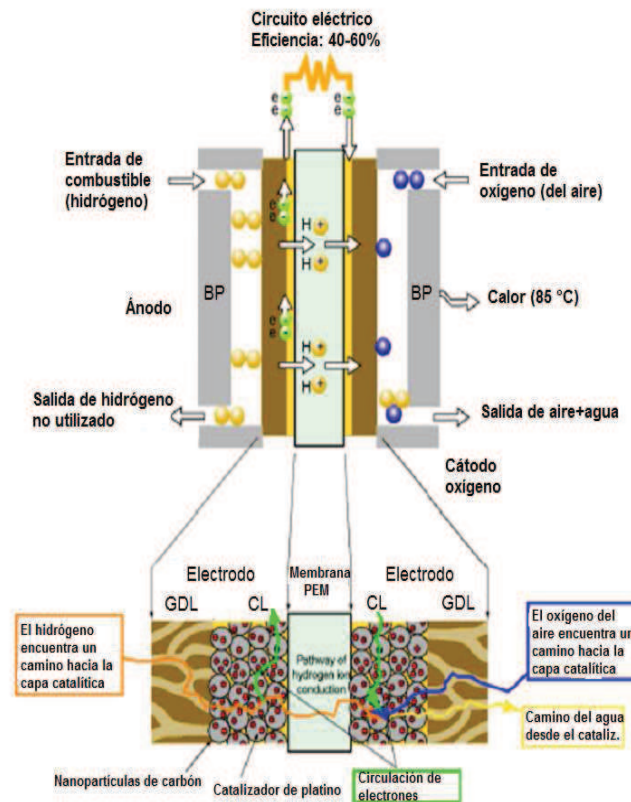


Figura 2.2. Procesos en una celda de combustible PEM.

2.2 Ventajas y desventajas de las PEMFC

Las ventajas, son:

- Toleran el dióxido de carbono, como consecuencia, las PEMFC pueden utilizar aire como oxidante e hidrocarburos reformados como combustible.

- Operan a bajas temperaturas, esto facilita la elección de materiales, proporciona un rápido encendido e incrementa la seguridad.
- Utiliza un electrolito sólido y seco, esto elimina la manipulación de líquido, el vaciado del electrolito y los problemas de rellenado del mismo.
- Utilizan un electrolito no corrosivo, la operación con agua pura minimiza los problemas de corrosión y mejora la seguridad.
- Provee valores altos de voltaje, corriente y densidad de potencia.
- Opera a baja presión, lo cual incrementa la seguridad.
- Tiene buena tolerancia a la presión diferencial de los gases reactivos.
- Son compactas.
- Tienen un diseño relativamente simple.

Las desventajas son:

- Admiten solo una cantidad de monóxido de carbono (aproximadamente 50 ppm).
- Admiten solo unos pocos ppm de compuestos sulfurados.
- Necesitan humidificar el gas reactivo.
- La humectación de los gases debe ser continua por lo que se incrementa la complejidad del sistema. La utilización de agua para humectar los gases, limita la temperatura de operación de la celda a un valor por debajo del punto de ebullición del agua y desde luego esto disminuye la posibilidad de aplicaciones de co-generación.
- Utilizan un catalizador de platino que es de alto costo.
- Utilizan como electrolito una membrana difícil de trabajar y de costo elevado.

2.3 Construcción de una batería a partir de celdas unitarias

Dado que las celdas individuales tienen una tensión máxima de salida del orden de 1 Volt de corriente continua, la tensión y la potencia necesarias se logran conectando eléctricamente muchas celdas en serie formando una batería de celdas.

Para regular la temperatura de la reacción se suelen intercalar placas que canalizan el fluido refrigerante a través de las celdas, y mediante sellos instalados entre las placas se asegura que el oxidante, el combustible, y el fluido refrigerante nunca se mezclen. En la figura 2.3, puede verse que una celda unitaria se compone de tres partes: un ensamble membrana electrodo (EME), dos placas bipolares y dos sellos [4].

En cada placa de terminación de la batería de celdas, se colocan los bornes eléctricos, desde los cuales se obtiene la salida de potencia, y las conexiones para la circulación del fluido refrigerante y los gases reactivos.

El apilamiento de las placas para construir la batería de celdas se sujeta por barras u otro medio mecánico. En la Figura 2.4, puede verse una fotografía de la operación de montaje de una batería de PEMFC [1].

En el diseño de la celda se busca la mayor potencia de salida por área de membrana electrolítica, y así se logra un tamaño total de la celda acorde con el uso previsto.

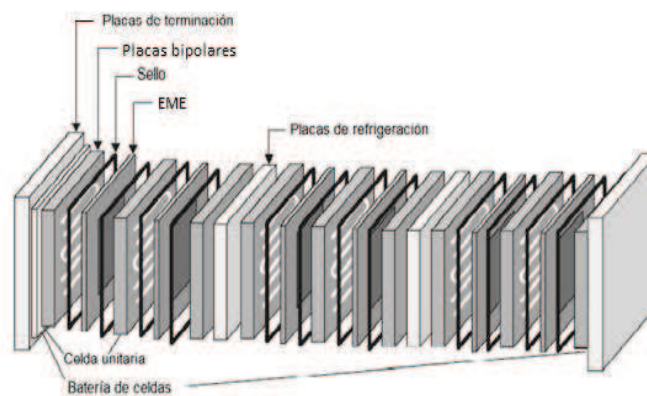


Figura 2.3. Esquema de una batería de celdas PEM.



Figura 2.4. Montaje de una batería de celdas.

El sellado, las tolerancias en las formas de las placas bipolares y la alineación de todo el conjunto, son críticos. Como todo producto que pretende ser comercial, el diseño debe ser confiable, realizable, y rentable, además de tener un tiempo de vida razonable.

En la Figura 2.5 se muestra una imagen ampliada de una celda dentro de una batería ya ensamblada [1].

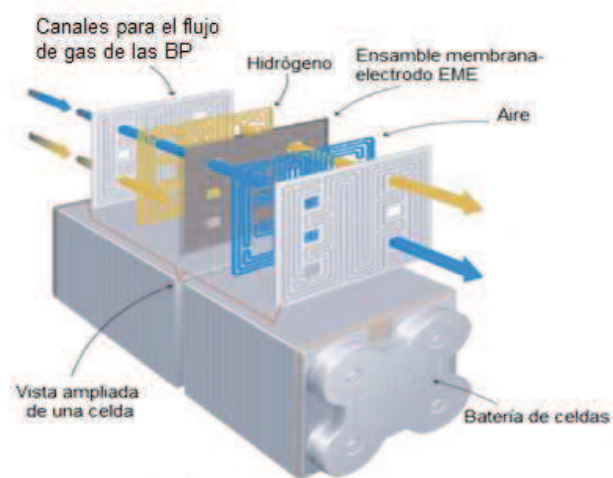


Figura 2.5. Batería de celdas ensambladas.

2.4 Ensamble membrana electrodo (EME)

El EME es el corazón de la celda, constructivamente se lo considera formado por la membrana de polímero electrolítico sólido ubicada entre dos electrodos de carbón poroso. Cada electrodo está compuesto por una capa catalítica de platino (CL) y la capa de difusión de gas (GDL). La membrana separa las reacciones de oxidación y reducción y permite el pasaje de los protones a través de ella, obligando a los electrones a pasar por el circuito externo. La capa catalítica acelera las reacciones. La GDL es la encargada de mejorar la eficiencia del sistema permitiendo el acceso de los gases reactivos en forma directa y uniforme sobre la capa catalítica.

En la Figura 2.6 se puede observar un diagrama esquemático con los componentes del EME mientras que en la Figura 2.7, una imagen real de estos ensambles [1,5].

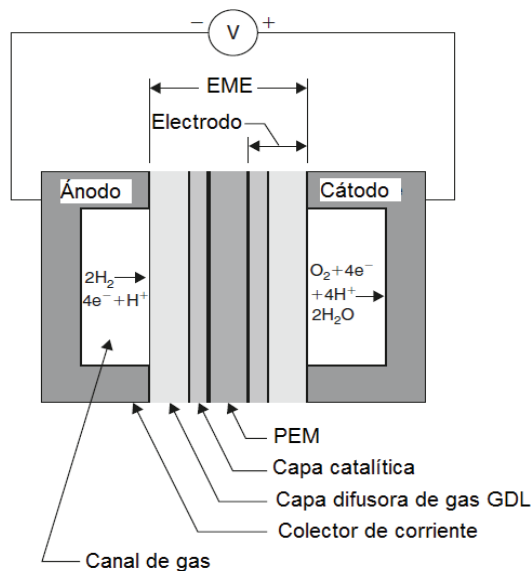


Figura 2.6. Diagrama esquemático de los componentes del EME.

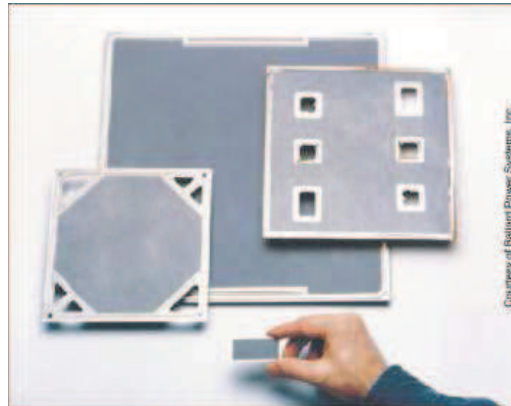


Figura 2.7. Imagen de ensambles de membrana-electrodos.

El ensamble membrana electrodo está constituido por los siguientes componentes:

- I. Electrolito
- II. Electrodo
- III. Catalizador
- IV. Capa de difusión de gas

I. Electrolito.

Las celdas PEMFC se caracterizan por poseer un electrolito de polímero sólido, que consiste de una membrana fina de material plástico que conduce los protones desde el ánodo al cátodo. El espesor de esta membrana oscila desde 10 hasta 175 micrones (Por ejemplo 18 μm para el modelo Gore 18 y 175 μm para el Nafion 117) [3].

Estas membranas requieren la presencia de moléculas de agua para conducir los iones de hidrógeno durante la reacción que se desarrolla en la celda. Para una conducción efectiva, se estima una relación de tres moléculas de agua por cada ión de hidrógeno, este es el motivo por el cual los gases que están en contacto con la membrana se deben saturar de agua para el correcto funcionamiento de la celda [1].

Los materiales utilizados como electrolitos deben desempeñar tres funciones fundamentales: ser un conductor de protones, un aislador para los electrones y un separador de los gases. Además se requiere que las membranas posean una resistencia mecánica razonable, estabilidad en sus dimensiones, alta conductividad iónica, bajo peso equivalente (el peso del polímero relativo al número de sitios ácidos), y facilidad de fabricación.

En la figura 2.8, se pueden apreciar las características físicas que presenta el polímero utilizado como electrolito en una PEMFC [1].



Figura 2.8. Electrolito de membrana sólida para una PEMFC.

Los electrolitos de membrana polimérica son básicamente polímeros fluorados sulfonados, con variaciones dependiendo de la compañía productora. El más conocido es el Nafion de Dupont, cuya fabricación se inició en 1960 [6].

Para su fabricación, el reactivo del que se parte es el polietileno, en donde se sustituyen los átomos de hidrógeno por átomos de flúor. Así se obtiene el monómero tetrafluoretileno y resulta el polímero politetrafluoretileno (PTFE), también comercializado como Teflón. Las uniones fuertes entre los átomos de flúor y el carbono lo convierten en un material duradero y resistente a los ataques químicos. Es un material fuertemente hidrófugo y por ello se lo utiliza también en los electrodos de las celdas para desplazar el agua producida fuera de los mismos, y de esta manera prevenir la inundación. Sin embargo para cumplir la función de electrolito necesita otras

condiciones. El polímero base PTFE se “sulfona” mediante la adición de cadenas laterales que finalizan con ácido sulfónico (HSO_3), y se obtiene ácido perfluor sulfónico (PFSA) [7].

La estructura molecular del PFSA está constituida por:

- Una estructura principal de PTFE.
- Una cadena lateral de $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.
- Conjunto iónico formado por iones de ácido sulfónico.

La cadena lateral vincula la estructura principal con el conjunto iónico. Una configuración probable de la cadena lateral se muestra en la Figura 2.9.

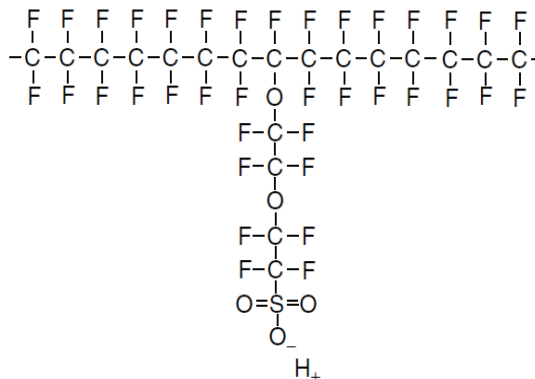


Figura 2.9. Configuración del polímero base con la cadena lateral.

Los métodos para sintetizar y agregar las cadenas laterales son propios de cada fabricante. Los grupos HSO_3 se unen mediante enlaces iónicos y el fin de la cadena lo forma un ión SO_3^- , por esa razón a la estructura resultante se la denomina ionómero. Debido a la presencia de los iones SO_3^- e H^+ se produce una atracción mutua entre ellos. Como resultado las moléculas de las cadenas laterales tienden a agruparse dentro de toda la estructura del material. El ácido sulfónico es muy

hidrófilo (atrae agua), de este modo en el Nafion se crean regiones hidrófilas dentro de una sustancia hidrófuga.

Las regiones hidrófilas alrededor de las agrupaciones de cadenas laterales sulfónicas pueden absorber grandes cantidades de agua, incrementando el peso del material seco a más de un 50% [6].

En esas regiones hidratadas los grupos SO_3^- atraen a los iones de hidrógeno H^+ , por lo que quedan con la posibilidad de moverse y se crea una sustancia acida débil. El material resultante tiene distintas fases, regiones acidas diluidas dentro de una fuerte estructura hidrófuga. Esta estructura de micro fases separadas se muestra en la Figura 2.10 [6].

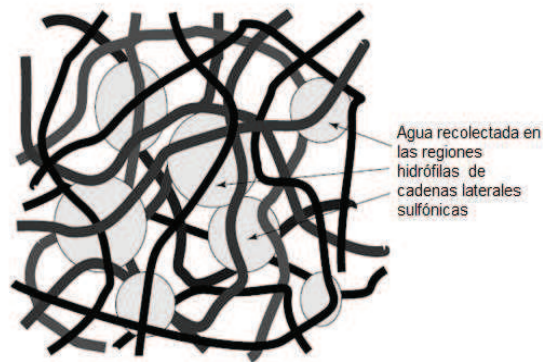


Figura 2.10. Estructura de micro-fases separadas del polímero.

Aunque las regiones hidratadas puedan estar algo separadas, los iones de hidrógeno pueden moverse a través de la larga estructura molecular, y su movilidad será mayor cuanto más extensas sean estas regiones. Se puede decir entonces, que cuando se hidrata la membrana, los iones en la tercera región son movilizadas por las moléculas de agua y desplazados a través de los sitios de ácido sulfónico.

Existen dos ventajas fundamentales para la utilización de estas membranas en las PEMFC:

- Por ser la estructura principal un politetrafluoroetileno, las membranas de ácido perfluoro sulfónico, resultan fuertes y estables tanto en ambientes oxidantes como reductores. Se le han reportado durabilidades de 60.000 horas [8].
- La conductividad protónica que alcanza una membrana convenientemente hidratada a la temperatura de operación de la PEMFC llega a 0,2 S/cm. Esto da una resistencia de $0,05 \Omega/\text{cm}^2$ para una membrana de 100 μm de espesor con una caída de tensión de 50 mV trabajando con una intensidad de 1 A/cm² [9].

Entre las desventajas se pueden mencionar:

- Posee un costo elevado.
- Presentan problemas de seguridad ya que por encima de los 150 °C liberan gases tóxicos y corrosivos [8-14].
- Los diseños necesarios para soportar la membrana y lograr su hidratación, generan costos elevados y se agrega complejidad al sistema.
- Las temperaturas elevadas degradan las propiedades de la membrana. Por ejemplo la conductividad a 80°C, disminuye 10 veces con respecto a la que tiene a 65°C [10]. También a temperaturas por encima de los 80°C, se observan fenómenos de deshidratación, decrece la afinidad por el agua, se pierde resistencia mecánica, y se incrementan las pérdidas debido a una mayor permeabilidad al combustible [8].

La limitación frente a la temperatura es realmente un inconveniente ya que operar las PEMFC a altas temperaturas favorece a la reacción química, disminuye los problemas de la contaminación del catalizador debido a la absorción de monóxido de carbono, reduce la cantidad necesaria de catalizador y reduce los problemas de inundación de los electrodos. Dado que las membranas PFSA deben permanecer hidratadas para conducir los protones, la temperatura de funcionamiento de las celdas que la poseen debe mantenerse por debajo del punto de ebullición del agua.

Entre otros materiales poliméricos utilizados para PFSA además del Nafion, se pueden mencionar al Neosepta-F™ (Tocuyama), Gore-Select™ (W.L. Gore and Associates Inc.), Flemion™ (Asahi Glass Company), Asiplex™ (Asahi Chemical Industry).

Además se desarrollaron materiales para membranas que pueden soportar alta temperatura de operación (100-200°C), los cuales tienen la ventaja de poseer una mejor tolerancia de CO en el catalizador [15,16].

Todas las membranas basadas en Nafion son costosas debido principalmente a su proceso de fabricación [17], es por esto que se han desarrollado varios materiales alternativos, aunque no siempre es posible reducir el costo y mejorar el rendimiento. Solvay Solexis fabrica el ionómero Hyflon™, que también se lo conoce como ionómero de cadena lateral corta (SSC) y exhibe en algunos casos un rendimiento mayor que el Nafion, sin embargo se observó una degradación severa en ciertos casos específicos [18,19].

Un material de membrana para alta temperatura promisorio es el PBI (Phosphoric acid-doped polybenzimidazole) debido a su alta conductividad de protones a temperaturas por encima de los 200 °C y su baja permeabilidad al metanol/etanol. Sin embargo preocupa su baja conductividad de protones a bajas temperaturas (importante para el encendido) y la baja solubilidad de oxígeno [20].

Como nueva alternativa, se presenta el uso de membranas de polímeros de hidrocarburos. Las membranas de hidrocarburos, que tienen algunas ventajas sobre las membranas PFSA, como la de ser más económicas, se disponen comercialmente de mucha variedad y los grupos polares pueden constituirse para tener una gran absorción de agua en un amplio rango de temperaturas. También es posible obtener membranas a partir de polímeros de hidrocarburos reciclables por métodos convencionales.

Glipa y Ahogarth clasifican a las membranas en cinco categorías [9]:

- Perfluoradas

- Parcialmente perfluoradas
- No-perfluorados (incluyendo a las de hidrocarburos)
- Compuestos no-perfluorados (incluyendo a los hidrocarburos),
- Otras

Estos autores también describen una gran cantidad de propiedades de estos materiales. En la Tabla 2.1 se indican ejemplos de materiales para cada categoría [9].

II. Electrodo.

Los electrodos son la interfase entre los gases reactivos y el electrolito. Ellos deben permitir la impregnación del gas, proveer una superficie de contacto con el electrolito para que se produzca la reacción y conducir los electrones libres que circulan del ánodo al cátodo. Generalmente se utiliza el papel de la fibra de carbón puesto que es poroso, hidrófugo, conductor y no corrosivo. El material del electrodo es muy delgado para maximizar el transporte de gas y agua.

A la superficie de cada electrodo en contacto con el electrolito se le agrega un catalizador para incrementar la velocidad de la reacción química, el catalizador promueve la reacción química poniendo a disposición sitios para producir la reacción, pero no se consume en el proceso.

Habitualmente se utiliza platino debido a su elevada actividad electro-catalítica, estabilidad y conductibilidad eléctrica. Como el platino es muy costoso, es desde los primeros desarrollos un factor importante en el costo de la celda. La tecnología actual pretende minimizar la cantidad de platino que se utiliza, sin perder rendimiento.

Tabla 2.1. Clasificación de membranas para PEMFC

Perfluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Acido perfluoro-sulfónico • Acido perfluoro-carboxílico • Bis (perfluoro-alkilsulfonilo)imida • Gore-Select™
Parcialmente fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • α, β, β-trifluoroestireno polimerizado en polietileno (tetrafluoroetileno-etileno) con postsulfonación • Estireno polimerizado y sulfonado en polietileno (vinilidenofluorado) [PVDF-g-PSSA]
No fluoradas	<ul style="list-style-type: none"> • Naftalenicpolimida • Membrana BAM3G (Membrana de tercera generación de Ballard Advance Material) • Polieterecetona sulfonado entrecruzado y no entrecruzado • Poli sulfonado (4- fenoxi benzoilo-1, 4-fenileno) [S-PPBP] • Metilbencenosulfonado polibencimidazoles [MBS-PBI] • Metilbencenosulfonado-poli (p-fenilenoetereptalamida) [MBS-PPTA] • Imidasol dopado con polieterecetona sulfonada [S-PEK]
Compuestos no fluorados	<ul style="list-style-type: none"> • Acido polibencimidazol dopado • Base S-Polibencimidazol dopado
Otros	<ul style="list-style-type: none"> • Poli (acido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico) [Poli-AMPS] • Membrana compuesta soportada

Se considera un electrodo eficiente, aquel que realiza un buen balance de los procesos de transporte durante el funcionamiento. Los procesos de transporte según se puede ver en la Figura 2.11, son tres:

- Transporte de protones entre la membrana y el catalizador (CL).
- Transporte de electrones desde el catalizador al colector de corriente, a través de la capa difusora de gas (GDL).
- Transporte de los gases reactivos y producidos, entre la capa catalizadora, la capa de difusión de gas y los canales para el flujo de gas (GFC) de las placas bipolares.

En la capa catalítica se reúnen los protones, los electrones y los gases, por lo tanto es de vital importancia para el correcto funcionamiento de la celda, el diseño de los electrodos para lograr así una distribución adecuada del catalizador que permita el transporte de cada una de las tres fases [5].

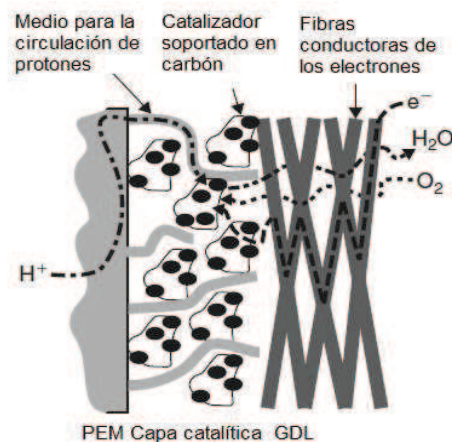


Figura 2.11. Transporte de gases, electrones y protones en un electrodo.

III. Catalizador.

El catalizador está formado por una capa que está en contacto directo con la membrana y la capa de difusión de gas. La capa catalítica (CL) es muy delgada (aproximadamente 10 μm), y es el lugar donde se produce la reacción de oxidación del hidrógeno y la reacción de reducción del oxígeno [2].

El mejor catalizador para ambos electrodos es el platino. En los primeros desarrollos de PEMFC [6], la cantidad de catalizador utilizado era de 28 mg por cm^2 , en ello se fundó el mito, que todavía hoy se sostiene, que el principal factor en el costo de una PEMFC es el platino. En los últimos años la cantidad de platino utilizado se ha reducido a alrededor de 0,2 mg por cm^2 , incluso aumentando su rendimiento. Con estas cantidades de carga de platino, éste representa solo una pequeña parte del costo de una celda [6].

IV. Capa de difusión de gas.

La capa de difusión de gas (GDL) cumple los siguientes propósitos [21,22]:

- Establece la conducción electrónica entre la placa bipolar y el electrodo.
- Es el camino para el transporte de los gases reactivos y para remover el calor y el agua.
- Realiza el soporte mecánico para el ensamble membrana electrodo (EME).
- Protege la capa catalítica contra la corrosión y la erosión causada por los fluidos u otros factores.

El transporte dentro de las GDL, está estrechamente relacionado con su característica estructural y juega un papel importante en la conversión de energía en la celda de combustible. Las GDL tienen generalmente un espesor de 100 a 300 μm . Un material popular para GDL es la fibra de carbón poroso, estas fibras pueden estar entrelazadas formando una tela, o bien unidas entre sí con una resina formando un papel [23,24].

2.5 Formación del ensamble membrana electrodo

La estructura básica de los electrodos en los distintos diseños de PEMFC, es similar. El catalizador está formado de partículas de platino muy pequeñas sobre una superficie de soporte de polvo de carbón de partículas más grandes. Un modelo idealizado se representa en la Figura 2.12.

El platino se debe extender sobre el soporte, de manera tal de lograr la mayor área de contacto posible con los gases reactivos. Con el fin de alcanzar este objetivo se puede proceder de la siguiente manera:

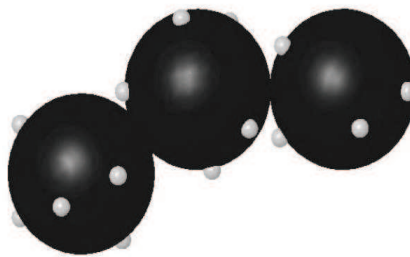


Figura 2.12. Imagen idealizada de las partículas de platino sobre carbón.

1. El catalizador se soporta sobre carbón y se fija a un material poroso y conductor que puede ser tela o papel de carbón. También se agrega un material hidrófugo como PTFE, para rechazar el agua producida hacia la superficie para su evaporación. El conjunto es la estructura que provoca la difusión del gas sobre el catalizador, actuando como capa difusora del mismo (GDL). Luego se coloca un electrodo a ambos lados del electrolito de membrana polimérica. El resultado es un ensamble completo membrana-electrodo o EME.
2. El catalizador de platino soportado en carbón se agrega directamente al electrolito. El catalizador, que en algunos casos puede mezclarse con PTFE, se aplica a la membrana electrolítica utilizando métodos de laminación, de pulverización o de impresión.

Una vez que el catalizador se fija a la membrana debe colocarse la capa difusora de gas, que puede utilizarse papel o tela de carbón de alrededor de 0,2 a 0,5 mm de espesor, como las que se utilizan en el primer método.

El nombre de “capa difusora de gas” para esta parte de los electrodos, no es totalmente correcto, ya que además de difundir el gas se encargan de realizar la conexión eléctrica entre el catalizador soportado en carbón y la placa bipolar, u otro colector de corriente, transportan el agua producida lejos de la superficie del electrolito y también constituyen una capa protectora de la capa catalítica que es muy fina [6].

En la Figura 2.13, se muestra un esquema idealizados del resultado obtenido por ambos métodos.

Las partículas de catalizador soportado en carbón se unen al electrolito en uno de sus lados y a la capa difusora de gas sobre el otro lado. El PTFE hidrófugo no se muestra explícitamente pero siempre está presente para remover el agua.



Figura 2.13. Imagen idealizada del electrodo.

Existen dos puntos fundamentales en el procedimiento. El primero se refiere a la impregnación del electrodo con el material del electrolito. En la Figura 2.14, se muestra una porción

ampliada del catalizador/electrodo y el electrolito, se observa que el material del electrolito se extiende sobre el catalizador, pero éste si bien no lo cubre totalmente, mejora la conexión entre el catalizador y el electrolito.

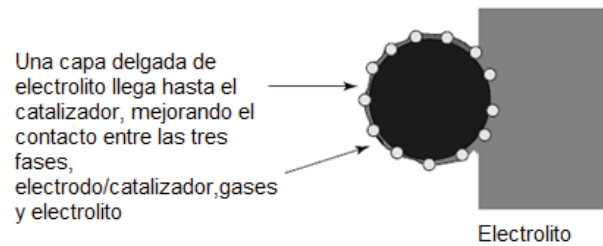


Figura 2.14. Imagen ampliada del contacto electrodo-electrolito.

El rendimiento del EME mejora considerablemente si se optimiza la zona de contacto de las tres fases, esto es, el catalizador, el electrolito y los gases reactivos. La cobertura del catalizador con el electrolito se logra pintando el electrodo con una solución diluida de electrolito. En el caso del primer método, esto se realiza antes de que el electrodo se preense sobre la membrana. En el caso del método alternativo, se realiza antes de agregar la capa difusora de gas.

El segundo punto de interés se refiere a la selección de la capa difusora de gas. El papel de carbón se elige cuando se pretende hacer la celda lo más delgada posible obteniendo un diseño compacto. En cambio la tela de carbón es más gruesa, absorbe más agua y simplifica el ensamble mecánico, ya que se llenan los pequeños espacios e irregularidades que resultan de la fabricación de las placas bipolares y del conjunto; además se expanden dentro de los canales de difusión de gas en las placas bipolares, lo que obliga a diseñarlos más profundos [6].

En la Figura 2.6 se muestra el núcleo central de la PEMFC, es decir el EME. Éste, independientemente a su origen, siempre tiene una apariencia similar, trabaja bajo el mismo principio y requiere cuidados similares, sin embargo, si se observa una considerable variación

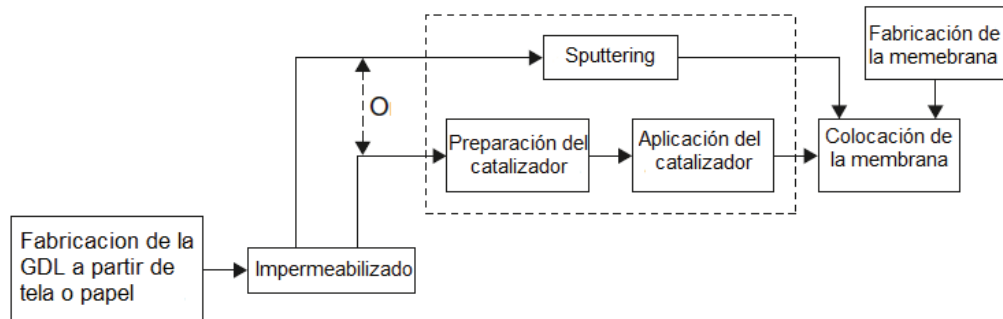
cuando se utilizan los distintos ensambles “membrana – electrodos” para formar una batería de celdas.

2.6 Métodos de fabricación del EME

Mientras que la capa catalítica se prepara y aplica generalmente durante el proceso de fabricación del EME, la membrana y la capa de difusión de gas se construyen antes del ensamble. Se fabrica con papel o tela de carbón que se impermeabiliza utilizando comúnmente PTFE. La aplicación de una mezcla de carbón y PTFE, aplanar cualquier rugosidad de la tela o papel y mejora las propiedades para el transporte de gas y agua.

Los dos métodos para obtener el EME, es decir aplicar la capa catalítica a la capa de difusión de gas y después agregar la membrana, o aplicar la capa catalítica a la membrana y después agregar la capa de difusión de gas, se esquematizan en la Figura 2.15 [4]. Independientemente del método del ensamble, la capa catalítica puede prepararse y aplicarse mediante dos pasos separados o utilizando un único proceso de pulverización catódica, denominado “sputtering”. Para los dos métodos, en un principio se utilizó el negro de platino. Posteriormente, Raistrick, utilizó platino soportado en carbón al 10%, con partículas de Pt/C de un tamaño de 2 nm, y una capa catalítica delgada de 100µm de espesor. La ventaja fue obviamente un mayor grado de dispersión del platino. Raistrick impregnó la capa catalítica de Pt/C/PTFE con una solución de PFSA sobre la tela de carbón, con el fin de cubrir la mayor parte de esta, y así introducir el ionómero antes del prensado en caliente del electrodo con la membrana.

Método 1: Aplicación de la capa catalizadora a la GDL



Método 2: Aplicación de la capa catalizadora a la membrana

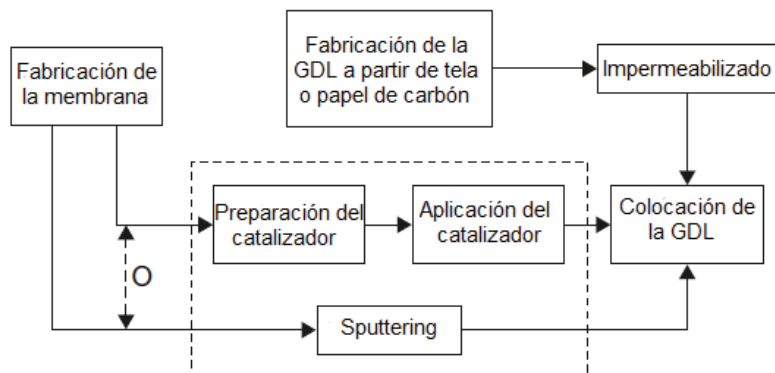


Figura 2.15. Métodos de fabricación del EME.

Con este proceso se superaron los problemas de rendimiento de las celdas, relacionados con el ingreso de los protones al catalizador, en aquellos sitios muy cercanos a la membrana [25].

Distintos autores describen el procedimiento para realizar el método 1, cuyos trabajos se mencionan a continuación, cabe aclarar que en los dos primeros no se utiliza la impregnación de ionómero:

- *Spreadig*: fue descrito por Srinivasan y colaboradores, consiste en preparar una masa de carbón, catalizador y PTFE, mediante una mezcla mecánica y extenderla, utilizando un cilindro pesado de acero inoxidable, sobre una superficie plana de tela de carbón impermeabilizada. Con esta operación se logra una capa fina y uniforme de catalizador activo sobre el ensamble GDL/catalizador, donde la carga de Pt está relacionada directamente con el espesor [26].
- *Spraying*: descrito también por Srinivasan y colaboradores, en donde el electrolito está suspendido en una mezcla de agua, alcohol y PTFE coloidal. Esta mezcla se vaporiza repetidamente sobre la tela de carbón impermeabilizada y después de cada vaporizado el electrodo se sinteriza para evitar que los componentes se disuelvan al colocar una próxima capa. El último paso es laminar el electrodo, para lograr una capa fina de espesor uniforme y de baja porosidad sobre el ensamble GDL/catalizador [26].
- *Ionomer impregnation*: descrito por Gottesfeld y Zawodzinski, en este caso el lado catalíticamente activo de la GDL, se pinta con una mezcla de PFSA diluido en alcoholes alifáticos inferiores y agua. Para lograr la reproducibilidad del ensamble GDL/catalizador, el catalizador y el ionómero se mezclan antes de depositar la capa catalítica, en lugar de la impregnación de ionómero en la capa Pt/C/PTFE [8].
- *Electro-deposition*: descrito por Gottesfeld y Zawodzinski y Taylor y colaboradores, consiste en la impregnación de la estructura porosa del carbón con ionómero, el intercambio de los cationes del ionómero por un complejo catiónico de platino y la electrodeposición de platino desde ese complejo dentro del soporte de carbón. El resultado es la deposición de platino sólo en los sitios donde acceden efectivamente tanto el carbón como el ionómero [8, 27].

A continuación se describen algunos procedimientos para llevar a cabo el método 2:

- *Impregnation reduction*: también conocido como deposición electrolítica, fue descrito por Foster y col. y Fedkiw y Her, en este método, la membrana, con los iones intercambiados a la forma Na^+ , se equilibra con una solución acuosa de $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ y un co-solvente de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$. Para la impregnación, la PFSA secada al vacío, se expone una de sus caras al aire y la otra a una solución acuosa reductora de NaBH_4 . Con este método se producen cargas de metal del orden de 2 a 6 mg de Pt/cm^2 sobre el ensamble membrana/catalizador [28-29].
- *Evaporative deposition*: descrito también por Foster y col. y Fedkiw y Her, en el cual se deposita $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$ sobre una membrana mediante evaporación en forma de solución acuosa. Después de la deposición de la sal, se sumerge la membrana en una solución de NaBH_4 y se deposita platino metálico. Con este método se logran sobre el ensamble membrana/catalizador, cargas de metal menores o iguales a 0,1 mg de Pt/cm^2 [28, 29].
- *Dry spraying*: descrito por Gulzow y colaboradores, consiste en mezclar Pt/C, PTFE, polvo de PFSA y materiales de relleno. La mezcla luego se atomiza y distribuye, a través del conducto en forma de boquilla directamente sobre la membrana utilizando una corriente de nitrógeno. De esta manera hay una fuerte adhesión del material catalítico sobre la superficie, así se logra buen contacto eléctrico e iónico, por último la capa se fija con un rodillo caliente o una prensa. Dependiendo del grado de atomización, se puede preparar con esta técnica una capa reactiva con un espesor menor a $5\mu\text{m}$ [30].

Otros procedimientos utilizados son: *Novel fabrication method*, reportado por Matsubayashi y colaboradores, *Catalyst decaling*, reportado por Gottesfeld y Wilson y *Painting* reportado por Gottesfeld - Wilson y Gottesfeld - Zawodzinski [31-33, 8].

Tanto para el método 1 como para el 2, el sputtering puede utilizarse como único paso para la preparación y aplicación del catalizador. Srinivasan y colaboradores, describen un método en el cual una capa de $5\mu\text{m}$ de espesor se deposita sobre la GDL impermeabilizada. También se lograron

notables mejoras en el rendimiento cuando el catalizador/GDL se recubrió con una capa delgada de catalizador depositado por “sputter” en el ánodo, en cambio no ocurrió lo mismo cuando se hizo sobre el cátodo [26].

Para el método 2, Cha y Lee, describen un método en el cual el catalizador es depositado por sputtering en ambos lados de la membrana. El material se pincela en forma de mezcla de solución de PFSA, polvo de carbón, y alcohol isopropílico sobre la superficie del ensamble membrana/catalizador y se logra aumentar el rendimiento [34].

Una vez realizado alguno de los métodos se debe ensamblar la membrana con la GDL. En ambos casos se utiliza el prensado en caliente, durante el mismo la membrana se seca, pero luego cuando se la instala en la batería de celdas, debe nuevamente hidratarse por medio de la circulación de los gases humidificados.

Ticianelli y colaboradores, sugieren que antes del prensado en caliente, se trate la membrana con una solución de H_2O_2/H_2O calentada al punto de ebullición, se enjuague en agua desionizada, se sumerja en ácido sulfúrico caliente diluido, y se trate varias veces con agua hirviendo. Este proceso permite la oxidación de las impurezas orgánicas, remueve las impurezas metálicas, y elimina las trazas de ácido del EME [35].

Independientemente del modo de ensamble, es muy importante en el armado del EME lograr un buen contacto entre la membrana, la capa de difusión de gas y la capa catalítica, ya que esto optimiza la utilización de catalizador. Gottesfeld y Zawodzinski, demostraron que se logra una mejor reproducibilidad, presionando en caliente capas de Pt/C/ionómero (constituido por Pt/C impregnado con una pre-mezcla de catalizador y ionómero) con la membrana, característica difícil de lograr mediante la impregnación de ionómero, debido a la naturaleza hidrófila de la GDL [8].

Como alternativa, Stuve, sugiere presionar una capa de difusión de gas catalizada contra la membrana, permitiendo que algunas partículas de ionómero penetren a la estructura del electrodo y por lo tanto mejorar el acceso de los protones [36].

2.7 Placas bipolares (BP)

Las PEMFC, se construyen a partir de varias celdas individuales, conectadas en serie mediante placas bipolares. Las placas bipolares constituyen un factor importante, generalmente representan el 80% de la masa de la batería de celdas ya que los EME son muy delgados, además al reducirse la cantidad de platino, pasaron a ser una parte importante del costo de las PEMFC [6].

Las placas bipolares cumplen las siguientes funciones:

- Distribuir el combustible y el oxidante dentro de la celda.
- Separar las celdas en una batería.
- Transportar la corriente de cada celda.
- Transportar el agua que produce cada celda.
- Humidificar los gases.
- Mantener la celda refrigerada.

Cada BP consta de un canal recto o serpenteado para la circulación del gas, cuyo recorrido se diseña para maximizar el contacto entre el gas y el EME. La forma específica de los canales para el gas es crítica para la producción uniforme de energía, lograr un rendimiento estable y un correcto manejo del agua producida. Cada placa debe ser conductora de la electricidad, de manera que la corriente generada durante la reacción electroquímica, pueda circular desde una celda hasta los bornes de la próxima y así obtener la potencia de la batería.

El material más utilizado es el grafito, debido a su excelente conductividad, baja contaminación y relativo bajo costo. Según la literatura además del grafito, se utilizan metales recubiertos y algunos materiales compuestos.

Se agregan placas, con un diseño similar al de las placas bipolares, para conducir el fluido refrigerante y de esta manera se puede controlar la temperatura de la celda. Las placas bipolares y las de refrigeración contienen las conexiones para el ingreso, la salida y la distribución uniforme del combustible, el oxidante y el fluido refrigerante en la batería de celdas. También se instalan sellos entre las placas para asegurar que los fluidos no se mezclen.

Según Ruge y Buchi, los requerimientos que debe tener el material utilizado para fabricar las placas bipolares son [6]:

- La conductividad eléctrica debe ser $> 10 \text{ S cm}^{-1}$.
- La conductividad térmica debe superar los $20 \text{ W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, cuando existen fluidos refrigerantes integrados, o superar los $100 \text{ W. m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, si el calor es desplazado solo por el material de la placa.
- La permeabilidad a los gases debe ser menor a $10^{-7} \text{ mBar. L. s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$.
- Debe ser resistente a la corrosión producida por el calor, la humedad y el contacto con el electrolito ácido, el oxígeno y el hidrógeno.
- Debe ser lo suficientemente rígido, con una resistencia a la flexión $> 25 \text{ MPa}$.
- El costo deberá ser lo más bajo posible.
- Debe permitir fabricar placas delgadas, para minimizar el volumen de la batería.
- Debe ser liviano, para minimizar el peso de la batería.
- El tiempo del ciclo de producción deberá ser razonablemente corto.

Los métodos para fabricar las placas bipolares y los materiales que se utilizan varían considerablemente. En todos los métodos de fabricación a las placas bipolares se la divide en dos partes, lo cual facilita la construcción de los canales para el pasaje del aire o agua de enfriamiento. Esto se puede ver en la Figura 2.16, donde los canales para el aire refrigerante se encuentran en la unión de las dos partes que componen las placas [6].

Uno de los procesos de fabricación más utilizados es el mecanizado del grafito, ya que este es buen conductor eléctrico y resulta relativamente fácil de mecanizar; además tiene baja densidad, menos que cualquier metal que pueda cumplir la misma función. Las PEMFC con estas placas logran una densidad de potencia competitiva, sin embargo, tienen tres importantes desventajas [6]:

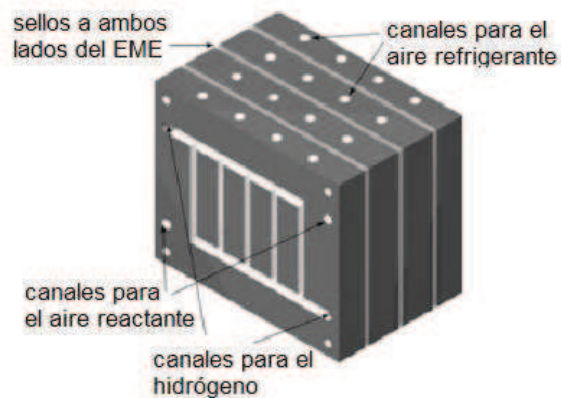


Figura 2.16.- Diseño de placas bipolares para la circulación de aire reactivo y aire refrigerante por separado.

- El mecanizado del grafito se hace automáticamente, pero el corte subsiguiente lleva mucho tiempo y requiere una máquina costosa.
- El grafito es frágil, y por lo tanto la placa resultante debe manipularse cuidadosamente, y el ensamble se torna dificultoso.
- El grafito es bastante poroso, por lo tanto las placas deben tener algunos milímetros de espesor para mantener los gases reactivos separados, y aunque la densidad es baja, la placa bipolar resultante no es muy liviana.

Otra posibilidad, pero menos utilizada, es emplear en lugar de grafito, carbón y compuestos de carbón.

También pueden utilizarse metales, los cuales presentan la ventaja de la sencillez de su trabajado y ser buenos conductores de la electricidad y el calor. Los metales no son porosos, por lo que pueden fabricarse piezas finas que pueden mantener a los gases reactantes separados.

Sus principales desventajas son su alta densidad y su baja resistencia a la corrosión, ya que el ambiente en el interior de la celda resulta bastante corrosivo debido a la presencia de vapor de agua, oxígeno y humedad.

Aunque algunos fabricantes utilizan metales, tal el caso de las empresas Siemens e Intelligent Energy, la mayoría, incluido Ballard, utilizan materiales basados en grafito. A continuación se describen distintos materiales y procesos de fabricación:

- *Placas de grafito sin porosidad:* se ha demostrado que el grafito presenta estabilidad química para soportar las condiciones adversas que representa el funcionamiento de una celda. Se utiliza el grafito sin porosidad, tanto natural, como sintético para la construcción de placas bipolares [4].
- *Placas metálicas recubiertas:* como posibles materiales alternativos para placas bipolares, se emplean: aluminio, acero inoxidable, titanio y níquel, y generalmente las placas metálicas se construyen de una única pieza o en forma modular como la presentada por Allen [37].

Independientemente de la forma, se debe tener en cuenta en la elección del material que las placas estarán sometidas a medios corrosivos, con un pH de 2 o 3, y a altas temperaturas. Particularmente cuando el metal de la placa se disuelve, los iones del metal disuelto difunden dentro de la membrana, disminuyendo su conductividad iónica. La presencia de una capa de corrosión sobre la superficie de la placa bipolar, incrementa su resistencia eléctrica en la porción corroída, provocando una disminución de la potencia de salida de la celda.

Para evitar estos inconvenientes se las recubren con materiales protectores. Borup y Vanderborgh, sugieren que los recubrimientos de las placas bipolares deben ser conductores eléctricos y adherirse al material base para protegerlo de las condiciones ambientales de funcionamiento. Ellos presentan la siguiente descripción de los materiales para este fin, distinguiendo si el material base es carbón o metal [11].

Recubrimientos para carbón:

- Grafito.
- Polímero conductor.
- Carbón en forma de diamante
- Homopolímeros orgánicos auto-ensamblados.

Recubrimientos para metal:

- Metales nobles.
- Nitruros metálicos.
- Carburos metálicos.

Woodman y colaboradores, estudiaron los mecanismos de fallas por corrosión en las placas bipolares recubiertas. Concluyeron que el coeficiente de dilatación térmica, la resistencia a la corrosión del recubrimiento, los micro poros, y las micro grietas, cumplen un rol importante en el ambiente riguroso de una PEMFC [38].

Aunque las PEMFC funcionan a temperaturas menores de 100 °C, en condiciones específicas de frecuentes arranques y paradas, pueden esperarse variaciones de temperatura entre 75 y 125 °C. Esta es una consideración importante, ya que las placas y el recubrimiento pueden expandirse y contraerse de forma diferente, generando micro-poros y micro-grietas que causan fallas al dejar expuesto el metal base de la placa al ambiente ácido de la celda.

- *Placas de material compuesto:* existen dos alternativas, según contengan metal o carbón:
 - Las placas desarrolladas por Los Alamos National Laboratory emplean metal, y su diseño es una combinación de grafito poroso, policarbonato y acero inoxidable, con la intención de obtener los beneficios de esos materiales. Producir grafito poroso insume un menor tiempo y costo que el grafito sin porosidad, y puede impermeabilizarse con el policarbonato y el acero inoxidable. El acero le confiere rigidez a la estructura y el grafito resistencia a la corrosión. El policarbonato aporta resistencia química. Así la placa que se obtiene es una muy buena alternativa de estabilidad y costo para la obtención de placas bipolares [39].
 - Las placas donde la base es carbón contienen además polímeros termoplásticos (polietileno, polipropileno) o polímeros termoestables (epoxis, fenólicos y vinílicos), con material de relleno. En los primeros desarrollos el material preferido era el termoplástico, pero en 1980, se cambió a los termoestables. Sin embargo recientemente se han vuelto a producir placas bipolares con resinas termoplásticas debido a su facilidad para el reciclado.

En la Figura 2.17 se presenta un esquema donde se muestran los distintos materiales utilizados en la fabricación de placas bipolares [4].

2.8 Fabricación de placas bipolares

Los procesos de fabricación varían según el material utilizado:

- *Grafito libre de poros:* las placas de grafito se maquinan o moldean para lograr los campos de flujo (GFCs). Meissner presentó un método de moldeo por compresión, en donde una mezcla de grafito, consistente en grafito cristalizado con aditivos y sustancias ligantes, se

moldea por compresión y se somete a un tratamiento térmico en ausencia de oxígeno. Los aditivos utilizados son el óxido de aluminio, dióxido de zirconio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, carburo de silicio y coque en polvo [40].

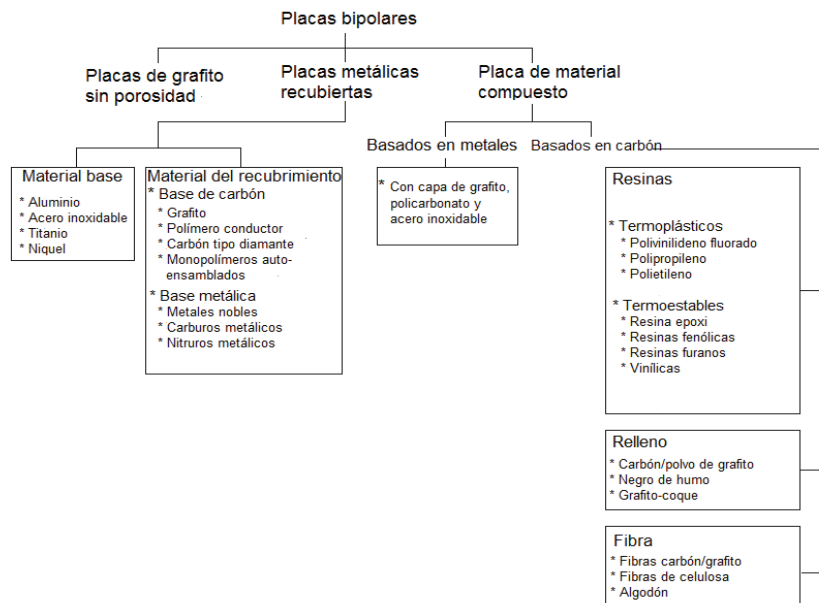


Figura 2.17. Materiales para placas bipolares.

- *Metálicas recubiertas:* se parte de la placa base a la cual se la prepara y limpia su superficie, para luego realizar el recubrimiento. El proceso más habitual consiste en obtener la placa base a partir de un mecanizado o un estampado. Para los recubrimientos de las placas se utilizan numerosos procesos de deposición, entre los que se pueden mencionar la deposición de vapor mediante un haz de electrones, sputtering, técnicas químicas de deposición de vapor, oxidación/anodización química y pintura [38].
- *Compuestas con base metálica:* es el método desarrollado por Los Alamos National Laboratory, que consta de varios pasos. Primero, se procesa el acero inoxidable a partir de métodos de corte y estampado para obtener la capa. En forma independiente se mezclan

mecánicamente el grafito en polvo y la resina y se moldean a la forma deseada por medio de compresión tradicional o moldeo por inyección; la placa de grafito resultante se cocina en un horno, y se le aplica un adhesivo conductor, utilizando un método de impresión. Después se utiliza una prensa caliente para unir el acero inoxidable y la placa de grafito. Finalmente para realizar la placa de policarbonato con la forma deseada, se moldea por inyección el policarbonato y se le aplica un adhesivo para unir la placa con el ensamble de acero inoxidable y grafito mediante un prensado en caliente.

- *Compuestas con base de carbón:* se fabrica un molde en forma manual, utilizando un molde maestro maquinado, para la formación del compuesto. Se prepara la fibra (mediante trenzado o tejido), se realiza el pre-impregnado (mezcla fundida de polvo con impregnación de solvente) y posteriormente se realiza la carbonización y grafitización. En la carbonización la resina se convierte en carbón mediante una descomposición controlada de la unión del hidrógeno y el carbono y en la grafitización la estructura incrementa su densidad.

2.9 Patrones del campo de flujo (GFC) sobre las placas bipolares

En una placa bipolar como la mostrada en la Figura 2.16, los gases reactivos se alimentan a través de un patrón sencillo de surcos, que se observan en la Figura 2.18. No hay aún consenso de criterios entre los fabricantes de FPEMFC, para seleccionar el diseño más adecuado.

En la Figura 2.18(a) se muestra el sistema paralelo cuyo inconveniente, es que en los canales puede acumularse agua o alguna impureza contenida en el gas reactivo, como podría ser nitrógeno. Si esto pasara, el gas reactivo se movería por otros canales, dejando una región del electrodo desabastecida de reactivos. Para evitar esta situación se propuso realizar un sistema más serpenteado como el de la Figura 2.18(b), donde el recorrido de los gases impide la formación de bloqueos. El inconveniente del sistema serpenteado, es que la longitud del camino y la gran

cantidad de curvas, requiere del desarrollo de un trabajo mayor para desplazar los gases. Los patrones tales como los de la Figura 2.18(c), surgen de una solución de compromiso entre los dos anteriores.

Los patrones de la Figura 2.18(d), se describen como un enrejado paralelo, en donde los gases pueden “remolinear” sobre la cara de los electrodos. La idea es que cualquier acumulación de impurezas sea desplazada por el proceso de remolino del flujo de gas a través del sistema. Sin embargo esta configuración tiene el inconveniente de que se pueden formar gotas de agua que impidan la circulación del flujo.

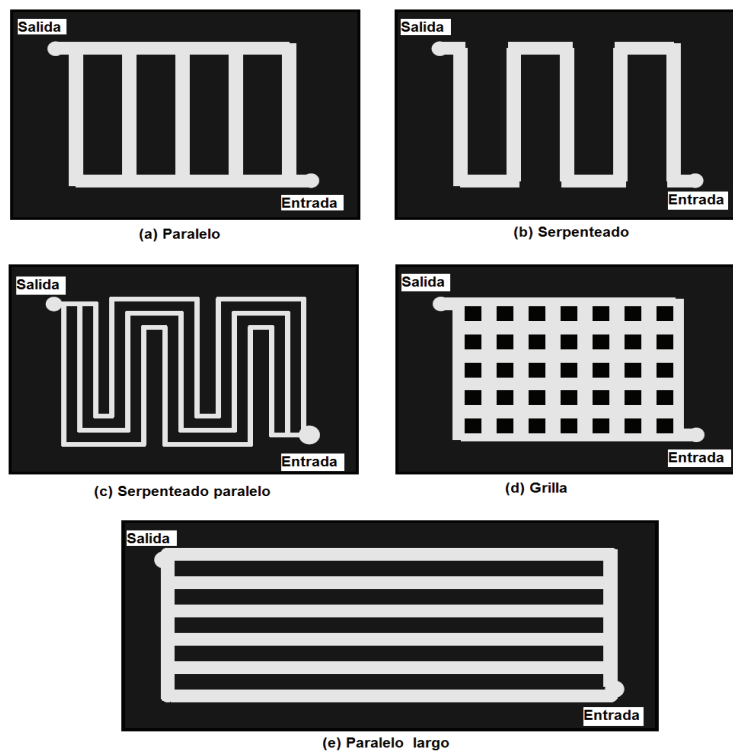


Figura 2.18. Distintos tipos de patrones para el campo del flujo.

Los surcos en los campos de flujo son generalmente de un ancho y un alto marcadamente inferiores a 1 mm. Para evitar que se formen gotas de agua y que las mismas se depositen en los

canales, el sistema deberá calcularse de manera tal que la presión a lo largo de cada canal sea siempre mayor que la tensión superficial que mantiene a las gotas del agua en el lugar, y de este modo, habrá suficiente presión para mover las gotas de agua y mantener continuidad del flujo de gas.

Últimamente se analizaron otras formas para los patrones de campo de flujo sin resultados exitosos. Quizás una indicación adecuada, lo dan los patrones utilizados por Ballard en sus últimas generaciones de PEMFC. Estos patrones se realizan sobre placas bipolares rectangulares, con un ancho que es varias veces su alto. El flujo recorre una recta larga, como se ve en la Figura 2.18(e). Esta configuración, minimiza la caída de presión, mejorando el desplazamiento del agua [6].

2.10 Manejo del agua

Si bien se necesita una cierta cantidad de agua en el electrolito polimérico, para posibilitar la conductividad protónica que es directamente proporcional al contenido de agua; un exceso de agua puede causar la inundación de los electrodos que están sobre el electrolito, y de esta forma bloquear e inutilizar los poros en los electrodos o de la capa de difusión de gas. Es entonces imprescindible realizar un buen balance [6].

En una PEMFC se forma agua en el cátodo, y esa formación de agua podría mantener al electrolito en un nivel adecuado de hidratación. También se propone inyectar aire en el cátodo, que además de abastecer el oxígeno necesario para la reacción, podría secar el exceso de agua. Como la membrana electrolítica es muy delgada, el agua podría difundir del cátodo al ánodo por todo el electrolito, y mediante un diseño adecuado, se podría lograr una adecuada hidratación sin demasiada dificultad.

Los iones de hidrógeno (H^+) que se mueven del ánodo al cátodo, arrastran con ellos moléculas de agua en una cantidad de entre una y cinco moléculas de agua por cada protón, debido

a ello, a altas densidades de corriente se seca el electrolito del lado del ánodo, incluso cuando el cátodo permanece bien hidratado.

Un inconveniente que se presenta es el efecto de secado que produce el aire a altas temperaturas. A temperaturas por encima de los 60 °C el aire seca los electrodos a una velocidad mayor que la velocidad de formación de agua como producto de la reacción. Una solución habitual para este problema es humidificar el aire, el hidrógeno, o ambos, antes de que ingresen a la celda [6].

El balance de agua debe establecerse en toda la superficie del electrolito y además en todas las celdas de la batería. En la práctica algunas partes pueden estar bien hidratadas, otras demasiado secas y otras inundadas.

Los distintos movimientos que realiza el agua en un ensamble membrana electrodo se muestran en la Figura 2.19.

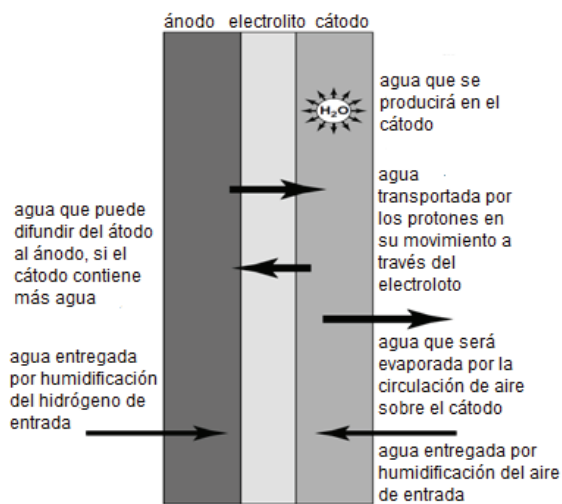


Figura 2.19. Movimientos de agua en el EME.

Todos los movimientos que realiza el agua son predecibles y controlables, por lo que se puede realizar un análisis comenzando por la parte superior de la figura 2.19:

- Tanto el agua producida en el cátodo como el agua transportada por los protones, son directamente proporcionales a la corriente.
- El agua evaporada por la circulación de aire en el cátodo puede predecirse teóricamente según se verá más adelante.
- La difusión de agua del cátodo al ánodo depende del espesor del electrolito y de la humedad relativa a cada lado del mismo.
- El proceso se controla con la humidificación de los gases reactivos antes de que ingresen a la celda.

2.10.1 Cantidad de aire y contenido de agua

La práctica habitual es remover el agua producida utilizando el aire que fluye a través de la celda (excepto el caso en que se utiliza oxígeno puro), para ello el aire se alimenta en una cantidad mayor que la necesaria para abastecer el oxígeno de la reacción, ya que si la relación estequiométrica fuera la exacta, las pérdidas por concentración serían grandes. En la práctica la relación estequiométrica es al menos de 2 [6].

El efecto de secado que produce el aire se incrementa notablemente con la temperatura, respondiendo a una relación no lineal con la misma. Para evaluar y cuantificar de forma precisa como afectará la circulación de aire y su efecto de secado, se deben tener en cuenta magnitudes tales como: la humedad relativa, contenido de agua o de vapor de agua y presión de vapor saturado.

Una forma simple de medir la cantidad de vapor de agua en el aire es mediante la relación entre el agua presente en el aire y los gases que componen el aire seco (nitrógeno, oxígeno, argón,

dióxido de carbono). Esta cantidad se la conoce como, relación de humedad o humedad absoluta, y se la define como [6]:

$$[\text{Relación de humedad}] \varpi = \left(\frac{m_w}{m_a} \right) \quad (2.1)$$

Donde m_w es la masa de agua presente en la muestra de aire y m_a es la masa de aire seco, la masa total de aire es: $m_w + m_a$. Sin embargo este valor no refleja la verdadera relación existente entre el aire y su efecto de secado.

La forma más adecuada de cuantificar el efecto de secado que produce el aire es mediante la presión de saturación de vapor de agua.

El aire sin efecto de secado, es aquel que no puede contener más agua y podrá decirse que está completamente saturado. Este estado se logra cuando $P_w = P_{\text{sat}}$, donde P_w es la presión parcial de vapor del agua y P_{sat} es la presión de saturación de vapor de agua. La humedad relativa es la relación entre esas dos presiones:

$$[\text{Humedad relativa}] \varphi = \frac{P_w}{P_{\text{sat}}} \quad (2.2)$$

Generalmente la humedad relativa ambiental varía desde 0,3 (30%) en condiciones de clima ultra seco a un 0,7 (70%) en condiciones normales. Una característica muy importante es que el efecto de secado que produce el aire, es proporcional a la humedad relativa.

La presión de saturación de vapor de agua varía en una forma no lineal con la temperatura, ya que se incrementa mucho más rápidamente a altas temperaturas, y esto complica al funcionamiento de las PEMFC.

En la Tabla 2.2 se dan las presiones de saturación de vapor de agua para un determinado rango de temperaturas [6].

Como resultado del rápido incremento de la P_{sat} con la temperatura, el aire que podría ser moderadamente seco, por ejemplo con una humedad relativa de 70% a temperatura ambiente, puede estar excesivamente seco cuando se lo calienta a 60°C. Por ejemplo, para aire a 20 °C y humedad relativa del 70%, la presión de vapor de agua en la mezcla es:

Tabla 2.2. Valores de presión de vapor saturado a distintas temperaturas.

T °C	Presión de vapor saturado (kPa)
15	1,705
20	2,338
30	4,246
40	7,383
50	12,35
60	19,94
70	31,19
80	47,39
90	70,13

$$P_w = 0,7 \times P_{\text{sat}} = 0,70 \times 2,338 = 1,64 \text{ kPa} \quad (2.3)$$

Si ese aire se calienta a 60° C, a presión constante, sin agregar agua, luego la P_w no cambiará, y la nueva humedad relativa será:

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{\text{sat}}} = \frac{1,64}{19,94} = 0,08 = 8 \% \quad (2.4)$$

En este caso, el aire es realmente muy seco, esta situación tendría un efecto catastrófico sobre la membrana electrolítica, las cuales no solo necesitan un alto contenido de agua, sino también son muy finas y propensas a secarse rápidamente.

Muchas veces es necesario humidificar los gases que entran a la celda y para hacer esto de forma controlada es importante calcular la masa de agua necesaria que se debe agregar al aire, de manera que se pueda obtener la humedad deseada a cualquier temperatura y presión [6].

Para obtener una fórmula que permita calcular la masa de agua necesaria, se parte de la ecuación de la humedad absoluta (ω), teniendo en cuenta que la masa de cualquier especie en una mezcla es proporcional al producto de la masa molecular y la presión parcial:

$$\omega = \frac{m_w}{m_a} = \frac{18 \times P_w}{28,97 \times P_a} = 0,622 \frac{P_w}{P_a} \quad (2.5)$$

La presión parcial del aire seco (P_a) habitualmente no se la conoce, solo se conoce la presión total P , de manera que:

$$P = P_a + P_w \quad (2.6)$$

por lo tanto:

$$m_w = 0,622 \frac{P_w}{P - P_w} m_a \quad (2.7)$$

La presión de vapor de agua P_w , se obtiene con la ecuación 2.2, utilizando el valor de la P_{sat} obtenida de la tabla 2.2, con la temperatura y la humedad relativa deseada. Esta ecuación se usa normalmente expresada en unidades de masa por segundo.

También la masa de aire seco que necesita una PEMFC se calcula con [6]:

$$m_a = 3,57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \frac{P_c}{V_c} \left[\frac{\text{Kg}}{\text{s}} \right] \quad (2.8)$$

Donde λ es la relación estequiométrica, P_c es la potencia total y V_c es el voltaje de celda individual.

Una conclusión muy importante que se obtiene de la ecuación 2.7 es que la masa de agua necesaria es inversamente proporcional a la presión total de aire, lo cual comprueba que los sistemas que usan altas presiones de aire para funcionar, requieren menor cantidad de agua para lograr la misma humidificación.

2.10.2 Humidificación del aire de entrada

La humidificación del aire debe ser cuidadosamente controlada. El aire debe ser lo suficientemente seco para evaporar el agua producida, pero no demasiado seco ya que es esencial que la membrana retenga un alto contenido de agua. La humedad relativa debe ser mayor al 80%, para prevenir un secado excesivo, y menor del 100%, para evitar la excesiva formación de agua que inundará los electrodos [6].

Una forma de evaluar la humidificación del aire, es obtener la humedad que posee el aire de salida de la celda.

La presión parcial de un gas es proporcional al número de moléculas del gas en la mezcla (la fracción molar), por lo tanto para el gas de salida de la celda, se tiene:

$$\frac{P_w}{P_{\text{exit}}} = \frac{\text{número de moléculas de agua}}{\text{número de moléculas totales}} \quad (2.9)$$

$$\frac{P_w}{P_{\text{exit}}} = \frac{n_w}{n_w + n_{O_2} + n_{\text{rest}}} \quad (2.10)$$

Donde:

n_w es el número de moles de agua que salen de la celda por segundo

n_{O_2} es el número de moles de oxígeno que salen de la celda por segundo

n_{rest} es el número de moles del resto de los componentes distintos de oxígeno que salen de la celda.

P_w es la presión de vapor del agua

P_{exit} es la presión de aire de salida de la celda

Se asume que el aire de entrada es el encargado de remover toda el agua producida, ya que usualmente no hay otros caminos para realizar esto, y se puede utilizar la siguiente ecuación para hallar la cantidad de agua producida [6]:

$$n_w = \frac{P_c}{2V_c F} \quad (2.11)$$

Donde F es la constante de Faraday.

Del mismo modo se puede calcular el oxígeno utilizado según [6]:

$$O_2 \text{ utilizados} = \frac{P_c}{4V_c F} \left[\frac{\text{moles}}{\text{s}} \right] \quad (2.12)$$

Y se puede hallar el oxígeno de salida mediante:

$$n_{O_2} = \text{moles de } O_2 \text{ con que se abastece la celda} - \text{moles de } O_2 \text{ utilizados}$$

por lo tanto:

$$n_{O_2} = (\lambda - 1) \frac{P_c}{4V_c F} \quad (2.13)$$

La cantidad de componentes distintos al oxígeno en el flujo de aire de salida es igual que en flujo de aire de entrada, esos gases solo pasan por la celda y componen el 79% del aire. Estos tendrán un valor molar de flujo más grande que el oxígeno en la relación $0,79/0,21 = 3,76$, por lo tanto:

$$n_{rest} = 3,76 \times \lambda \times \frac{P_c}{4V_c F} \quad (2.14)$$

Sustituyendo estos valores en la ecuación 2.10:

$$P_w = \frac{0,420 P_{exit}}{\lambda + 0,210} \quad (2.15)$$

Esta fórmula sencilla, muestra que la presión de vapor de agua a la salida depende solamente de la relación estequiométrica del aire y de la presión del aire de salida P_{exit} . En esta deducción no se consideró el vapor de agua en el aire de entrada, por lo que esta fórmula representa el caso más desfavorable, es decir con aire seco a la entrada.

A continuación se presenta un ejemplo para una celda trabajando con una presión de aire a la salida de 1,1 bar (110 kPa), esto es, apenas por encima de la presión atmosférica. Si la temperatura de funcionamiento de la celda es de 70°C, la estequiometría del aire igual a 2, y suponiendo que la humedad del aire de entrada es baja y está frío, que nos permite ignorar el contenido de agua. Aplicando la ecuación 2.15:

$$P_w = \frac{0,420 \times 110}{2 + 0,210} = 20,91 \text{ kPa}$$

Y recurriendo a la tabla 2.2, vemos que la humedad relativa del aire de salida es:

$$\phi = \frac{20,91}{31,19} = 0,67 = 67 \%$$

Esto valor representaría un aire demasiado seco, y las alternativas para humidificarlo serían [6]:

- Disminuyendo la temperatura, lo cual incrementaría las pérdidas.
- Disminuyendo el caudal de aire y por lo tanto λ , pero reduciría el rendimiento del cátodo.
- Incrementando la presión, lo cual significaría un mayor consumo de energía por parte del compresor.

Como ninguna de estas opciones resulta atractiva, se propone condensar o generar agua a partir del gas de salida y usarla para humidificar el aire de entrada. Esta situación requiere de equipamiento extra, que si bien produce un aumento de costo, peso y tamaño, se obtiene un rendimiento que lo justifica.

Si no es despreciable el contenido de agua en el aire de entrada, se puede demostrar que la presión de vapor de agua está dada por una fórmula más compleja [6]:

$$P_w = \frac{(0,420 + \psi\lambda)P_{\text{exit}}}{(1 + \psi)\lambda + 0,210} \quad (2.16)$$

Donde ψ es un coeficiente cuyo valor está dado por la fórmula:

$$\psi = \frac{P_{win}}{P_{in} - P_{win}} \quad (2.17)$$

P_{in} , es la presión total del aire de entrada, la cual generalmente es un poco mayor que la presión de salida P_{exit} , y P_{win} es la presión de vapor de agua en la entrada.

Estas ecuaciones permiten considerar distintos caminos en los que se puede hacer funcionar una PEMFC sin que el aire se encuentre fuera de los límites de humedad deseada, es decir ni demasiado seco ni demasiado húmedo.

2.10.3 Humidificación del aire en forma externa

Para reducir pérdidas, especialmente aquellas que producen la caída del voltaje por activación en el cátodo, las celdas operan a temperaturas por encima de los 60° C, y se puede ver la necesidad de la humidificación externa con un ejemplo mediante el empleo de la ecuación 2.16 [6].

Suponemos que se tiene una celda funcionando a 90 °C, presurizada moderadamente, con una presión de entrada de 220 kPa y una presión de salida de 200 kPa. Se asume que la estequiometría del aire es 2, (un valor muy habitual). El aire a la entrada está en condiciones normales, a 20°C y una humedad relativa del 70%, de manera tal que utilizando esos valores en la ecuación 2.5.14, y con los valores de la Tabla 2.2, se obtiene que:

- La presión de vapor de agua de entrada $P_{win} = 1,64$ kPa (Tabla 2.2 y ecuación 2.3).
- El valor del término ψ utilizando la ecuación 2.17, es 0,00751.
- Por lo tanto, de la ecuación 2.16, se obtiene que la presión de vapor de agua a la salida es 39,1 kPa.
- Luego, usando la tabla 2.3, y la ecuación 2.2, se obtiene que la humedad del aire de salida es del 56%.

Ese valor es demasiado bajo, y en esas condiciones se secaría la PEM muy rápidamente. Sin embargo, si el aire a la entrada es cálido y húmedo, es decir 80 °C y con una humedad relativa del 90%, luego los valores obtenidos son:

- La presión de vapor de agua de entrada $P_{win} = 42,65$ kPa.
- El término ψ es 0,2405.
- Por lo tanto, la presión de vapor de agua a la salida es 66,96 kPa.
- Luego, la humedad del aire de salida es del 95%.

Este último es un valor muy razonable, y muestra que una PEM puede funcionar a temperaturas más altas (80 °C en este caso), sin que se seque la PEM.

Para lograr la humidificación necesaria del aire reactivo se le debe agregar agua. Por ejemplo si la PEMFC anterior fuera de 10 kW, se puede calcular la masa de aire seco dentro de la celda, usando la ecuación 2.8:

$$m_a = 3,57 \times 10^{-7} \times 2 \times \left(\frac{10 \times 10^4}{0,65} \right) = 0,0110 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

La presión de vapor deseada es 42,7 kPa y la ecuación 2.7, se convierte en:

$$m_w = 0,622 \times \left(\frac{42,7}{220 - 42,7} \right) \times 0,0110 = 0,0016 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] = 1,6 \left[\frac{\text{g}}{\text{s}} \right]$$

Esta es la cantidad de agua que se necesita agregar al aire. La cantidad es equivalente a 100 ml x min⁻¹, o 6 l x h⁻¹.

El agua necesaria se debe extraer del gas de salida de la celda, además toda el agua agregada al aire reactivo se mantiene en el aire y se obtiene a la salida, junto con el agua producida

en la reacción. La siguiente ecuación se utiliza para calcular la cantidad de agua producida por la celda [6]:

$$\text{Agua producida} = 9,34 \times 10^{-8} \times \left(\frac{P_c}{V_c} \right) \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (2.18)$$

Reemplazando para una celda de 10 kW:

$$\text{Agua producida} = 9,34 \times 10^{-8} \times \left(\frac{10 \times 10^4}{0,65} \right) = 0,0014 \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

Esta cantidad de agua más la agregada al aire reactivo, dejará la celda en forma de vapor de agua, es decir el valor será $0,0016 + 0,0014 = 0,003 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Se puede concluir que la condensación o el sistema de separación de agua a la salida debe extraer más de la mitad del agua presente en el gas de salida, y de este modo puede reciclarse para utilizarse en una humidificación. Este método asegura que por ser agua pura, el sistema se mantiene limpio. El agua utilizada será esencialmente agua destilada.

Antes de ver como son las prácticas de humidificación del gas de entrada, deben considerarse tres aspectos [6]:

- Primeramente, muchas veces se da el caso que no solo el aire es humidificado, sino que además se humidifica el hidrógeno.
- En segundo lugar, el proceso de humidificación implica vaporizar agua en el gas de entrada, que enfriará el gas y luego la energía para lograr vapor de agua saldrá del aire. Esto se favorece en sistemas presurizados.
- En tercer lugar, las cantidades de agua a agregar al aire, y los beneficios en términos de incremento de la humedad, mejoran mucho con el incremento de la presión de operación. Si se calcula todo el ejemplo anterior con una presión de entrada de 140 kPa y 120 kPa de

salida, se hallará que la masa de agua a agregar a la corriente de entrada alcanza los $0,003 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$, y la humedad de salida es del 34%, completamente inadecuada. Esto proporciona un punto de partida al importante tema de la presión de operación de las celdas.

2.10.4 Métodos de humidificación externa

No ha surgido ningún método estándar para la humidificación de los gases reactivos en las PEMFC, si bien hay distintas posibilidades, solo se mencionarán algunas de ellas:

- *Aspersión:* En las pruebas de laboratorio se humidifican los gases reactivos, burbujeándolos a través de agua, a una determinada temperatura. [6].
- *Inyección directa de agua:* uno de los métodos más fáciles de controlar es la inyección directa de agua en forma de “spray”, que tiene además la ventaja de enfriar el gas, lo cual se necesita cuando se trata de gas comprimido o si proviene de un reformado desde otro combustible. El método implica la utilización de bombas para presurizar el agua, y también una válvula de solenoide para abrir y cerrar el inyector. Esto se presenta como bastante costoso, ya que utiliza equipamiento y energía adicional. No obstante es una tecnología desarrollada y utilizada ampliamente, especialmente en sistemas de PEMFC grandes [6].
- *Humidificación directa:* consiste en humidificar la PEMFC, en lugar de humidificar los gases reactivos. Wood y colaboradores proponen construir canales dentro de la celda, generalmente como una parte de la capa difusora de gas. Esos canales se llenan de agua que se transporta directamente al interior. Generalmente esto conduciría a la inundación de los electrodos y la celda dejaría de funcionar, sin embargo, la técnica se combina con la placa bipolar y el diseño de los campos de flujo, que obliga a los gases reactivos a arrastrar el agua de los electrodos a través de la celda [41].

Todos estos sistemas requieren agua líquida para funcionar. Esto determina que el aire de salida se deba tratar, para que una buena parte de su contenido de agua se condense, almacene y luego se bombee hacia donde se requiere la humidificación. Indudablemente esto agrega costo y complejidad al sistema.

Otros sistemas utilizan la humedad del gas de salida para humidificar el aire de entrada, pero sin condensar esta humedad, como ejemplo se pueden citar los siguientes ejemplos:

- Se coloca una pieza que rota en la trayectoria del aire de salida, en su rotación absorbe agua, que luego deposita en la trayectoria del aire seco de entrada. Si la pieza es circular, puede estar constantemente transfiriendo agua desde la salida hacia el gas de entrada. Este método presenta la desventaja de ocupar un gran volumen y además necesita potencia y control para funcionar.
- En el Paul Scherrer Institute (Suiza), se utiliza la humedad del aire de salida para humidificar, sin utilizar condensador, bomba o tanque extra. El principio de funcionamiento se muestra en la Figura 2.20, donde el aire cálido y húmedo que sale de la celda pasa sobre el lado de una membrana y se enfría. Una cierta cantidad de agua condensa sobre la membrana, luego el agua líquida pasa a través de la membrana y se evapora sobre el gas más seco que entra a la celda por el otro extremo. La membrana utilizada puede ser igual a la del electrolito. Ese método propulsó la idea de una versión de celda más pequeña que se incorpora a cada una de las celdas individuales, donde las placas bipolares se diseñan con un espacio extra para alojar estas versiones en miniatura [6].
- Denominado self-humidification y descrito por Watanabe, en donde el electrolito no solo retiene agua sino que la produce. La retención se incrementa con la impregnación de materiales higroscópicos como partículas de sílice (SiO_2) y óxido de titanio (TiO_2) en el electrolito, el cual se construye particularmente fino. Algo de hidrógeno y oxígeno difunden a través del electrodo que a raíz del efecto catalítico del platino, reaccionan y

producen agua. Esto por supuesto utiliza más hidrógeno, pero el aumento de rendimiento lo justifica [42].

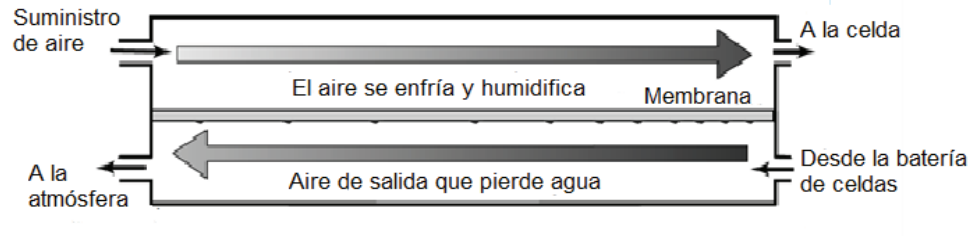


Figura 2.20. Humidificación del aire reactante utilizando el aire de salida.

2.11 Refrigeración

Cuando toda la cantidad de agua producida se evapora, la cantidad de calor generado por una PEMFC se puede calcular con [6]:

$$\text{Calor} = P_e \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) \text{ [Watts]} \quad (2.19)$$

La manera de disipar este calor depende del tamaño de la PEMFC. Para celdas menores de 100 W es posible utilizar solo la circulación de aire por convección para enfriar y evaporar el agua, sin recurrir a ventiladores extras. Daugherty propone realizarlo con celdas abiertas dejando un espacio de 5 a 10 mm entre celdas [43]. Cuando las celdas son más compactas, pueden utilizarse pequeños ventiladores para desplazar el aire reactivo y refrigerante a través de la misma, además del calor que se disipará debido a la convección natural y radiación.

En cambio cuando las potencias de las PEMFC se incrementan y se desprende una menor proporción de calor por convección y radiación natural, la situación se torna más complicada, y

surge la necesidad de separar el aire reactivo del aire refrigerante, lo cual puede comprobarse a través del siguiente ejemplo [6]:

Supongamos que se tiene una PEMFC de potencia P_e , que opera a 50 °C. El voltaje promedio en cada celda de la batería es 0,6 V (valor típico). El aire refrigerante entra a la celda a 20°C y sale a 50°C. Se asume que solo el 40% del calor generado por la PEMFC se disipa con el ingreso de aire y el resto por convección y radiación natural.

De la ecuación 2.19, el calor generado por la celda es:

$$\text{Calor} = P_e \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) \text{ [Watts]}$$

De ese calor, el 40% es desplazado por el aire, de calor específico c_p , circulando una cantidad de flujo másico m [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$], y sujeto a una variación de temperatura ΔT . De manera tal que:

$$0,4 \times P_e \left(\frac{1,25}{V_c} - 1 \right) = m \times c_p \times \Delta T \quad (2.20)$$

Sustituyendo por los valores conocidos de $c_p = 1004 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta T = 30 \text{ K}$, y $V_c = 0,6 \text{ V}$, y operando, obtenemos la siguiente ecuación para el flujo másico de aire:

$$m = 1,4 \times 10^{-5} \times P_e \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (2.21)$$

La cantidad de flujo másico de aire necesario para la reacción es (ecuación 2.8):

$$m = 3,57 \times 10^{-7} \times \lambda \times \left(\frac{P_e}{V_c} \right) \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (2.22)$$

Si se utilizara el aire reactivo para el enfriamiento, esas dos cantidades deberían ser iguales, por lo que podemos igualar las dos ecuaciones y obtener:

$$\lambda = \frac{14 \times 0,6}{0,357} \cong 24 \quad (2.23)$$

Utilizando la tabla 2.3 que da las humedades relativas para unas determinadas temperaturas y relaciones estequiométricas, se ve que a 50 °C se obtiene una humedad relativa de 26%, lo cual es realmente muy seco.

Si la suposición realizada al comienzo del ejemplo es más realista, es decir el calor disipado mediante el ingreso de aire es mayor y es menor la variación de temperatura, la situación empeora. La única forma de reducir λ , el cual debería estar entre 3 y 6 a 50 °C, con el fin de impedir el secado de la celda, es reducir el flujo de aire sobre los electrodos y tener aire de refrigeración separado.

En la práctica esta situación se presenta a partir de los 100 W de potencia. Las PEMFC más grandes necesitan aire reactivo y aire refrigerante en forma separada; lo que implicará el uso de dos sopladores o bombas [6].

La forma que se utiliza para refrigerar las celdas de 100 a 1000W es por medio de canales extras realizados en las placas bipolares, a través de los cuales se puede soplar aire refrigerante, como se mostrara anteriormente en la figura 2.20 [6].

El uso de aire como refrigerante es adecuado para celdas de entre 100 y 1000W, pero para celdas más grandes se vuelve poco práctico, prefiriéndose la refrigeración con agua [6].

Tabla 2.3. Humedades relativas de aire de salida.

Temp (°C)	$\lambda = 1,5$	$\lambda = 2$	$\lambda = 3$	$\lambda = 6$	$\lambda = 12$	$\lambda = 24$
20					213	142
30				194	117	78
40		273	195	112	68	45
50	208	164	118	67	40	26
60	129	102	72	41		
70	82	65	46			
80	54	43	30			
90	37	28				

2.12 Presión de operación

Aunque las PEMFC más pequeñas funcionan a presión normal, las de potencias de 10 kW o superiores lo hacen a presiones elevadas [6].

Los argumentos que se utilizan para determinar las ventajas y desventajas del funcionamiento a presiones elevadas son generalmente complejos y muchas veces no se puede arribar fácilmente a una conclusión.

Los inconvenientes elementales de funcionar a altas presiones son los mismos que para otras máquinas, tales como los motores de combustión interna. El motivo por el cual se incrementa la presión de trabajo en una máquina es a fin de lograr una mayor potencia específica o dicho de otra manera, lograr más potencia con el mismo tamaño de máquina. Si se diseña correctamente el equipo compresor, el costo, el peso y el tamaño que el mismo insume, será menor que el costo necesario para obtener mayor potencia haciendo la máquina más grande. De hecho la mayoría de

los motores diesel funcionan a presiones por encima de la atmosférica (estas utilizan un turbo-alimentador). El gas caliente de salida se utiliza para manejar una turbina, que comprime el aire de entrada al motor. La energía utilizada para manejar el compresor es esencialmente gratis, y las unidades de turbo-alimentación son habituales, tienen un diseño compacto y son muy confiables.

En este caso claramente las ventajas superan a las desventajas, sin embargo en la PEMFC esto no es tan evidente, y principalmente se debe a que en éstas el gas de salida contiene poca energía y el compresor debe ser alimentado utilizando energía eléctrica, que produce la misma PEMFC [6].

La forma más simple de presurización para una PEMFC es cuando se alimenta con hidrógeno desde un cilindro a alta presión, como se muestra en la Figura 2.21, y solamente se comprime el aire.

El hidrógeno se alimenta a la celda por demanda, y se consume directamente. Un motor debe alimentar el compresor para el abastecimiento de aire, el cual utiliza electricidad generada por la celda. En algunos trabajos se reporta que en sistemas de 100 kW, alrededor de un 20% de la potencia generada por la celda, se utiliza para alimentar el compresor. Barbir y colaboradores reportan un mayor porcentaje. Además el aire comprimido debe ser refrigerado antes de ingresar a la PEMFC [44].

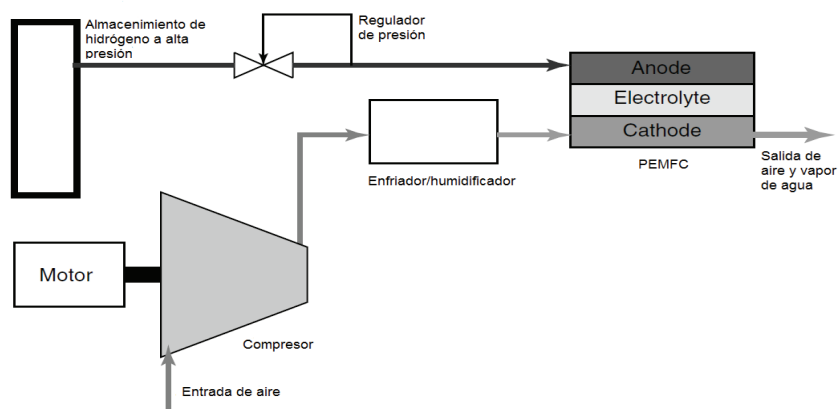


Figura 2.21. Sistema de PEMFC donde se comprime el aire de entrada.

2.12.1 Análisis para cuantificar la relación de costo beneficio del funcionamiento a altas presiones

La potencia aumentará si la celda funciona a alta presión, pero también esto ocasionará un gasto, debido al costo, peso y tamaño del equipo necesario para la compresión. Para considerar las ventajas o desventajas de agregar equipos extras, se deben cuantificar los costos y beneficios de trabajar a alta presión [6].

El incremento de potencia que se logra trabajando a alta presión se debe principalmente a la reducción del sobrevoltaje de activación en el cátodo, ya que el incremento de la presión aumenta la densidad de corriente de intercambio, lo cual produce un aumento de la tensión a circuito abierto (OCV). La OCV también aumenta según se deduce de la ecuación de Nernst (ver Capítulo 6).

Se debe contemplar que algunas veces se producen pérdidas en el transporte de masa y el voltaje comenzará a caer para altas corrientes.

El aumento en el voltaje de celda debido al funcionamiento a mayor presión se puede apreciar en la Figura 2.22, donde se ve que el incremento de voltaje se mantiene aproximadamente constante para todos los valores de corriente [6].

El aumento de la OCV debido a los cambios de la energía libre de Gibbs, está dado por la ecuación:

$$\Delta V = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.24)$$

También el sobrevoltaje de activación está relacionado con la corriente de intercambio por una función logarítmica. Por lo tanto si la presión se incrementa desde P_1 a P_2 , hay un aumento de la tensión dado por:

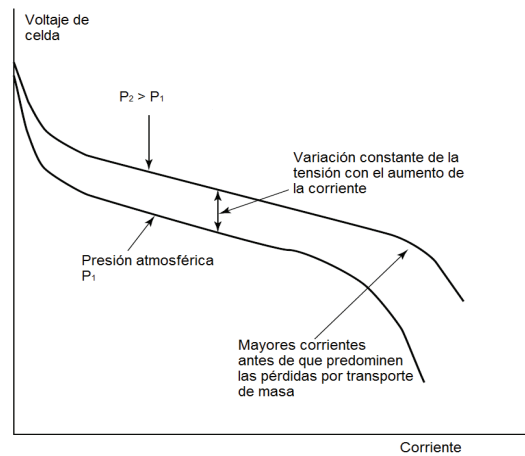


Figura 2.22.- Efecto del aumento de la presión en un gráfico tensión /corriente de una celda.

$$\Delta V = C \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \text{ [volts]} \quad (2.25)$$

Donde C es una constante, cuyo valor depende de los cambios que se producen en la densidad de corriente de intercambio al variar la presión, como así también de los valores de R , de T y de F . Desafortunadamente no está claro el valor que debería usarse para C . Parsons Inc. propone que será un valor distinto para cada diseño de PEMFC, variando entre 0,03 y 0,06, y a veces hasta 0,10V [45].

Para realizar entonces el cálculo del costo/beneficio que tiene operar las PEMFC a altas presiones, se puede partir de un sistema bastante simple como el de la Figura 2.22.

En términos de potencia el costo es simple, es la potencia necesaria para manejar el compresor y el beneficio es el aumento de la potencia eléctrica a la salida de la celda. Para cada celda de una batería, el incremento de voltaje está dado por ΔV_{aum} . Para considerar la ganancia de potencia, supondremos una corriente de I amperes y una batería de n celdas. El aumento de potencia será:

$$\text{Aumento de potencia} = C \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) I n \text{ [Watts]} \quad (2.26)$$

Sin embargo el aumento de potencia tiene un costo que como se indicó en el ejemplo es el necesario para operar el compresor [6].

2.12.2 Otros factores que modifican la presión de operación

El aumento de voltaje no es el único beneficio que se obtiene al trabajar a alta presión, del mismo modo las pérdidas de potencia no ocurren solamente por utilizar un compresor. En los sistemas donde se utiliza un reformador para el combustible, se obtiene una de las ganancias más importantes.

Otro factor a favor de la presurización se da cuando hay que humidificar los gases reactivos. La humidificación es mucho más fácil de hacer si el aire de entrada está caliente, porque hay mucha energía disponible para evaporar el agua. Una temperatura alta está siempre asociada con los gases comprimidos, en ellos se necesita menos agua para lograr la humidificación, y a temperaturas elevadas la diferencia es apreciable. Fundamentalmente es muy difícil lograr la humidificación en las PEMFC que funcionan a temperaturas por encima de los 80°C si no se presuriza el sistema a 2 o más bar [6].

En las PEMFC grandes, las trayectorias de los gases reactivos son bastante largas, por lo tanto se necesitará cierta presión para mantener el flujo de gas en las celdas.

En sistemas simples como la Figura 2.21, el compresor es generalmente del tipo tornillo, los cuales son bastante ruidosos, comparados con el resto del sistema. Esto genera un problema importante ya que disminuye una de las principales ventajas de las PEMFC con respecto a otros sistemas de generación.

En la práctica la mayoría de los sistemas pequeños (<1 kW), funcionan a una presión cercana a la del ambiente, son los sistemas grandes los que habitualmente funcionan a presiones más altas [6].

Referencias

- [1] Ballard Power Systems. Introduction to Fuel Cell & Related Technologies©, (2001).
- [2] Wang Y., Chen K., Misher J., Cho Chan S., Adroher Cordobes X.. A. review of polymer electrolyte fuel cell: Technology, applications, and needs on fundamental research. Applied Energy; 88, 981-1007, (2011).
- [3] NIST, PEM Fuel Cell; <http://www.physics.nist.gov/MajResFac/NIF/pemFuelCell.html>, (2006).
- [4] Mehta V., Smith Cooper Smith J., Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. J. Power Sources; 114, 32-53, (2003).
- [5] Litster S., McLean G., PEM fuel cell electrodes. J. Power Sources, (2004).
- [6] Larminie J., Dicks A. Fuel cell Systems Explained. Second Edition. Wiley, (2003).
- [7] Los Alamos National Laboratory Home page, 31 July 2000. Available from World Wide Web: <http://education.lanl.gov/resources/fuelcells/>, last retrieved on November, 2, (2001).
- [8] Gottesfeld S., Zawodzinski T.. Polymer electrolyte fuel cells. Adv. Electrochem. Sci.

- Eng.; 5, 195-301(1997).
- [9] Glipa X., Ahogarth M. Department of Trade and Industry (UK) Homepage, 2001. <http://www.dti.gov.uk/renewable/pdf/f0200189.pdf>, last retrieved on November, 2, (2001).
- [10] Rikukawa M., Sanui K. Proton conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers- Prog. Polym. Sci.; 25, 1463-1502, (2000).
- [11] Borup R., Vanderborgh N. Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications. In: Proceedings of the Materials Research Society Symposium on the Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion I – Batteries, Capacitors and Fuel Cells, Vol. 393, pp. 151-155, (1995).
- [12] Mehta V. Analysis of design and manufacturing of proton exchange membrane fuel cells. M. S. Thesis, University of Washington, Washington, DC., (2002).
- [13] Los Alamos National Laboratory Home Page, 31 July 2000. <http://education.lanl.gov/resources/fuelcells/>, last retrieved on November, 2, (2001).
- [14] Ion Power Homepage, Nafion® Material Safety Data Sheet (MSDS). <http://ion-power.com/nafion/naf001.html>, last retrieved on November, 3, (2001).
- [15] Ma Y., Wainright J., Litt M., y Savinell R. Conductivity of PBI membranes for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. J. Electrochem. Soc.; 151 (1): A8-A16, (2004).

- [16] Zhang J. Xie Z., Zhang J. High Temperature PEM fuel cells. *J. Power Sources*; 160 (2): 872-91, (2006).
- [17] Smitha B., Sridhar S., Khan A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review, *J. Membrane Sci.*;259(1-2):10-26, (2005).
- [18] Arcella V., Ghielmi A., Merlo L., Gebert M. Membrane electrode assemblies based on perfluorosulfonic ionomers for an evolving fuel cell technology. *Desalination*; 199 (1-3): 6-8, (2006).
- [19] Merlo L., Ghielmi A., Cirillo L. Membrane electrode assemblies based on HYFLON ion for an evolving fuel cell technology – separation science and technology. *Separate Sci. Technol.*; 42 (13): 2891-908, (2007).
- [20] Li Q., Jensen J., Savinell R., Bjerrum N. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells, *Prog. Polym. Sci.*; 34 (5): 449-77, (2009).
- [21] Mathias M., Roth J., Fleming J., Lehnert W. Handbook of fuel cells: fundamentals. In: Vielstich W. Gasteiger H., Lamm A., Editors. *Technology and applications*. John Wiley & Sons, Ltd., (2003).
- [22] Larminie J., Dicks A. “Fuel cell Systems Explained”. John Wiley & Sons, (2000).
- [23] Wang Y., Cho S., Thiedmann R., Schmidt V., Lehnert W., Feng X. Stochastic modeling and direct simulation of the diffusion media for polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Heat Mass Transfer*; 53 (5-6): 1128-38, (2010).

- [24] Nam J., Kaviany M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. In: *J. Heat Mass Transfer*; 46 (24): 4595-61, (2003).
- [25] Raistrick I. Modified gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cells. In: *Proceeding of the Symposium on the Diaphragms, separators and Ion exchange Membrane*, pp 172-177, (1986).
- [26] Srinivasan S., Ferreira A., Mosdale R., Mukerjee S., Kim J., Hirano S., Lee S., Buchi F., Appleby A. In: *Proceedings of the Fuel Cell – program and Abstracts on the Proton Exchange Membrane Fuel cell for Space and Electric Vehicle Application*, pp. 424-427, (1994).
- [27] Taylor E., Anderson E. and Vilambi N. Preparation of high platinum unutilization gas diffusion electrode for proton exchange membrane fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 139, L45-L46, (1992).
- [28] Foster S., Mitchell P., Mortimer R.. In: *Proceedings of the Fuel Cell – Program and Abstract on the Development of a Novel Electrode Fabrication Technique for Use in Solid Polymer Fuel Cells*, pp. 442-443, (1994).
- [29] Fedkiw P., Her W. An impregnation reduction method to prepare electrodes on Nafion SPE. *J. Electrochem. Soc.*; 136, 899-900, (1989).
- [30] Gulzow E., Schulze M., Wagner N., Kaz T., Reissner R., Steinhilber G., Schneider A. Dry layer preparation and characterization of polymer electrolyte fuel cell components. *J. Power Sources* 86, 352-362, (2000).

- [31] Matsubayashi T., Hamada A., Taniguchi S., Miyaque Y., Saito T. In: Proceeding of the Fuel Cell – Program and Abstracts on the Development of the High Performance Electrode For PEFC, pp. 581-584, (1994).
- [32] Gottesfeld S., Wilson M. High performance catalyzed membrane of ultra-low Pt loading for polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*; 139, L28-L30, (1992).
- [33] Gottesfeld S., Wilson M. Thin film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *J. Appl. Electrochem.*; 22, 1-7, (1992).
- [34] Cha S., Lee W. Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultra thin platinum on the membrane surface. *J. Electrochem. Soc.*; 146, 4055-4060, (1999).
- [35] Ticianelli E., Derouin C., Srinivasan S., Redondo A. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*; 135, 2209-2214, (1998).
- [36] Stuve E. Chair and Professor of Chemical Engineering, University of Washington, Personal Communication, (2001).
- [37] Allen J. In: Proceedings of the Fuel Cell – Program and Abstract on the Bipolar Separator and Current Collector Design and Manufacture; pp. 424.427, (1994).
- [38] Woodman A., Anderson E., Jayne K., Kimble M. Physical Science Inc. Home Page, 1999, Development of corrosion-resistant coating for fuel cell bipolar plates.

- <http://www.psicorp.com/html/pubs/Subjects/FuelCell.htm>, last retrieved on November, 5, (2001).
- [39] Los Alamos National Laboratory Home page (1998).
<http://www.ott.doe.gov/pdfs/contractor.pdf>, last retrieved on November, 5, (2001).
- [40] Meissner R., Irgang M., Eger K., Weidlich P., Dreyer H. US patent 5 736 076, April (1998).
- [41] Wood D., Yi J., Nguyen T. Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow field on the performance of proton exchange membrane fuel cell. *Electrochimic Acta*, 43(24), 3795-3809, (1998).
- [42] Wtanabe M., Uchida H., Seki Y., Emon M., Stonehart P.. Self humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells. *J. Electrochem Soc.*, 139 (2), L28-L30, (1996).
- [43] Daugherty M., Haberman D., Stetson N., Ibrahim S., Lokken D., Dunn D., Cherniak M., Salter C. Modular PEM fuel cell for outdoor applications. *Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel cells Conference, Lucerne*, pp. 69-78, (1999).
- [44] Barbir, F. Fuel cell powered utility vehicles. *Proceedings of the European Fuel Cell Forum Portable Fuel Cells Conference, Lucerne*, pp. 113-121, (1999).
- [45] Parsons Inc., EG&G Services. *Fuel cells: A Handbook*, 5th ed., US Department of Energy, Springfield, pp. 3-10, (2000).

Capítulo 3

Materiales para los electrodos de las celdas

3.1 Introducción

Los electrodos están formados por una capa catalítica (CL) y una capa de difusión de gas (GDL). Se ubican entre la superficie de la membrana polimérica y los canales para el flujo de gas de las placas bipolares y junto con la membrana forman el *ensamble membrana electrodo EME de la celda*, Figura 3.1. Generalmente la CL y la GDL se fabrican en forma individual y luego se las une mediante procedimientos a altas temperaturas y presión. [1].

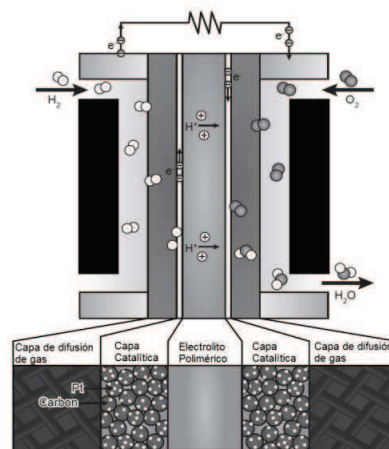


Figura 3.1. Zona ampliada de la ubicación de los electrodos.

Dada la baja temperatura de funcionamiento de las PEMFC, se utilizan metales nobles como catalizadores, para obtener una adecuada cinética de la reacción en los electrodos.

Un electrodo efectivo es aquel que balancea correctamente los procesos de transporte de protones, electrones y los gases, necesarios para el funcionamiento de la celda. Además una interacción íntima entre estos procesos de transporte y las partículas del catalizador es vital para el correcto funcionamiento y rendimiento de la celda.

Estos procesos se controlan principalmente con la micro-estructura (porosidad) y la dispersión del catalizador y su soporte, son importantes además los efectos electrónicos, los efectos del tamaño de las partículas y la morfología cristalina; también en el caso de la PEMFC, debe considerarse el manejo de agua [1].

3.2 Materiales utilizados en la capa catalítica

La capa catalítica es muy delgada (alrededor de $10\mu\text{m}$ de espesor), y es el lugar donde se realizan las reacciones de oxidación y de reducción. Generalmente la capa catalítica está constituida por [2]:

- Partículas de platino de 3 a 6 nm de tamaño, dispersadas en una superficie de un soporte de carbón.
- Ionómero (PTFE).
- Espacios vacíos.

El material utilizado como soporte es generalmente el negro de carbón o polvo de carbón (Kejen Black o Vulcan XC72 son nombres comerciales de materiales ampliamente utilizados). Aunque ánodo y cátodo pueden ser idénticos, en ciertas aplicaciones, debido a la muy baja

velocidad de reacción de reducción en comparación a la reacción de oxidación, el electrodo que actúa de cátodo tiene generalmente una carga catalítica de mayor tamaño [3].

La estructura del soporte de carbón y los métodos de preparación de los electrodos, influirán en la distribución del tamaño de los poros y esto afectará al transporte de agua y gases por los mismos [4]. Distintos estudios realizados indican que se producen efectos positivos al incorporar estructuras ordenadas o parcialmente ordenadas en los electrodos, tales como los nanotubos de carbón (CNTs) o las nanofibras (CNFs) [5-7].

En la actualidad se presentan como líneas de investigación de interés la fabricación de electrodos sobre estructuras muy ordenadas como por ejemplo en nano-whiskers cubiertos de Pt [8,9].

Aunque el platino es el metal más utilizado como catalizador, varias de sus aleaciones como ser Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-V, Pt-Mn y Pt-Cr, exhiben buena cinética de reacción [10-19]. Si bien se han reportado cargas de Pt de $0,15 \text{ mg/cm}^2$, se pretende en el futuro el reemplazo del Pt por otro metal noble más económico, tales como el rutenio o el paladio o emplear algún metal no noble de los denominados con la sigla NPMC (non-precious metal catalysts) [20-24].

Balshyam y Zelenay proponen el uso del compuesto cobalto-polipyrrole-carbón (Co-PPY-C), que exhibe en las PEMFC una buena actividad y estabilidad cuando la carga de Co es de $6,0 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$, generando en estas condiciones una densidad de corriente de $0,2 \text{ A/cm}^2$ a $0,5 \text{ V}$ y un máximo de densidad de potencia de $0,14 \text{ W/cm}^2$. La bibliografía actual también indica estudios realizados con catalizadores de Fe tratado térmicamente y Co-N/C. Wang obtuvo buenos resultados estudiando materiales tales como el Cu, Pd/Co, $\text{Mo}_{4,2}\text{Ru}_{1,8}\text{Se}_8$, WC+Ta y $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. La Tabla 3.1, muestra la diferencia de valores en la eficiencia de distintos materiales comparados con el Pt. [25-27].

Tabla 3.1. Comparación de eficiencia catalítica para distintos materiales

Catalizador	Actividad de reacción de reducción
Pt	1,25 mA cm ⁻² a 0,51 V
Pd/Co (90:10)	65 nA cm ⁻² a 0,6 V
Mo _{4,2} Ru _{1,8} Se ₈	0,85 mA cm ⁻² a 0,51 V
Wc + Ta	0,8V
LaMnO _{3+δ}	0,3 A cm ⁻² a 80 mV

Recientemente, Zelenay presentó un trabajo sobre NPMC, utilizando un catalizador de Cianamida-Fe-C. Dicho autor reportó una tensión de circuito abierto de 1,04V y una buena actividad volumétrica en la reacción de reducción [28].

A pesar de que la capa catalítica (CL) es muy delgada, posee una estructura compleja, generalmente consiste de varias redes interconectadas de protones, electrones y gases reactivos. Mukherjee y Wang; y Kim y Pitsch, proponen técnicas numéricas para reconstruir digitalmente su microestructura (Figura 3.2) [29-31].

Otra característica importante del material utilizado para la CL es su durabilidad. El principal mecanismo de degradación es la aglomeración de Pt o pérdida de sitios de activación. Burop y colaboradores mostraron a través de análisis de difracción de rayos X (XRD) que las partículas de Pt pueden no estar suficientemente adheridas al soporte de carbón, y así moverse dentro de la parte de ionómero durante los ciclos de funcionamiento y de esta manera unirse formando partículas más grandes (Figura 3.3) [32].

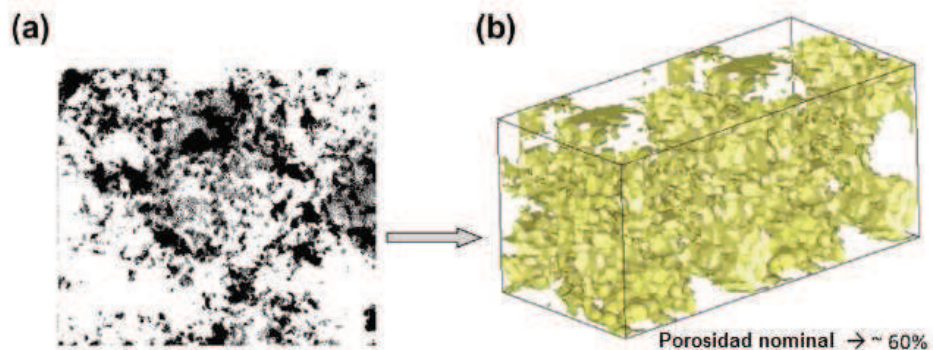


Figura 3.2. Imagen de la microestructura de CL en TEM 2D (a) y reconstrucción a 3D usando un método estocástico (b). En (a) en blanco se presentan los poros y en negro y gris el sólido. En (b) la fase sólida en amarillo y los poros en blanco.

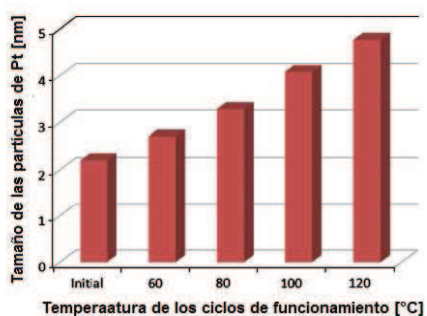


Figura 3.3. Tamaño de las partículas de Pt después de ciclos de trabajo desde 0,1V a 0,96V, como una función de la temperatura de funcionamiento de la celda.

Algunos estudios indican que el Pt se mueve del electrodo hacia la membrana electrolítica, reduciendo el área catalítica. La Figura 3.4, muestra micrografías SEM de ensamblajes membrana electrodos usados, que muestran una banda de platino dentro de la membrana sobre el lado del cátodo durante el ciclado de potencial. A medida que el número de ciclos aumenta, el cátodo se

convierte notablemente más delgado, desde 17 μm antes de empezar con los ciclos, a 14 μm a 10.000 ciclos [33-37].

Los estudios también demuestran que la durabilidad del catalizador está relacionada con la resistencia a la corrosión y a la generación de H_2O_2 , como también de las impurezas presentes en los reactivos, tales como NH_3 , H_2S , CO , NO_x y SO_2 , que pueden bloquear los sitios catalíticos, reduciendo el área catalítica. Garzon y colaboradores demuestran que concentraciones a partir de 10 ppm de H_2S , producen efectos negativos en el rendimiento de la celda [38].

Estudios recientes muestran resultados sobre los mecanismos de degradación de nanopartículas de Pt Co/C en varias condiciones de operación de una PEMFC y confirman la continua migración del Co desde el catalizador hacia la superficie del material [39,40]

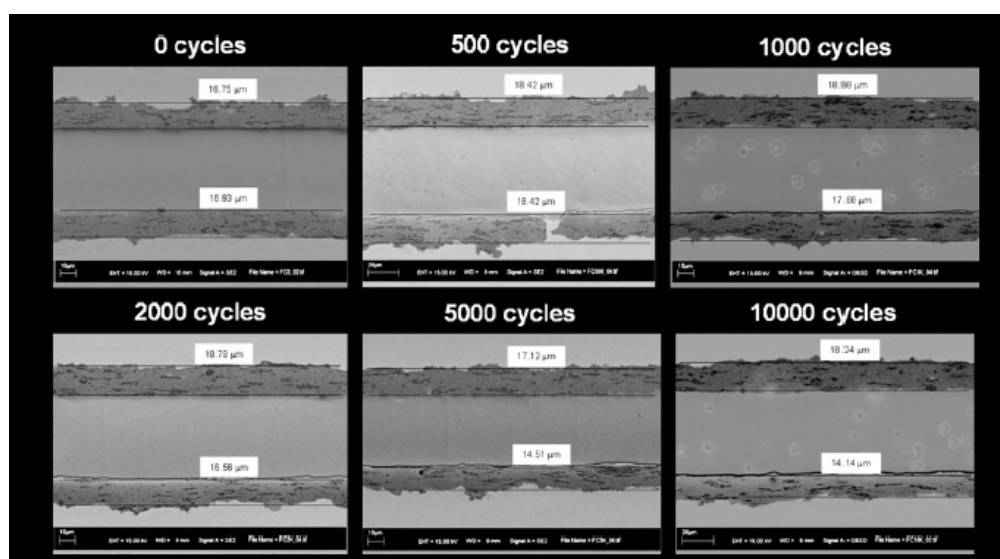


Figura 3.4. Micrografías SEM de EMEs usados con ciclos de potencial 0,1 a 1,2 V, Se ve el cátodo en la parte superior de cada imagen [38].

Se debe tener en cuenta que resulta crítico, para el rendimiento y durabilidad de las PEMFC, prevenir la inundación de la CL. La habilidad para modelar las reacciones electroquímicas

y el transporte de cargas y de gases, es crucial, especialmente en el cátodo donde la reacción de reducción es lenta, ineficiente y produce agua. El contenido de agua en la CL del cátodo afecta la conductividad protónica y por lo tanto la velocidad de reacción. Es necesario obtener mecanismos para transportar el agua líquida y evaporada en la CL y estudiar también las interacciones entre la micro-estructura y la humectabilidad, para desarrollar una herramienta que prediga las características que deben tener las próximas generaciones de materiales para catalizadores. Algunos modelos han sido desarrollados con este fin por Siegel y Siegel, Harvey y Harvey, Mar y Li, Schwarz y Djilali, y Shah, pero todos ellos necesitan mejorarse e integrarse al modelo completo de la PEMFC [41-48].

El combustible utilizado en la PEMFC, determina el catalizador más apropiado, ya que es un factor importante la tolerancia al monóxido de carbono, particularmente cuando el hidrógeno proviene del reformado del metanol. Este reformado contiene hasta un 25% de dióxido de carbono y una pequeña cantidad de monóxido de carbono (1%). Se ha demostrado que el rendimiento de las PEMFC disminuye cuando contienen unas pocas partes por millón de CO, y esto se debe a la fuerte absorción química del CO sobre el catalizador [49].

También existen técnicas para evitar la inhibición del catalizador por CO, como las que se mencionan a continuación:

- *Reformado del combustible*: el combustible puede reformarse para reducir su contenido de CO. En el caso que se utilice un reformador incorporado se debe tener la precaución que la cantidad de CO no sea elevada, ya que el catalizador solo es capaz de tolerar hasta 100 ppm de CO. Las técnicas que se utilizan para reformar el combustible son:

1- Oxidación selectiva: es generalmente el método preferido para eliminar el CO ya que los otros métodos requieren energía extra. En el proceso de oxidación selectiva, el combustible se mezcla con aire u oxígeno antes de ingresar a la celda; y luego

mediante técnicas habituales puede reducirse el CO a niveles menores a 10 ppm, aunque esto resulta difícil de mantener durante el funcionamiento.

2- *Catálisis*: Es el método propuesto por Ballard Power System, que logra reducir significativamente el nivel de CO en una PEMFC pasando el metanol reformado y una cantidad pequeña de oxígeno sobre un catalizador de platino [50,51].

- *Utilización de una aleación para el catalizador*: Consiste en agregar uno o dos elementos al elemento base del catalizador. Las aleaciones utilizadas son casi siempre con una base de platino soportado sobre carbón. En la tabla 3.2, se describen los materiales utilizados.

Tabla 3.2. Distintos tipos de catalizadores utilizados en las PEMFC

Catalizador de metal único	Pt/C
Catalizador Binario	Pt-Ru/C
	Pt-Mo/C
	Pt-Pd/C
Catalizador Ternario	Pt-Ru-Mo/C
	Pt-Ru-W
	Pt-Ru-Al ₄
	Pt-Re-(MgH ₂)

3.3 Materiales utilizados en la capa de difusión de gas

La capa de difusión de gas GDL está ubicada entre la capa catalítica y la placa bipolar (Figura 3.1). Sus funciones son la de actuar como un colector de corriente, distribuir los gases y

evitar la inundación de los electrodos. Generalmente se construye con papel o tela de carbón poroso (Figura 3.5), que puede tener adosada una capa micro-porosa de negro de carbón denominada MPL. Las propiedades hidrófilas se controlan con la impregnación de PTFE. Una GDL completa puede tener un espesor de 100 a 500 μm [52,53].

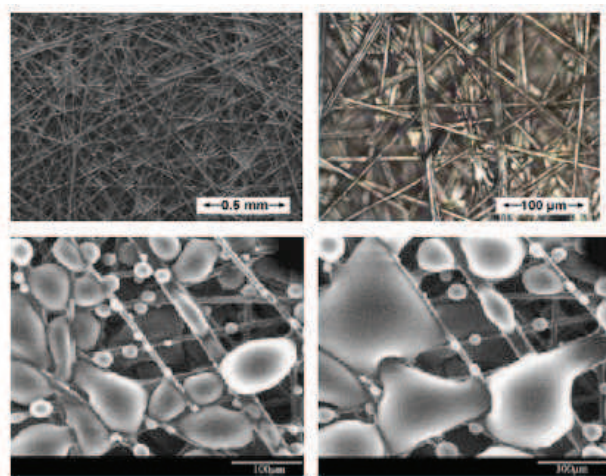


Figura 3.5. Papel de carbón (fotos superiores) y dos micrografías ESEM de la capa de difusión expuesta a una atmósfera de vapor de agua saturado (fotos inferiores).

Ralph y colaboradores muestran que para altas corrientes ($> 0,5 \text{ A cm}^{-2}$) y con humidificación interna, la tela presenta un rendimiento mayor que el papel [54].

Wang y colaboradores, caracterizaron las propiedades estructurales del papel y tela de carbón y entregaron resultados de los distintos rendimientos. Ellos concluyeron que la tela de carbón se comporta mejor cuando la celda funciona en condiciones de humedad elevada, sin embargo cuando el funcionamiento es en condiciones más secas, conviene el papel de carbón, debido a que su estructura es más adecuada para retener el agua que se produce en el EME y de esta manera mejora la hidratación de la membrana y por lo tanto la conductividad protónica. Además

estos dos materiales utilizados para GDL, muestran rendimientos similares a bajas densidades de corriente [55].

La presencia de agua, que se origina en la reacción de reducción, es crítico en las celdas de combustible, una excesiva cantidad dificulta la llegada de reactivo a los sitios catalíticos, y aumenta las pérdidas por concentración. A este fenómeno se lo conoce como “inundación”, el cual puede afectar la durabilidad y el rendimiento debido a la falta de reactivo en la celda. Las GDL, son generalmente tratadas con PTFE para facilitar el drenaje de agua. Benzinger y colaboradores presentaron un estudio sobre la carga de PTFE en varios materiales y sus impactos en el transporte de agua [56].

Sinha y Wang proponen utilizar un modelo de red de poros. Estos autores demostraron que el agua fluye preferentemente a través de las redes de poros con diferentes humectabilidades (Figura 3.7) [57].

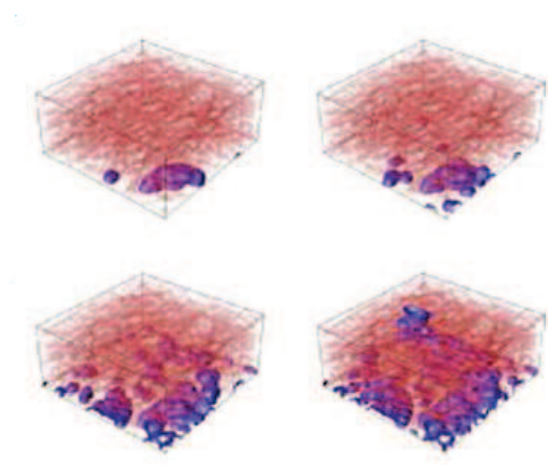


Figura 3.7. Patrones de distribución de agua en una simulación de drenaje.

Para mejorar el transporte de agua, se puede agregar una capa micro-porosa (MPL) entre la capa de difusión de gas y la capa catalítica. Esta capa, que junto con la GDL forman el medio de

difusión (DM), se fabrica con negro de carbón, y presenta una estructura de poros finos. Los estudios demuestran que al sumar la MPL, se obtienen mejores características de drenaje de agua y mejor rendimiento de la celda de combustible. Pasagullar y col., Weber y Newman, Wang y Chen proponen que las MPL actúan como una válvula que saca el agua de los electrodos para reducir su inundación. [58-59].

Aunque se desarrollaron importantes modelos matemáticos para estudiar el flujo de líquido dentro de las DM, los nuevos datos experimentales, obtenidos mediante imágenes de alta definición por neutrones, indican una gran discrepancia con lo que predicen los modelos [61]. En realidad la GDL es muy irregular en cuanto a sus propiedades hidrófugas e hidrófilas, en otras palabras algunas áreas donde el carbón está presente son muy hidrófilas, mientras que en otras áreas, donde está presente el teflón, son muy hidrófugas. Esto no se tiene en cuenta en los enfoques macroscópicos actuales.

En el futuro se deben ampliar los estudios para la caracterización de la distribución del tamaño de los poros, tanto de las distribuciones hidrófugas como hidrófilas, para lograr una simulación realista y precisa del transporte de agua y gas a través de la GDL, las cuales poseen un tamaño de poros heterogéneo. Se debe analizar también la influencia que tienen las características de la GDL en el rendimiento de la celda de combustible.

Los materiales para la GDL pueden degradarse después de largos períodos de funcionamiento, este proceso produce cambios de humectabilidad debido a la pérdida de PTFE y la rotura de la fibra debido a cambios de temperatura. Wood y Borup estudiaron los sobrepotenciales por transporte de masa en la CL y GDL del cátodo y analizaron su comportamiento en una prueba de durabilidad. Ellos encontraron que el sobrepotencial por transporte de masa en la GDL sufre un pequeño aumento durante un primer período de 500 horas de funcionamiento, pero luego, en un segundo período de otras 500 horas, el incremento es considerable [62].

3.4 Influencia de los materiales utilizados para los electrodos, en el rendimiento de la celda

Giorgi y colaboradores, publicaron resultados en los cuales se observa que el rendimiento de la celda disminuye, cuando aumenta el contenido de PTFE en la GDL, ya que es menor la porosidad del material [63]. A altas densidades de corriente, la GDL controla la característica de los electrodos. Jordan y col., a partir de trabajos experimentales demostraron que las GDL de papel de carbón funcionan mejor cuando se construyen más delgadas, ya que esto favorece para que las trayectorias del gas sean más cortas. Además las GDL más delgadas presentan una mayor resistencia eléctrica, por lo que se debe encontrar un espesor óptimo [64]. También reportaron que cuando una celda utiliza el carbón en polvo Acetylene Black (AB), obtiene un mejor funcionamiento que con carbón en polvo XC72R Vulcan, debido a que el AB es más denso y contiene menos micro-poros que el carbón Vulcan. A partir de los estudios experimentales demostraron que es mayor el rendimiento cuando se utilizan cargas de carbón de $1,9 \text{ mg/cm}^2$, en una celda que funciona con oxígeno en el cátodo y de $1,25 \text{ mg/cm}^2$, en una celda que funciona con aire y demostraron que el rendimiento de la celda se incrementa en un 15% cuando se utiliza carbón AB en lugar de XC72R [65].

Song y colaboradores, emplearon un método de impedancia de corriente alterna para investigar los efectos que produce la carga de carbón de la capa catalítica en el rendimiento. Sus resultados revelaron que el área activa del catalizador disminuye cuando es menor la carga de carbón, y que el área activa de la capa catalítica alcanza un valor máximo para una carga de carbón de $3,5 \text{ mg/cm}^2$. También demostraron que el espesor del soporte de la capa catalítica está relacionado con el área activa máxima de platino y obtuvieron un rendimiento óptimo con un 30 % de contenido de PTFE [66].

Qi y Kaufman, agregaron una subcapa dentro de la GDL para mejorar la estabilidad mecánica y el rendimiento de la celda. Los resultados de sus experimentos determinaron que el rendimiento de la celda se incrementa significativamente con el aumento de contenido de carbón cuando el contenido de PTFE en la GDL es del 24 % o mayor, pero comienza a perder rendimiento a partir del 45% [67].

Antolini y colaboradores, trabajaron recubriendo con Vulcan XC-72R y Shawinigan AB sobre ambos lados del papel o tela de carbón para fabricar la GDL; observaron un mejor rendimiento con el recubrimiento de Shawinigan AB cuando la presión parcial de oxígeno es de 1 atm, mientras que para una presión de 3 atm se logra un mejor rendimiento si se coloca el recubrimiento de Vulcan XC-72R del lado de la capa catalítica, por lo tanto concluyeron que el rendimiento óptimo para altas presiones se logra recubriendo con XC-72R del lado de la capa catalítica y con Shawinigan AB del lado de los canales para el flujo [68].

Park y colaboradores, investigaron el efecto que tiene el tratamiento hidrófugo sobre la GDL y encontraron que la porosidad y el radio de los poros del material de la GDL están relacionados con el contenido de PTFE, pero que éste no tiene influencia sobre el espesor de la GDL. En su trabajo utilizaron una capa de microporos para mejorar el rendimiento de la celda, esta capa desempeña un rol importante en el manejo del agua y la conductividad eléctrica [69].

Chen y colaboradores reportaron que a altas densidades de corrientes, el rendimiento de la celda puede mejorarse agregando una capa para el manejo del agua entre la capa catalítica y la GDL. La capa para el manejo del agua evita que se seque la membrana y la inundación del cátodo, especialmente a bajas temperaturas [70].

3.5 Utilización de nano-estructuras de carbón para la fabricación de los electrodos

La utilización de nanotubos de carbón (CNTs) para los electrodos adquiere gran importancia debido a sus propiedades únicas, por ejemplo, alta estabilidad electroquímica, elevada conductividad eléctrica, y una elevada área superficial. Los nanotubos de carbón orientados al azar de pared simple o de pared doble (SWNTs y MWNTs), pueden utilizarse para formar redes de poros de alta conductividad que cumplan la función de GDL en las celdas de combustible [71,72].

Los nanotubos MWNTs parcialmente alineados sobre fibras de carbón comerciales, combinan las buenas propiedades ya conocidas de los electrodos convencionales, con la elevada área específica de los MWNTs (hasta $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$) [73,74]. Los nanotubos completamente alineados pueden utilizarse para construir GDL y soporte de CL [75-78].

Los materiales utilizados difieren esencialmente en su estructura y área superficial y por lo tanto influyen en el estado de la zona de las tres fases. La principal ventaja de los nanotubos es la flexibilidad que proporcionan al diseño y procesamiento de los electrodos, especialmente para aplicaciones de pequeña escala, por ejemplo en las nano o micro celdas con una elevada densidad de corriente. La Figura 3.8 muestra imágenes de la estructura de electrodo con la utilización de SWNT [79].

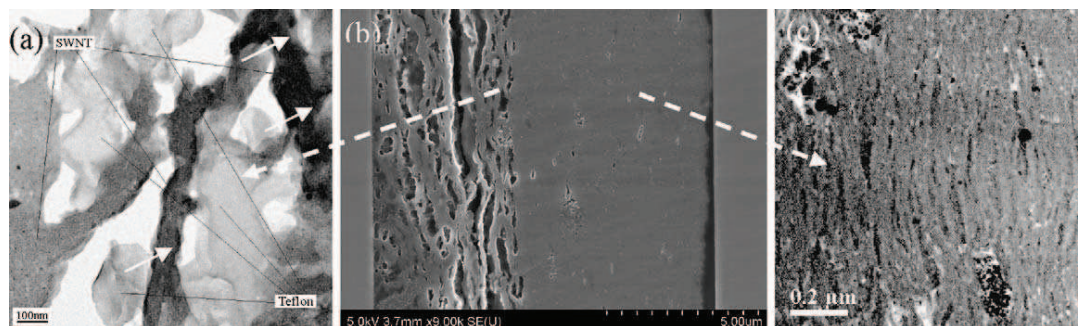


Figura 3.8. a) GDL de SWNT/PTFE (TEM), b) Vista del corte del electrodo SWNT (SEM),
c) Capa catalítica SWNT/Pt (TEM).

3.6 Materiales utilizados en desarrollos recientes

Un diseño tradicional de PEMFC, se muestra en la Figura 3.9, donde se utilizan electrodos Etek (De Nora North América, Inc.) y una membrana Nafion 115 [80].

Los principales componentes del electrodo utilizado son:

- Una mezcla de carbón y PTFE que actúa como medio de difusión de gas y provee resistencia mecánica, con un espesor de 0,26 mm y una densidad de 0,49 g/cm³, (Figura 3.10).
- La capa catalítica compuesta por carbón tipo Vulcan XC-72, con una carga de Pt de 0,4 mg/cm² y una carga de Nafion equivalente a 0,7 mg/cm², (Figura 3.11).

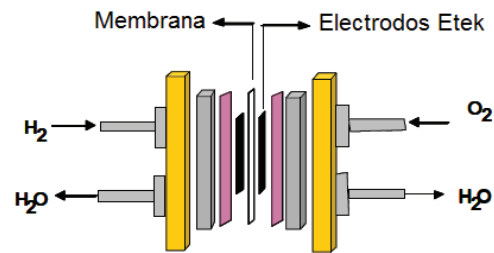


Figura 3.9. Diseño tradicional de electrodos en una celda.

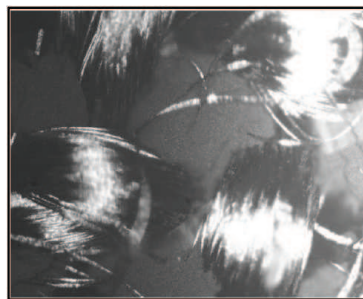


Figura 3.10. Estructura de la GDL de los electrodos Etek.

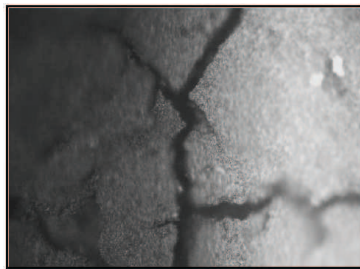


Figura 3.11. Estructura de la capa activa de los electrodos Etek.

En trabajos recientes, se reportaron resultados de una PEMFC con un diseño innovador, el cual se representa en la Figura 3.12. En el mismo se utiliza un medio de difusión de gas rígido RGDM, como se observa en la Figura 3.13, que realiza una función equivalente a la placa bipolar, emplea papel de carbón (papel Toray TGPH-090, Figura 3.14) como capa de difusión de gas y forma un conjunto de membrana revestida con catalizador como EME. A este conjunto se lo denomina CCMA (catalyst coating membrane assembly) (Figura 3.15) [81-83].

En el material del RGDM utilizado se evidencia una marcada porosidad, que le permite una distribución de los gases reactivos hacia el papel de carbón y luego a la capa catalítica CCMA. La porosidad también facilita una reducción de la resistencia al transporte de reactivo, lográndose un impacto positivo en el rendimiento de la PEMFC. La RGDM también funciona como un colector de corriente eléctrica.

El material utilizado para la RGDM es grafito Helwin GH Carbon Co., empleado comúnmente en hornos eléctricos, constituido por una mezcla de carbón en polvo, grafito y resinas conductoras eléctricas.

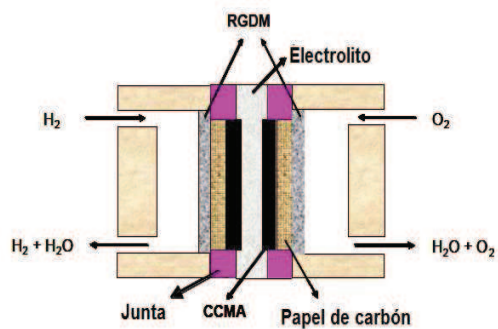


Figura 3.12. Esquema del diseño experimental e innovador de celda.

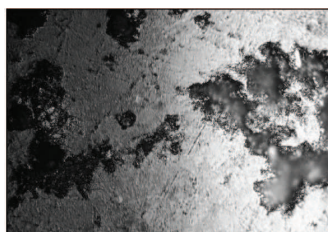


Figura 3.13. Imagen de microscopio óptico de la superficie de la RGDM.

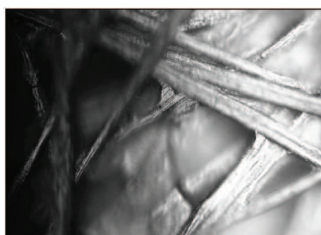


Figura 3.14. Imagen de microscopio óptico de la superficie del papel Toray.

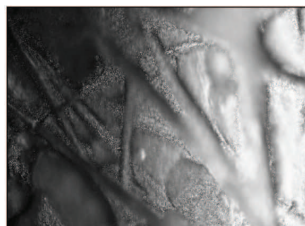


Figura 3.15. Imagen de microscopio óptico de la superficie del CCMA del lado de la placa bipolar.

El papel Toray consiste en capas de fibras de carbón y aglutinante, lográndose una estructura irregular y abierta. Estas condiciones favorecen el transporte de gases reactivos, pero puede limitar el transporte de electrones. La CCMA fue desarrollada por el Department of Chemistry CINVESTAV y preparado con una tinta en cuya composición contiene 2,5 mg de platino (Etek), mezclada con 1 mg de polvo de carbón (Vulcan XC-72, Cabot) y un 5% de Nafion en una solución de etanol. La tinta se aplica por vaporización con aire comprimido sobre la membrana de Nafion, constituyendo el área reactiva. Este procedimiento se realiza a ambos lados de la membrana (ánodo y cátodo), luego la CCMA y el papel grafitado se agregan por termo fusión, una imagen topográfica de este material, después de haber sido utilizado, es la que se observa en la figura 3.15 [82].

Referencias

- [1] Litster S., McLean G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources* 130 61–76 (2004).
- [2] Wang Y., Ken S., Mishler J., Chan Cho S., Cordobes Adroher X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88 981-1007 (2011).

- [3] Gasteiger H., Kocha, S., Sompalli B., Wagner F. *Applied Catalysis B-Environmental* 56(1-2), 935 (2005).
- [4] Kong C., Kim D., Lee H., Shul Y., Lee, T. J. *Power Sources* 108(1-2), 185 191 (2002).
- [5] Shao Y., Liu J., Wang Y., Lin Y. *Journal of Materials Chemistry* 19(1), 46 59 (2009).
- [6] Lee K., Zhang J., Wang, H., Wilkinson, D. *Journal of Applied. Electrochemistry* 36 (5), 507 522 (2006).
- [7] Wang C., Waje M., Wang X., Tang J., Haddon, R., Yan Y. *Nano Letters* 4 (2), 345 348 (2004).
- [8] Debe M., Schmoeckel A., Vernstrom, G., Atanasoski R. *J. Power Souces* 161(2), 1002 1011 (2006).
- [9] Arico A., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J., Van Schalkwijk W. *Nature Materials* 4 (5), 366 377 (2005).
- [10] Yu P., Pemberton M., Plasse P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *J. Power Sources*;144(1):11–20 (2005).
- [11] Reiner A., Hajbolouri F., Dobeli M., Wokaun A., Scherer G. Co-sputtering: a novel platinum–carbon catalyst preparation method. In: 3rd European PEFC forum, Lucerne; poster 109 (2005).

- [12] Ismagilov Z., Kerzhentsey M., Shikina N., Lisitsyn A., Okhlopkova L. Bamakov C. Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials. *Catal Today*;102–103:58–66 (2005)
- [13] Fernandez J., Walsh D., Bard A. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M–Co (M: Pd, Ag, Au). *J Am Chem Soc*;127(1):357–65 (2004).
- [14] González-Huerta R., Chávez-Carvayar J., Solorza-Feria O. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J Power Sources* .;153(1):11–7. (2006).
- [15] Rao C., Trivedi D. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coord Chem Rev*;249(5–6):613–31 (2005).
- [16] Pharkya P., Alfantazi A., Farhat Z. Fabrication using high-energy ball-milling technique and characterization of Pt–Co electrocatalysts for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells. *J Fuel Cell Sci Technol*; 2:171–7 (2005).
- [17] Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Livshits V., Rosenberg Y., Lereah Y., Burstein L., Peled E., Nanometric platinum and platinum-alloy-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. In: 3rd European PEFC forum, Lucerne, Switzerland; (2005).

- [18] Wells P., Wiltshire R., King C., Thompsett D., Crabb E., Russell A. Preparation of Cr/Pt/C catalysts by the controlled surface modification of Pt/C using an organometallic precursor. In: 3rd European PEFC forum, Lucerne, Switzerland; (2005).
- [19] Xie J., Wood D., Wayne D., Zawodzinski T., Atanossov P., Borup R. Durability of PEFC's of high humidity conditions. *J. Electrochem Soc*;152(1):A104–13 (2005).
- [20] Debe M. Advanced cathode catalysts and supports for PEM fuel cells. In: 2010 Hydrogen program annual merit review and peer evaluation meeting. Washington, DC; (2010).
- [21] Vante N., Tributsch H. Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds. *Nature*;323:431–2 (1986).
- [22] He Q., Chen W., Chen S., Laufek F., Mukerjee S., Carbon Supported PdM (M=Au and Sn) nanocatalyst for Electro-oxidation of Ethanol in High pH Media. *J Power Sources*, 187, 289 (2009).
- [23] Guinel M., Banakdarpour A., Wang B., Babu P., Ernst F., Ramaswamy N., Mukerjee S., Wieckowski A., Carbon Supported Selenium Modified Ruthenium-Molybdenum Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media, *ChemSusChem*. 2, 658 (2009).
- [24] Fernandez J., Manthiram A., Bard A. Pd–Ti and Pd–Co–Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *J. Am. Chem. Soc.* 127(38):13100–1 (2005).

- [25] Bashyam R., Zelenay P. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature*; 443(7107):63–6 (2006).
- [26] Bezerra C., Zhang L., Lee K. A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochim Acta* ;53(15):4937–51 (2008).
- [27] Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources*; 152:1–15 (2005).
- [28] Zelenay P. Advanced cathode catalysts. In: 2010 Hydrogen program annual merit review and peer evaluation meeting, Washington, DC, (2010).
- [29] Mukherjee P., Wang C. Direct numerical simulation modeling of bilayer cathode catalysts layers in polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. soc.*; 154 (11): B1121-31, (2007).
- [30] Kim S., Pitsch H. Reconstruction and effective transport properties of the catalyst layer in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*; 156 (6): B673-81, (2009).
- [31] Chen J., Wang Y., Mukherjee P. One dimensional analysis of subzero start-up for polymer electrolyte fuel cells. *ECS Trans.*; 16 (2): 273-84, (2008).
- [32] Borup R., Davey J., Garzon F., Wood D., Inbody M. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *J. Power Sources*; 163 (1): 76-81, (2006).

- [33] Yasuda K., Taniguchi A., Akita T., Loro T., Siroma Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 8: 746-52, (2006).
- [34] Kim L., Chung C., Sung Y., Chung J. Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions. *J. Power Sources*; 183 (2): 524-32, (2008).
- [35] Yasuda K., Taniguchi A., Akita T., Loro T., Siroma Z. Characteristics of a platinum black catalyst layer with regard to platinum dissolution phenomena in a membrane electrode assembly. *J. Electrochem. Soc.*; 153 (8): A1599-603, (2006).
- [36] Wang X., Kumar R., Myers D. Effect of voltage on platinum dissolution. *Electrochem. Solid-State Lett.*; 9 (5): A225-7, (2006).
- [37] Akita T., Taniguchi A., Maekawa I. Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton exchange membrane of a membrane-electrode-assembly. *J. Power Sources*; 159 (1): 461-7, (2006).
- [38] Chen K., Hickner M., Siegel N., Noble D., Pasaogullari U., Wang C. Final report on LDRD project: elucidating performance of proton-exchange-membrane fuel cells via computational modeling with experimental discovery and validation, in SAND2006-6964, Sandia Technical Report; (2006).

- [39] Maillard F., Dubou L., Durst J., Chatenet M., Andre J., Rossinot E., Durability of Pt₃Co/C nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell: Direct evidence of bulk Co segregation to the surface. *Electrochemistry Communications* vol. 12, p. 1161-1164. (2010).
- [40] Dubau L., Maillard F., Chatenet M., Andre J., Rossinot E., Nanoescale compositional change and modification of the surface reactivity of Pt₃Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. *Electrochimica Acta* vol. 56, p 776-783. (2010).
- [41] Garzon F., Rockward T., Urdampilleta I. The impact of hydrogen fuel contaminates on long-term PMFC performance. *ECS Trans.*; 3 (1): 695-703, (2006).
- [42] Siegel N. Development and validation of a computational model for a proton exchange membrane fuel cell. In: Ph.D. dissertation. Virginia Polytechnic Institute and state University: Blacksburg VA, (2003).
- [43] Siegel N., Ellis M., Nelson D., Spakowsky M. Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry. *J. Power Sources*; 115(1):81-9, (2003).
- [44] Harvey D. Three-dimensional CFD model for PEFC cathodes: application to serpentine flow fields, in fuel cell research centre. Kingston (Ontario): Queen's University, (2006).
- [45] Harvey D., Pharoah J., Karan K. A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer. *J. Power Sources*; 179 (1): 209-19, (2008).

- [46] Marr C., Li X. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*; 77 (1): 17-27, (1999).
- [47] Schwarz D., Djilali N. 3D modeling of catalyst layers in PEM fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*; 154 (11): B1167-78, (2007).
- [48] Shah A., Kim G., Sui P., Harvey D. Transient non-isothermal model of a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*; 163 (2): 793-806, (2007).
- [49] Iwase M., Kawatsu S. Optimized CO tolerant electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells. In: *Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, Vol. 1, 195, pp. 12-18, (1993).
- [50] Blomen L., Mugerwa M. *Fuel Cell Systems*. Plenum Press, New York, (1993).
- [51] Bellows R., Marucchi-Soos E., Reynolds R. Proposed Mechanism of CO mitigation in PEMFC, using dilute H₂O₂ in the anode humidifier. In: *Proceedings of the Second International Symposium on the Proton Conducting Membrane Fuel Cells*, Vol. 2, pp 121-126, (1998).
- [52] Litster, S., McLean G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources* 130(1-2), 61-76 (2004).
- [53] Dicks, A. The Role of Carbon in Fuel Cells. *J. Power Sources* 156(2), 128-141 (2006).
- [54] Ralph T., Hards G., Keating J., Campbell S., Wilkinson D., Davis M. Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*; 144 (11): 3845-57, (1997).

- [55] Wang Y., Wang C., Chen K. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* 52(12):3965–75. (2007).
- [56] Benziger J., Blackwell D., Brennan T., Itescu J. Water flow in the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *J. Membrane Sci.* 261(1–2):98–106 (2005).
- [57] Sinha P., Wang C. Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell. *Chem. Eng. Sci.*;63(4):1081–91 (2008).
- [58] Weber A., Newman J. Effects of microporous layers in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*;152 (4): A677-88, (2005).
- [59] Pasaogullari U., Wang C., Chen K. Two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells with bilayer cathode gas diffusion media. *J. Electrochem. Soc.*; 152 (8): A1574-82, (2005).
- [60] Wang Y, Chen K. In: Proceedings of the 8th International fuel cell science, engineering & technology conference, Brooklyn, NY, (2010).
- [61] Ji Y., Luo G., Wang C.. Computer simulation of liquid water transport at pore level in MPL and GDL and their interface. In: ASME eighth international fuel cell science, engineering & technology conference, Brooklyn, NY, (2010).
- [62] Wood D., Borup I. Estimation of mass-transport overpotentials during long-term PEMFC operation. *J. Electrochem. Soc.*; 157 (8): B1251-62, (2010).
- [63] Giorgi L., Antolini E., Pozio A., Passalacqua E.. Influence of the PTFE content in the

- diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* ;43:3675–80 (1998).
- [64] Jordan L., Shukla A., Behrsing T., Avery N., Muddle B., Forsyth M.. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure. *J. Appl. Electrochem.*;30:641–6 (2000).
- [65] Jordan L., Shukla A., Behrsing T., Avery N., Muddle B., Forsyth M.. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *J. Power Sources*;86:250–4. (2000).
- [66] Song J., Cha S., Lee W. Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method. *J. Power Sources*;94:78–84 (2001).
- [67] Qi Z., Kaufman A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *J. Power Sources*;109:38–46 (2002).
- [68] Antolini E., Passos R., Ticianelli E. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* 109:477–82 (2002).
- [69] Park G., Sohn Y., Yang T., Yoon Y., Lee W., Kim C.. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *J. Power Sources*;131:182–7 (2004).
- [70] Chen J., Matsuura T., Hori M. Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. *J. Power Sources*;131:155–61 (2004).

- [71] Guo D., Li H. High and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles. *J. Electroanal. Chem.* 573 197 (2004)
- [72] Wang X., Li W., Chen Z., Waje M., Yan Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange fuel cell. *J. Power Source* 158 154 (2006).
- [73] Wang C. H., Du H. Y., Tsai Y. T., Chen C. P., Huang C. J., Chen L. C., Chen K. H., Shih H. High performance of low electrocatalysts loading on CNT directly grown on carbon cloth for DMFC. *J. Power Source* 171 55 (2007).
- [74] Wienecke M., Bunescu M. C., Pietrzak M., Deistung K., Fedtke P. PTFE membrane electrodes with increased sensitivity for gas sensor applications. *Synth. Met.* 138 165 (2003).
- [75] Fleckner K., Zheng F., Buenviaje C., Huang Y., Pedersen J., Lim D., Fuji H., Hergesheimer J., Treiber M. United States Patent, US 6,589,682 B1 (2003).
- [76] Lau K., Bico J., Teo K., Chhowalla M., Amaratunga G., Milne W., McKinley G., Gleason K. Superhydrophobic carbon nanotube forests. *Nano Lett.* 3 (12) 1701 (2003).
- [77] Frackowiak E., Lota G., Cacciaguerra T., Be' guin F. Electrochemical storage of hydrogen in activated carbons Fuel Processing Technology. *Electrochem. Commun.* 8 129 (2005).
- [78] Li W., Liang C., Zhou W., Han H., Wei Z., Sun G., Xin Q. *Carbon* 40 787 (2002).
- [79] Lebert M., Kaempgen M., Soehn M., Wirth T., Roth S., Nicoloso N. Fuel cell electrodes using carbon nanostructures. *Catalysis Today* 143 64–68 (2009).

- [80] Bautista-Rodríguez C., Rosas-Paleta A., Rodríguez-Castellanos A., Antonio Rivera-Márquez J., Solorza-Feria O., Guevara-García J., Castillo-Velázquez I. *Int. J. of Electrochemical Science*, 2 820 (2007).
- [81] Bautista-Rodríguez C., Rosas-Paleta A., Rivera-Márquez J., Roberto García de la Vega J. *Int. J. of Electrochemical Science* 4 1754 (2009).
- [82] Suárez Alcántara K., Solorza Feria O.. *Journal of Power Sources* 192 165 (2009).
- [83] Bautista-Rodríguez C., Rosas-Paleta A., Rivera-Márquez J., Roberto García de la Vega J. *Int. J. of Electrochemical Science* 5 414 (2010)

Capítulo 4

El combustible de la PEMFC

4.1 Suministro y demanda mundial de energía

A principios del siglo XX el petróleo se propuso como fuente de energía alternativa para reemplazar al carbón en los países industrializados. El gran cambio fue protagonizado por los vehículos a motor de combustión, los cuales aun hoy, demandan alrededor de un tercio del consumo anual total. La variación al régimen energético basado en los combustibles fósiles resultó en la historia mundial, el cambio más rápido y radical en el uso de la energía.

Hasta mediados del siglo XIX, la madera resultaba ser la fuente de energía dominante. No obstante su utilidad como recurso energético, como lo es ahora el petróleo, también se usaba para la fabricación de toda clase de elementos. Resultaba de esta forma un recurso muy versátil, y su agotamiento colocaba a la sociedad en una situación similar a la que se presenta hoy con la falta del petróleo.

La escasez de la madera y las tremendas exigencias energéticas que imponía la revolución industrial favorecieron para que el carbón fuera ocupando el lugar de la madera como fuente de energía.

A medida que las sociedades van pasando a recursos energéticos menos accesibles, las infraestructuras tecnológicas se hacen más complejas, jerarquizadas y centralizadas. Cada vez se invierte más para obtener energía, lo cual conduce a una insostenibilidad del régimen energético.

A lo largo del siglo XX, han surgido una serie de fuentes alternativas de energía que buscan paliar la excesiva dependencia de los combustibles fósiles y conseguir un acceso sostenible a fuentes de energía.

En la actualidad los combustibles fósiles cubren más del 85% de las necesidades energéticas del mundo, 40% petróleo, el 22% carbón y el 23% gas natural. La energía nuclear e hidroeléctrica, representan cada una el 7% del total. Mientras que la energía solar, eólica, y la biomasa conforman el 1% de todo el aporte energético [1].

Según un informe IEO 2007 (IEO, International Environment Outlook), los combustibles fósiles seguirán siendo los más utilizados en todo el mundo, básicamente por su importancia en el transporte y en el sector industrial. Para el resto, energía nuclear y energías renovables, también se espera un crecimiento, aunque mucho más suave.

Se estima que el consumo de energía en el mundo se incremente en un 57% , teniendo en cuenta las proyecciones entre los años 2004 y 2030, a pesar de que se espera que el precio del petróleo y el gas natural siga en aumento (Figura 4.1) [2,3].

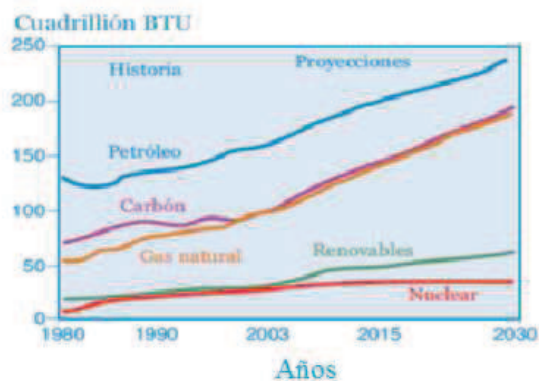


Figura 4.1. Uso de la comercialización de la energía primaria mundial de combustible, historia y proyecciones 1980-2030.

Con los cambios en la utilización de combustibles a través del tiempo, se presenta como una alternativa el hidrógeno, cuyo uso como componente en los combustibles se ha incrementado, tal cual lo refleja la Figura 4.2. Así se puede suponer que uno de los combustibles del futuro será el hidrógeno [4].

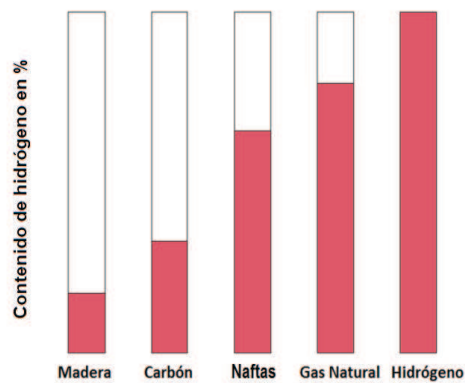


Figura 4.2. Evolución en la utilización de combustibles a través del tiempo y proporción de contenido de hidrógeno.

4.2 La economía del hidrógeno

El hidrógeno no es una fuente primaria de energía como el carbón y el gas, sino que es un portador de energía. Inicialmente en la producción de hidrógeno, se utilizan los recursos energéticos existentes, basados en diferentes fuentes convencionales de energía primaria, de esta forma las energías renovables, se convertirán en el futuro en la fuente más importante para la producción de hidrógeno. La dificultad inherente a la imposibilidad de elegir el “cuando generar”, ya que intervienen determinadas energías limpias como la eólica o la solar, puede verse en gran medida compensada mediante la práctica de almacenar hidrógeno en momentos de poca demanda, para utilizar ese hidrógeno en momentos de gran demanda.

Otra opción es que cada usuario genere su propia energía, aprovechando las energías renovables y posteriormente genere hidrógeno, que luego podría servir de combustibles para múltiples usos domésticos o de transporte.

Aunque hoy se produce hidrógeno principalmente a partir de combustibles fósiles, en el futuro se podrá considerar al hidrógeno como un vector de energía que permita que la energía generada solar y eólica pueda introducirse en el mercado de los combustibles para el transporte de carretera además de las aplicaciones aeroespaciales.

También, se podría utilizar el hidrógeno para los recortes de horas pico o para el almacenamiento estacional de energía en el mercado de la electricidad.

La producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, y su uso como combustible podría reducir la dependencia del petróleo, disminuir las emisiones de CO₂ y los contaminantes que generan los motores de combustión interna que funcionan con hidrocarburos.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que la implantación de una economía del hidrógeno, deberá tratar los siguientes temas claves [1]:

- Una densidad limitada de la energía volumétrica del hidrógeno.
- La implantación de una nueva infraestructura del combustible.
- Una eficiencia limitada en el uso del hidrógeno como forma de almacenar energía.

4.3 Propiedades del hidrógeno

El hidrógeno es un elemento químico con importantes propiedades. La realización de instalaciones para su uso fiable y seguro, requiere del conocimiento de sus propiedades físicas y de su comportamiento frente a los riesgos intrínsecos que posee toda instalación de combustibles.

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, ocupa el 75% en masa y más del 90% en número de átomos de la materia conocida. Además en nuestro sistema solar es el primer elemento constituyente del sol y los principales planetas gaseosos.

Dada su baja densidad ($89,9 \text{ g/m}^3$), aproximadamente 14 veces menor que la densidad del aire, el hidrógeno escapa de la atmósfera terrestre haciendo que sea un elemento muy poco común en ella (solo unas cuantas ppm), su contenido aumenta a mayor altitud. No obstante, químicamente combinado es el tercer elemento más abundante en la Tierra.

Es el mejor sistema de almacenamiento de energía. A temperatura ambiente, el hidrógeno es un gas combustible incoloro e inodoro, tiene un punto de ebullición extremadamente bajo, $20,3\text{K}$, que dificulta su proceso de licuación.

En estado líquido, forma un líquido incoloro y no corrosivo con una densidad de 70.000 g/m^3 , capaz de condensar o congelar al resto de los gases excepto al helio. Su coeficiente de expansión cuando se transforma del estado líquido al estado gaseoso, es 23,4 veces mayor que el del agua, este dato debe tenerse en cuenta a la hora de diseñar sistemas de depósitos que lo contengan en estado líquido. Cuando se evapora un litro de hidrógeno forma aproximadamente 845 litros de hidrógeno gaseoso.

Si el paso de líquido a gas se produce a volumen constante, el hidrógeno líquido genera una presión de 172 MPa. Su temperatura crítica es 33 K y por encima de la misma, solo se encuentra en fase gaseosa.

A 14 K, forma una fase sólida con una densidad de 76.300 g/m^3 . Por ello, en ocasiones se utiliza una mezcla semisólida formada por hidrógeno sólido y líquido para aumentar la densidad de almacenamiento del hidrógeno combustible.

En estado puro es una molécula comparativamente estable (con una energía de disociación: 432 kJ/mol), no se descompone cuando se comprime o se calienta. Con oxidantes como el oxígeno o el cloro, puede formar mezclas explosivas en una amplia gama de composiciones.

Por encima de una temperatura de 560 °C, las mezclas de hidrógeno con aire se inflaman. A temperaturas inferiores, la inflamación puede provocarse fácilmente con chispas o materiales catalíticos como los metales nobles o algunos óxidos metálicos.

Los principales datos fisicoquímicos del hidrógeno son:

Densidad (273,15 K, 1013 mbar)	89,9 g/m ³
Punto de ebullición (1 bar)	-252,8 °C (20,3 K)
Calor de evaporación	445,4 kJ/kg
Punto de fusión	-259,1 °C (14 K)
Entalpía de fusión	58,5 kJ/kg
Punto crítico	-240 °C (33 K)
Poder calorífico inferior	33,33 kWh/kg
Poder calorífico superior	39,41 kWh/kg
Densidad de energía	3 kWh/m ³
Temperatura de ignición	560 °C
Energía de ignición mínima	0,017 mJ
Límites de ignición	4 a 75 Vol% en aire 4,9 a 94 Vol% en oxígeno
Presión de explosión, deflagración	7,3 bar en aire 8,0 bar en oxígeno
Límites de detonación	18-59 Vol% en aire
Velocidad de llama	Máx. 346 cm/seg
Coefficiente de difusión	0,061 cm ² /seg en aire NTP
Tamaño molecular	1,8 Amstrong

El uso de hidrógeno como combustible, presenta algunos inconvenientes en cuanto a los materiales utilizados para su manipulación. Su elevado coeficiente de difusión, así como su elevada afinidad química con los metales, puede provocar la denominada fragilidad por hidrógeno, por lo que este fenómeno, se debe tener en cuenta en la selección de materiales apropiados para la construcción de los sistemas auxiliares.

El hidrógeno reacciona con el oxígeno para formar agua y esta reacción es extraordinariamente lenta a temperatura ambiente, pero si la acelera un catalizador, como el platino, o una chispa, aumenta significativamente. El hidrógeno reacciona a temperaturas elevadas con algunos metales y produce hidruros [1].

4.4 Producción de hidrógeno

El hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino que debe obtenerse y eventualmente distribuirse como un producto manufacturado.

En estado elemental es generado de forma natural, en condiciones anaeróbicas por medio de bacterias o algas, pero la producción biológica es muy baja. Para ser utilizado en procesos técnicos se lo produce habitualmente a partir del reformado de combustibles fósiles o de la disociación electrolítica del agua. Actualmente, las principales fuentes para su producción son los combustibles fósiles como el gas natural o el crudo pesado. La electrólisis, la gasificación de biomasa y la disociación térmica del agua son otras opciones para conseguir hidrógeno renovable.

Producción desde fuentes renovables:

El hidrógeno se puede producir sin emitir CO₂ al ambiente, mediante un sistema de energía renovable. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.3, en donde a partir de un panel solar, una turbina de viento o un generador hidráulico, se genera energía eléctrica, la cual alimenta a un electrolizador. El electrolizador separa el hidrógeno y el oxígeno del agua, luego el hidrógeno se almacena para ser

utilizado en una celda de combustible y el oxígeno se entrega a la atmósfera, de este modo cuando hay sol, viento o circulación de agua, el electrolizador produce hidrógeno para almacenar.

El sistema que produce hidrógeno a partir de energías renovables es un sistema cerrado que contiene una celda de combustible. El agua es convertida en gases por el electrolizador y los gases se convierten nuevamente en agua [4].

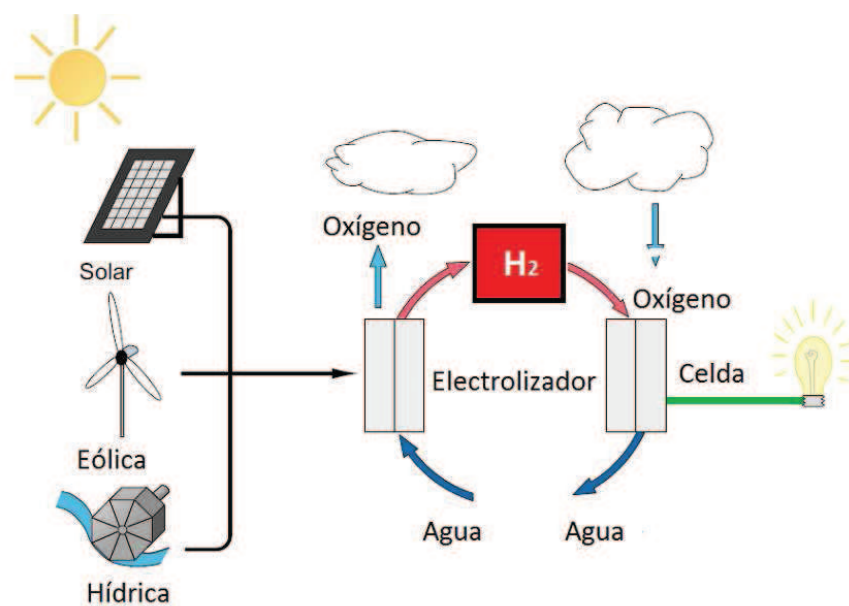


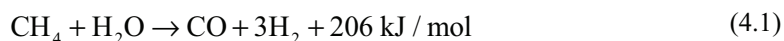
Figura 4.3. Producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

Producción desde fuentes no renovables:

Hoy en día se presenta como el principal origen de la producción de hidrógeno en todo el mundo. Las mayores fuentes para su obtención son el gas natural, seguido por el petróleo, y en menor medida la gasificación del carbón.

Pero el proceso más eficiente es la obtención a partir de gas natural, ya que la mayor relación atómica H/C en el metano con respecto a otros combustibles, hacen del gas natural la materia prima no renovable por excelencia para su obtención.

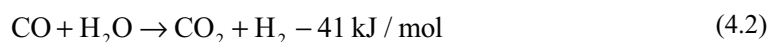
La metodología más extendida para de producción de hidrógeno es el reformado con vapor de agua, según la reacción:



Esta reacción es endotérmica y está favorecida por la baja presión. El gas natural reacciona con el vapor de agua en catalizadores de níquel, en un reformador primario a temperaturas próximas a los 1.200 K y una presión total de 20 a 30 bar.

Aunque la estequiometría de la reacción solamente requiere de un mol de agua por mol de metano, se incorpora agua en exceso para reducir la formación de carbón. La conversión de metano a la salida del reformador está en el orden del 90-92% y la composición de la mezcla se acerca a la que predice el equilibrio termodinámico.

A la salida del reformador primario se coloca un segundo reformador autotérmico en donde el 8-10% de metano no convertido, reacciona con oxígeno en la parte superior del tubo. El CO que está presente en la corriente de salida reacciona con el exceso de agua y produce H₂ adicional en una nueva reacción química denominada reacción de desplazamiento del agua (WSR), para esto se necesitan nuevas etapas de reformado. La reacción del CO y el agua es la siguiente:



Se trata de una reacción exotérmica. En Figura 4.4 se representa el proceso completo presentado en forma esquemática.

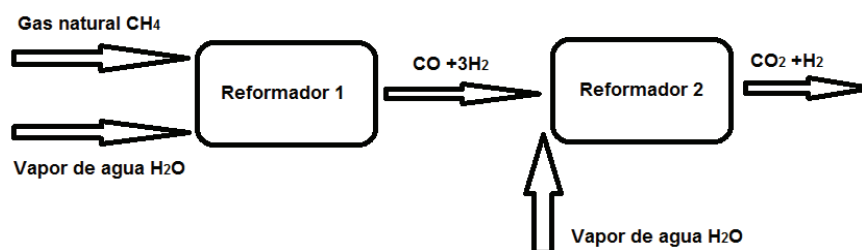


Figura 4.4. Proceso de reformado de gas natural para producir hidrógeno.

Luego se debe reducir la cantidad de CO₂, para limitar a un máximo las emisiones de dicho gas a la atmósfera, para este fin, un método muy utilizado es hacerlo reaccionar con una disolución de carbonato potásico en presencia de agua obteniéndose carbonato ácido de potasio. La reacción se expresa como:



El esquema del proceso completo se representa en la Figura 4.5. El hidrógeno se purifica luego en unidades PSA (Pressure Swing Adsorption), en las que se alcanza una pureza típica de 99,99 vol%.

El reformado de metano por medio de vapor de agua es el método más utilizado para obtener hidrógeno, existen diversas variantes del procedimiento, una de ellas es generar metanol en lugar de hidrógeno directamente, con una serie de ventajas que lo hacen atractivo para la obtención de hidrógeno, como ser:

- Elevada relación H/C (alta densidad energética)
- Químicamente estable y puro
- No posee enlaces covalentes C-C
- Fuerte enlace CO

- Amplia disponibilidad
- Fácilmente biodegradable
- Puede ser convertido a H_2 en las estaciones de servicio (con captura de CO_2)
- Presenta buenas propiedades como elemento “contenedor” de energía. Mucho más fácil y estable de transportar y almacenar que el hidrógeno y fácilmente convertible en este gas bajo demanda [1].

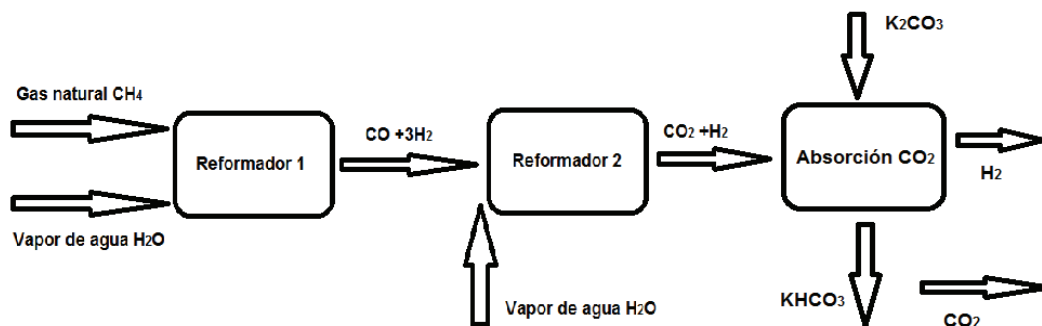


Figura 4.5. Esquema completo del reformado de gas natural para la producción de H_2

Producción mediante electrólisis:

El electrolizador utiliza electricidad para separar el agua en hidrógeno y oxígeno, desarrolla por lo tanto el proceso inverso de una celda de combustible.

Toda la teoría básica y las reacciones que se producen en los electrodos es la misma que en las celdas, con la diferencia del camino por el cual se realizan. Al igual que en las celdas existen distintos tipos de electrolitos, sin embargo en la práctica los únicos que se utilizan son los líquidos alcalinos y las membranas intercambiadoras de protones. En las primeras celdas se utilizaba como electrolito el hidróxido de potasio, en la actualidad se utilizan las membranas intercambiadoras de protones. El diseño básico de un electrolizador de membrana se muestra en la Figura 4.6.

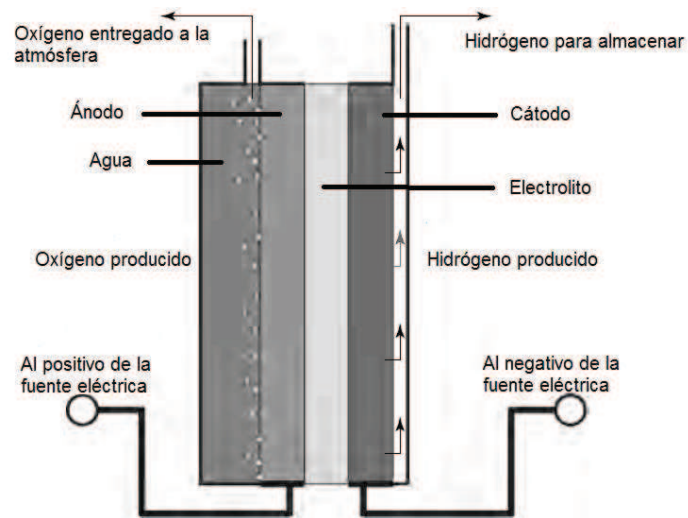
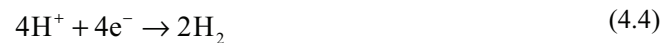


Figura 4.6. Diagrama básico de un electrolizador de membrana PEM.

En el cátodo se produce hidrógeno con los electrones que abastece la fuente externa y los protones que se extraen del electrolito, según la reacción:



En el ánodo, el agua se oxida y se produce oxígeno según la reacción:



El hidrógeno producido tendrá una pureza muy alta, además se puede regular se elaboración de acuerdo a la demanda y no necesita ser almacenado, por lo tanto es más seguro. Este procedimiento resulta más sencillo y seguro para el abastecimiento de electricidad en lugar de realizarlo desde un cilindro con gas a alta presión.

El cálculo de la eficiencia del electrolizador es similar al utilizado para las celdas de combustible.

Generalmente los electrolizadores funcionan con un voltaje por elemento que oscila entre 1,6 V y 2 V, con una eficiencia en los electrolizadores comerciales de alrededor del 60 a 70 %, cuando se incluye la energía necesaria para comprimir el gas producido [5].

4.5 Producción mundial de hidrógeno

Las cifras publicadas en 2008, muestran que la producción mundial de hidrógeno alcanzó los 13 billones de pies cúbicos estándar (13.000.000.000.000 SCF - standard cubic feet); entre las principales compañías productoras de hidrógeno se puede mencionar a Air Liquide, Praxair, Linde, Air Product, Shell, Chevron y BP [6].

Aproximadamente la mitad de esta producción industrial se utiliza para obtener amoníaco, que se utilizará para la elaboración de fertilizantes, el resto se emplea casi en su totalidad, en el refinado del petróleo. Los países mayores productores de hidrógeno son Estados Unidos, Corea del Sur y España.

En la actualidad el 50 % se obtiene del gas natural, el 30 % del petróleo, y el 18% del carbón, es lo que se ha dado en llamar el “hidrógeno negro”. La electrólisis del agua representa un 5%, y al hidrógeno obtenido con este proceso se lo denomina “hidrógeno azul”. Por último el obtenido a partir de la biomasa recibe el nombre de “hidrógeno verde”. La Figura 5.7, muestra una planta de producción de hidrógeno.

4.6 Almacenamiento de hidrógeno

El hidrógeno tiene una energía específica alta, 33,33 kWh/kg, pero una densidad de energía muy limitada, de 3 kWh/m³. Por ello, puede considerarse un combustible ligero pero voluminoso,

por lo cual su almacenamiento y transporte eficientes son cuestiones claves para su utilización como combustible.



Figura 4.7. Planta de producción de hidrógeno.

Cuando se almacena hidrógeno se pretende que ocupe el menor volumen posible, por ejemplo alcanzando la mayor densidad volumétrica pero con la utilización del menor material extra posible. Así el almacenamiento de hidrógeno, implica reducir un gran volumen. A temperatura y presión ambiente, 1 kg de gas tiene un volumen de 11 m³. Para aumentar la densidad del hidrógeno se debe trabajar comprimiendo el gas, bajando la temperatura por debajo de la temperatura crítica, o reduciendo la repulsión atómica mediante la interacción con otros materiales.

En el proceso de almacenamiento de hidrógeno, se debe tener en cuenta el mecanismo de reversibilidad en el que participan distintos materiales. La reversibilidad excluye a todos los materiales con uniones covalentes C-H, porque el hidrógeno se libera cuando ellos se calientan por encima de los 800 °C, o si se oxida el carbón. Básicamente se conocen seis métodos de almacenamiento de hidrógeno con una alta densidad volumétrica y densidad gravimétrica, que se listan en la Tabla 4.1 [7].

Tabla 4.1.- Procesos básicos de almacenamiento de hidrógeno y los fenómenos que se producen.

Método de almacenamiento	ρ_m (%masa)	ρ_v (kg H ₂ m ⁻³)	T (°C)	p (bar)	Fenómenos y observaciones
Cilindros de gas a alta presión	13	<40	RT	800	
Hidrógeno líquido en tanques criogénicos	Según tamaño	70,8	-252	1	Hidrógeno líquido (H ₂ molecular) con pérdida continua de poco % de hidrógeno por día a RT
Hidrógeno adsorbido	≈2	20	-80	100	Fisisorción (H ₂ molecular) sobre materiales, p.e. carbón con gran área superficial específica, completamente reversible.
Absorción sobre sitios intersticiales en un metal	≈2	150	RT	1	Intercalación de hidrógeno (H atómico) en metales, los hidruros metálicos que trabajan a RT son completamente reversibles.
Compuestos complejos	<18	150	>100	1	Compuestos complejos ([AlH ₄] ⁻ o [BH ₄] ⁻), desorción a temperaturas elevadas, adsorción a altas presiones.
Metales y complejos juntos con agua	<40	>150	RT	1	Oxidación química de metales con agua y liberación de hidrógeno, no son directamente reversibles.

Donde:

ρ_m : densidades gravimétricas,

ρ_v : densidades volumétricas,

T: temperatura de trabajo,

P: presión.

RT representa la temperatura ambiente (25°C).

Cilindros de gas a alta presión:

El almacenamiento de hidrógeno en cilindros de gas a alta presión es el sistema más común, el cual funciona a una presión máxima de 20 MPa. Los cilindros de almacenaje están formados por dos hemisferios que deben poseer un espesor de la pared adecuado que se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dw}{do} = \frac{\Delta p}{2\sigma_v + \Delta p} \quad (4.6)$$

Donde:

dw: espesor de la pared,

do: diámetro exterior del cilindro,

Δp : sobrepresión

σ_v : resistencia a la tracción del material.

En la actualidad se desarrollan nuevos materiales para la fabricación de cilindros, con capacidad de soportar presiones de 80 MPa, de manera tal que el hidrógeno puede alcanzar una densidad volumétrica de 36 kg/m³, esto es aproximadamente la mitad de la densidad en su forma líquida y en el punto de ebullición normal.

El material ideal para los cilindros debe tener una resistencia a la tracción elevada, una baja densidad y no debe reaccionar con el hidrógeno o permitir que este difunda en él. Los materiales más usados son: aceros inoxidable austeníticos como AISI 316 y 304 y AISI 316L y 304L a temperaturas mayores a 300 °C (para evitar la segregación de carbono en los límites de grano), cobre o las aleaciones de aluminio, esta últimas son inmunes a los efectos del hidrógeno a temperatura ambiente.

La Figura 4.8 muestra la densidad volumétrica del hidrógeno contenido en un cilindro y la relación entre el espesor de la pared y el diámetro exterior para distintas presiones, de un acero inoxidable con una resistencia a la tracción de 460 MPa.

La densidad volumétrica se incrementa con la presión y llega a un máximo por encima de los 1.000 bar, dependiendo de la resistencia a la tracción del material. Sin embargo la densidad gravimétrica decrece con el incremento de la presión, y su valor máximo se encuentra a una sobre presión igual a cero. Por lo tanto, el incremento en la densidad volumétrica de almacenaje producirá una disminución de la densidad gravimétrica en los sistemas de gas a presión.

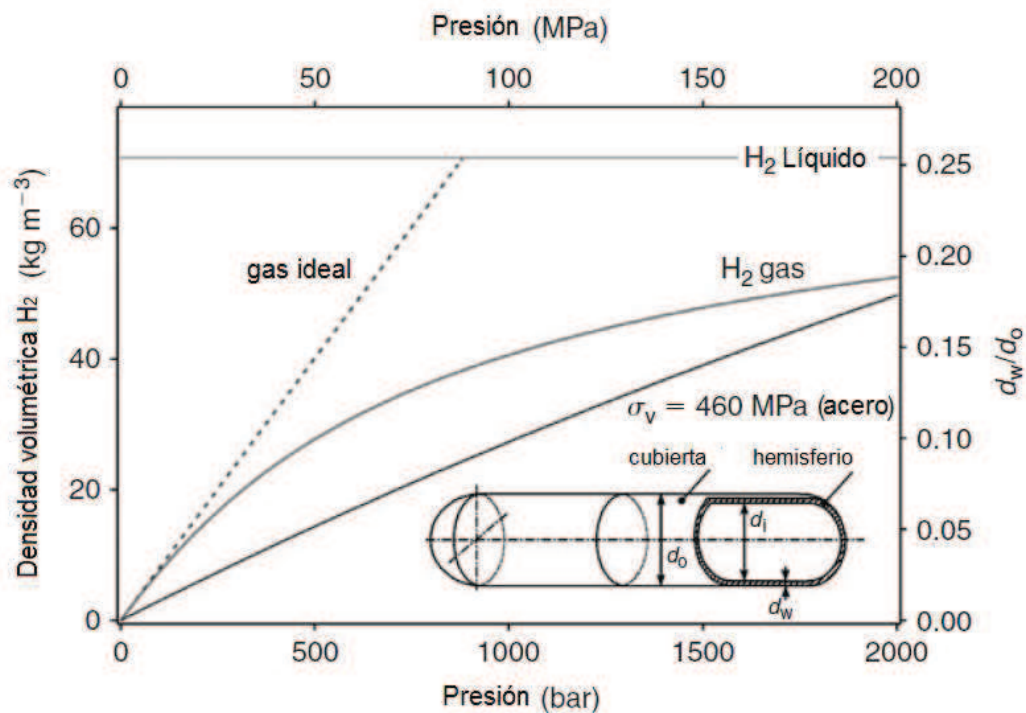


Figura 4.8. Densidad volumétrica de gas hidrógeno en función de la presión, incluyendo el gas ideal y el hidrógeno líquido. La relación entre el espesor de la pared del cilindro y su diámetro exterior para el acero con una resistencia a la tracción de 460 MPa.

En la actualidad preocupa la utilización de cilindros sometidos a alta presión, principalmente cuando están ubicados en zonas densamente pobladas, ya que no presentan mucha seguridad. Está previsto que, en el futuro, los recipientes presurizados contengan tres capas: una capa interior de polímero envuelta con un compuesto de fibra de carbón (la cual soporta la tensión) y una capa exterior de un material capaz de soportar los posibles daños mecánicos y de corrosión. La industria se ha fijado el objetivo de un cilindro de 110 kg, 70 MPa, con una densidad gravimétrica de almacenaje de 6% en masa y una densidad volumétrica de almacenaje de 30 kg/m³.

El hidrógeno se puede comprimir utilizando compresores mecánicos estándar. La variación de energía teórica para una compresión isotérmica de hidrógeno está dada por la ecuación:

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (4.7)$$

Donde:

R: constante de los gases,

T: temperatura absoluta,

p y p₀: presión final y presión inicial respectivamente.

A presiones cuyos valores varían de 0,1 a 100 MPa al utilizar esta ecuación, se comete un error menor al 6%. Por lo tanto la compresión isotérmica de hidrógeno desde 0,1 a 80 MPa, consume 2,21 kWh/kg.

En un proceso real, la energía consumida es bastante más alta porque la compresión no es isotérmica. Se pueden obtener relaciones de compresión mayores de 20:1 con presiones finales mayores a 100 MPa.

Entre los inconvenientes más importantes de este método de almacenamiento se puede mencionar a la baja densidad del hidrógeno y la alta presión del sistema. [8]

Almacenamiento de hidrógeno líquido:

El hidrógeno líquido se almacena en tanques criogénicos a 21,2 K y a presión ambiente. Debido a la baja temperatura crítica (33K), el hidrógeno solo puede almacenarse como líquido en sistemas abiertos, ya que no existe en ese estado a temperaturas mayores a la crítica. La presión en un sistema cerrado de almacenamiento a temperatura ambiente, podría incrementarse hasta aproximadamente 10^4 bar.

El ciclo de licuefacción más simple es el ciclo de Joule-Thompson (ciclo Linde). El gas primero se comprime y luego se enfría en un intercambiador de calor, luego de haber pasado por una válvula mariposa donde se lo somete a una expansión isoentálpica Joule-Thompson, produciendo algo de líquido. El gas frío se separa del líquido y se devuelve al compresor por el intercambiador de calor [9].

Si se usa el nitrógeno gaseoso el ciclo de Joule-Thompson trabaja con una inversión de temperatura por encima de RT. Sin embargo cuando se utiliza el hidrógeno se calienta en una expansión a RT, por lo tanto para que se enfríe en una expansión, su temperatura debe estar por debajo de su temperatura de inversión (202 K). Generalmente el hidrógeno se enfría con nitrógeno líquido (78 K), antes que ocurra el primer paso de expansión.

La energía teórica para licuar el hidrógeno desde RT es de $W_{th} = 3,23$ kWh/kg, y el trabajo real es de alrededor 15,2 kWh/kg, casi la mitad del poder calorífico inferior de la combustión del hidrógeno [10].

Dado que las pérdidas por evaporación debido a las fugas de calor son proporcionales a la relación superficie-volumen, la evaporación disminuye a medida que el tamaño del tanque aumenta. En recipientes de doble pared, esféricos y aislados al vacío, la evaporación típica es de 0,4 % por día, cuando tienen un volumen de 50 m^3 , de 0,2% para tanques de 100 m^3 , y 0,06% para un tanque de 20000 m^3 .

La gran cantidad de energía necesaria para licuar el hidrógeno y su evaporación continua, limita el almacenamiento de hidrógeno líquido a aquellos casos donde el costo no representa un inconveniente y el gas se consume en tiempos cortos, como por ejemplo las aplicaciones espaciales.

Fisisorción de hidrógeno:

Las denominadas fuerzas de enlace de van der Waals, son el origen de la fisisorción de las moléculas de un gas dentro de la superficie de un sólido. En ese proceso una molécula de un gas interactúa con varios átomos en la superficie de un sólido. La interacción está compuesta por dos términos, un término que se debe a la atracción, el cual decrece en el orden de 10^{-6} con la distancia entre la molécula y la superficie, y un término debido a la repulsión que disminuye en el orden de 10^{-12} , con esa distancia. Por lo tanto, la energía potencial de la molécula presenta un mínimo a una distancia aproximadamente igual a un radio molecular del adsorbato. La energía mínima es del orden de 0,01 a 0,1 eV (1-10 kJ/mol). Para que se observe la fisisorción las temperaturas deben ser menores a 273 K, dado lo débil de la interacción [11].

Una vez que se forma la monocapa de moléculas de adsorbato, las moléculas del gas interactúan con el líquido o sólido de adsorbato. La energía de enlace de la segunda capa de moléculas de adsorbato provocan la vaporización del adsorbato. Por esto, solo se adsorbe una monocapa a una temperatura igual o mayor que el punto de vaporización del adsorbato a una presión determinada. [12].

La cantidad de hidrógeno adsorbido por fisisorción es proporcional a la superficie específica del adsorbente y esto se observa a bajas temperaturas.

Los materiales con una gran superficie específica activada, como el carbón nanoestructurado y los nanotubos de carbón son buenos sustratos para la fisisorción. La figura 4.9, muestra la máxima cantidad de hidrógeno en % masa para la fisisorción de hidrógeno; en la misma con círculos negros se indica la fisisorción en nanotubos de carbón (CNTs) y en muestras de grafito de alta superficie (HSAG), se indica también la línea de ajuste. Se incluyen también,

representadas con cuadrados negros, las mediciones de adsorción de gas hidrógeno a 77 K realizada por Nijkamp y otros. La línea punteada representa la cantidad calculada de hidrógeno en una monocapa en la superficie del sustrato [14].

El máximo valor de masa adsorbida de hidrógeno es del 3 % para un nanotubo de carbón de pared simple (SWNT), con una superficie específica de 1315 m²/g a una temperatura de 77 K [13].

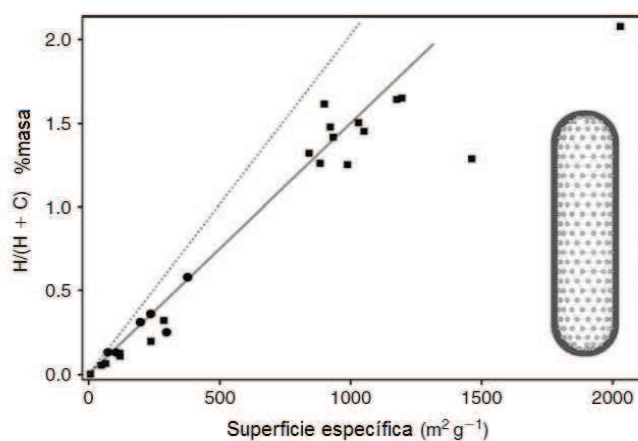


Figura 4.9. Cantidad reversible de hidrógeno adsorbido (medición electroquímica a 298K), versus la superficie específica.

La baja presión de operación, el bajo costo de los materiales involucrados y la sencillez del diseño del sistema de almacenamiento, son las principales ventajas de la fisisorción para el almacenamiento de hidrógeno. Mientras que las desventajas que presenta el método son, la baja densidad volumétrica y gravimétrica del hidrógeno en el carbón y las bajas temperaturas que se necesitan.

Hidruros metálicos:

El hidrógeno reacciona a elevadas y bajas temperaturas con muchos metales de transición y sus aleaciones formando hidruros. Los más reactivos son elementos electropositivos como Sc, Yt,

lantánidos, actínidos, y miembros de los grupos del Ti y Va. Estos hidruros binarios de metales de transición tienen carácter metálico y se los conocen generalmente como “hidruros metálicos”. Son buenos conductores, tienen apariencia metálica o similar al grafito.

Muchos de estos compuestos presentan desviaciones de su estequiometría ideal y pueden existir en sistemas multifásicos. Su estructura reticular es la típica del metal con átomos de hidrógeno ocupando sus huecos intersticiales.

Tienen especial interés los hidruros metálicos formados por los elementos intermetálicos, en el caso de los sistemas ternarios AB_xH_n , ya que la combinación de los elementos permite conseguir materiales con las propiedades que se deseen. El elemento A es comúnmente una tierra rara o un metal alcalino-terreo que tiende a formar un hidruro estable. El elemento B es a menudo un metal de transición que solo forma hidruro inestable [15-17].

Cuando la proporción entre el hidrógeno y el metal es baja ($H/M < 0,1$) el hidrógeno se disuelve exotérmicamente en el metal (fase- α). La estructura del metal se expande proporcionalmente a la concentración de hidrógeno, aproximadamente en 2 a 3 Å por átomo de hidrógeno.

Cuando las concentraciones de hidrógeno son mayores ($H/M > 0,1$), las interacciones H-H se hacen más importantes debido a la expansión del material, y la fase de hidruro (fase- β) se nuclea y crece. La concentración de hidrógeno en la fase hidruro a menudo suele ser igual a $H/M=1$. Cuando coexisten la fase- α y la fase- β , la expansión de la estructura del metal es del 10 al 20%.

Los aspectos termodinámicos de la formación de hidruros, a partir de hidrógeno gaseoso, se describen a partir de isotermas de presión-composición (figura 4.10). Cuando la solución sólida y el hidruro coexisten, se presenta una meseta, cuya longitud determina la cantidad de hidrógeno almacenado. En la fase- β pura, la presión de hidrógeno aumenta abruptamente con la concentración. Las regiones de las dos fases finalizan en un punto crítico T_c , por encima del cual la transición desde la fase- α a la fase- β es continua. La presión de equilibrio p_{eq} , está relacionada con los

cambios de entalpía ΔH y los cambios de entropía ΔS , como una función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Van't Hoff:

$$\ln\left(\frac{p_{\text{eq}}}{p^{\circ_{\text{eq}}}}\right) = \left(\frac{\Delta H}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta S}{R} \quad (4.8)$$

El cambio en la entropía corresponde principalmente al cambio del hidrógeno gaseoso molecular al hidrógeno sólido disuelto, este es aproximadamente la entropía estándar del hidrógeno ($S_0 = 130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), por lo tanto para todos los sistemas de metal-hidrógeno, $\Delta S_f \approx -130 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} \text{ H}_2$. El término de la entalpía caracteriza la estabilidad del enlace metal-hidrógeno. Para llegar al equilibrio de 1 bar y 300 K, ΔH debe poseer un valor de $39,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ H}_2$.

El término de la entropía para los hidruros metálicos conduce así a una evolución del calor $\Delta Q = T \Delta S$ (reacción exotérmica), durante la absorción de hidrógeno. Este mismo calor se debe proporcionar al metal hidruro para desorber el hidrógeno (reacción endotérmica). Si el hidrógeno desorbe por debajo de RT , ese calor puede entregarlo el ambiente. Sin embargo, si la desorción es por encima de RT , será necesario proveer calor mediante una fuente externa, como ser la combustión de hidrógeno. Para un hidruro estable como el MgH_2 , el calor necesario para la desorción de hidrógeno a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 bar es de aproximadamente el 25% del poder calorífico superior del hidrógeno.

La cantidad máxima de hidrógeno en fase hidruro está dada por el número de sitios intersticiales en el compuesto intermetálico. Como regla general puede decirse que todos los elementos con una electronegatividad en el rango de 1,35 a 1,82, no forman hidruros estables [18-20].

Los hidruros metálicos, en su fase de transición, pueden absorber grandes cantidades de hidrógeno a una presión constante. Las características de absorción y desorción de hidrógeno

pueden regularse mediante la sustitución parcial de elementos constitutivos de la red del material base.

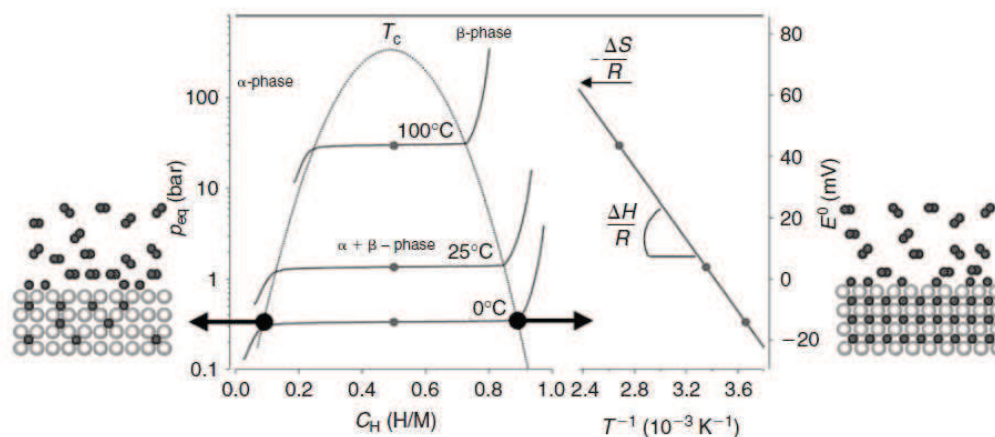


Figura 4.10.- Isotermas de presión-composición para la absorción de hidrógeno en un compuesto intermetálico típico (a la izquierda) y curva de Van't Hoff (a la derecha). La pendiente de la línea es la entalpía de formación dividida por la constante del gas y la intercepción es igual a la entropía de formación dividida por la constante del gas.

Algunos hidruros metálicos absorben y desorben hidrógeno a la temperatura ambiente y a una presión cercana a la presión atmosférica. Varias familias de compuestos intermetálicos que se listan en la tabla 4.2, resultan interesantes para el almacenamiento de hidrógeno. Todos ellos tienen un elemento con una alta afinidad por el hidrógeno, el elemento A, y uno con baja afinidad, el elemento B. Este último es generalmente Ni, dado que es un excelente catalizador para la disociación del hidrógeno.

Una de las características más interesantes de los hidruros metálicos es la alta densidad volumétrica de los átomos de hidrógeno presentes en la red del metal. La mayor relación H/M de los hidruros metálicos es de $H/M = 2$. Se han encontrado relaciones mayores por ejemplo $H/M = 4,5$,

sin embargo todos los hidruros con mayor relación a 2 son compuestos iónicos o covalentes y pertenecen al grupo de hidruros complejos [21].

Tabla 4.2. Familias de compuestos intermetálicos, incluida su composición y estructura. El elemento A con gran afinidad por el hidrógeno, el elemento B baja tiene baja afinidad por el hidrógeno.

Compuesto intermetálico	Composición	Estructura
AB ₅	LaNi ₅	Hexagonal
AB ₂	ZrV ₂ , ZrMn ₂ , TiMn ₂	Hexagonal o cúbica
AB ₃	CeNi ₃ , YFe ₃	Hexagonal
A ₂ B ₇	Y ₂ Ni ₇ , Th ₂ Fe ₇	Hexagonal
A ₆ B ₂₃	Y ₆ Fe ₂₃	Cúbica
AB	TiFe, ZrNi	Cúbica
A ₂ B	Mg ₂ Ni, Ti ₂ Ni	Cúbica

Los hidruros metálicos son un medio efectivo para almacenar grandes cantidades de hidrógeno de forma segura y compacta. Todos los hidruros que trabajan de forma reversible a temperaturas próximas a la ambiente y a la presión atmosférica son de metales de transición, por lo tanto la densidad gravimétrica del hidrógeno está limitada a menos del 3% de masa. El reto para el futuro es estudiar las propiedades de hidruros metálicos de bajo peso.

Hidruros complejos:

Los metales livianos de los grupos 1,2, y 3, por ejemplo el Li, Mg, B y Al, forman una gran variedad de hidruros metálicos complejos. Ellos tienen particular interés por su bajo peso y el alto número de átomos de hidrógeno por átomo de metal.

La diferencia principal entre los hidruros complejos y los hidruros metálicos es la transición a un compuesto iónico o covalente con la absorción de hidrógeno. El hidrógeno se ubica normalmente en los hidruros complejos en las esquinas de un tetraedro con B o Al en el centro. La carga negativa del anión $[\text{BH}_4]^-$ y el anión $[\text{AlH}_4]^-$, se compensa con un catión de Li o Na. Los materiales que resultan de interés para almacenar son los boranos, los tetrahidroboratos $\text{M}(\text{BH}_4)$, y los tetrahidroaluminatos $\text{M}(\text{AlH}_4)$. Se sabe que son estables y solo se descomponen a temperaturas elevadas, a menudo por encima del punto de fusión del complejo.

En 1996, Bogdanovic y Schwickardi, mostraron por primera vez las isotermas de presión-concentración de la adsorción y desorción por NaAlH_4 catalizado a temperaturas de 180 °C y 210 °C. Las isotermas las cuales presentan una meseta casi horizontal, no muestran histéresis. Además el sistema catalizado en forma reversible adsorbe y desorbe hidrógeno hasta un 18 % de masa [22].

4.7 Manejo de gas hidrógeno comprimido

Clasificación de los gases:

Se considera comprimido a un gas contenido en un recipiente cerrado, cuando a una temperatura de 21 °C genera una presión absoluta mayor a 276 kPa, o cuando a 54 °C, la presión absoluta es mayor a 717 kPa.

Los gases pueden clasificarse en [1]:

- a) Gas tóxico: Son los que ejercen efectos adversos sobre la salud, dependiendo esta situación del tipo de gas, la vía de entrada y cantidad generada. (Ejemplo: CO)

- b) Gas asfixiante: gas que tiene nulo o muy bajo efecto tóxico pero que puede causar pérdida de conciencia y muerte al reemplazar el aire, privando al organismo de oxígeno. (Ejemplo: N_2)
- c) Gas corrosivo: Aquel que al entrar en contacto con tejidos vivos, los destruye mediante la acción química. (Ejemplo: Cl_2)
- d) Gas inerte: gas de actividad química nula o muy baja. (Ejemplo: Ar)
- e) Gas oxidante: gas que sostiene y acelera la combustión de otros materiales. (Ejemplo: Cl_2)
- f) Gas inflamable: gas que en condiciones normales de temperatura y presión forma una mezcla inflamable con el aire en una concentración menor o igual al 13%. También, cualquier gas que en las mismas condiciones, tenga un rango de mezclas inflamables con el aire mayor a 12 %, independientemente de su límite inferior de inflamabilidad. La Tabla 4.3., lista varios gases de combustibles con sus límites de inflamabilidad, entre ellos también se indican los valores del hidrógeno.
- g) Gas pirofórico: gas que en condiciones atmosféricas normales puede entrar en ignición espontáneamente. (Ejemplo: Silano SiC_4).

Normas generales para el manejo de gases [1]:

Se recomienda:

- 1) Consultar siempre la ficha de seguridad (MSDS) para cada uno de los gases que se empleen.
- 2) Tener en cuenta que los gases inflamables como el propano, el hidrógeno y el acetileno, llevan siempre etiqueta roja. Se debe comprobar siempre la etiqueta normalizada para la información sobre inflamabilidad.
- 3) Cuando se utilizan gases peligrosos (monóxido de carbono, hidrógeno, fosgeno, etc.), se deben almacenar en lugares con ventilación adecuada. En caso de fuga de un gas peligroso,

hay que evacuar y restringir el acceso a la zona, cerrar las válvulas generales y si el gas es inflamable eliminar fuentes de ignición.

Tabla 4.3.- Valores de límites de inflamabilidad de varios gases combustibles.

Gas combustible	Límite inferior inflamable (LEL/LFL)%	Límite superior inflamable (UEL/UFL)%
Acetaldehído	4	60
Acetona	2,6	12,8
Acetileno	2,2	85
Amonia	15	28
Benzeno	1,3	7,1
Butano	1,8	8,4
Disulfido de carbono	1,3	50
Monóxido de carbono	12	75
Hidrógeno	4	75
Gasolina	1,4	7,6
Metano	5	15
Propano	2,1	10,1

- 4) Se deben manejar con mucho cuidado los gases inertes como el nitrógeno y el dióxido de carbono. Si hay un escape continuo en un lugar cerrado, pueden desplazar el oxígeno creando riesgo de asfixia.
- 5) Se deben consultar previamente los requisitos especiales para el manejo y almacenamiento de gases tóxicos corrosivos y pirofóricos.

Normas generales para el manejo de gases comprimidos [1]:

En caso de utilizar gases comprimidos se recomienda:

- 1) Solo personal calificado debe manejar los gases comprimidos. En la formación de este personal se deben incluir el contenido de estas normas generales además de la información específica del gas empleado e información sobre emergencias.
- 2) El personal debe utilizar los equipos de protección adecuados como calzado de seguridad, guantes, etc.
- 3) No se deben arrastrar o llevar los cilindros manualmente.
- 4) Se debe evitar dañar los cilindros en su manipulación. Tener precaución de situarlos en un lugar donde no hay objetos que puedan caer encima o golpear los cilindros, donde el medio ambiente no sea corrosivo o donde no puedan sufrir daños causados por ajenos.
- 5) Solo el proveedor de gas puede mezclar gases dentro de un cilindro.
- 6) Los cilindros no deben ser expuestos a temperaturas bajas creadas artificialmente, sin la aprobación del proveedor.
- 7) Los contenedores no se deben emplear para ninguna otra función que no sea la de guardar los contenidos originales.
- 8) No se debe levantar los cilindros por la tulipa de protección de la válvula.
- 9) No se debe emplear cuerdas o cadenas para colgar los cilindros.
- 10) No se debe emplear imanes para levantar los cilindros.
- 11) En caso de que el cilindro no disponga de elevadores adecuados, se deben emplear cuñas o plataformas adaptadas para levantar los recipientes.
- 12) Los cilindros no se deben pintar. Cada gas se almacena en un cilindro ya pintado de un color determinado según normas (Por ejemplo el de hidrógeno está pintado color rojo).
- 13) Los cilindros con fugas, defectuosos, quemados o corroídos no se deben transportar sin la aprobación del proveedor.

Normas generales para el manejo de gases inflamables [1]:

Se recomienda:

- 1) Eliminar cualquier foco de ignición: llamas, chispas, focos de calor, agentes oxidantes o equipos electrónicos o eléctricos sin puesta a tierra o posiblemente peligrosos.
- 2) Los extintores manuales deben estar disponibles para emergencias según normativa vigente. Los extintores deben ser compatibles con los materiales y aparatos en uso.
- 3) No se deben usar llamas para detectar fugas. Se debe usar una solución de detección de fugas compatible.
- 4) Se deben emplear herramientas anti-chispa en trabajos con cilindros de gas inflamable comprimido.
- 5) Las puertas de acceso en zonas donde se usa o se almacena gases inflamables, deben llevar señalización.
- 6) Los sistemas colectores deben ser diseñados y construidos por personal calificado. Los colectores deben cumplir con las normas de seguridad vigentes para tuberías de gases inflamables.

Normas para el almacenaje de cilindros de gas [1]:

Se recomienda:

- 1) Almacenar solo en lugares definidos, designados y señalizados.
- 2) Todos los cilindros de gas comprimido, llenos o vacíos, tienen que estar de pie (generalmente la posición para la cual han sido diseñados).
- 3) Los cilindros de gas tienen que estar sujetos con cadenas para evitar caídas causadas por el contacto accidental, vibraciones o terremotos.
- 4) Tener un almacén claramente señalizado, seco y ventilado.
- 5) Poner carteles de “No Fumar” en los alrededores.

- 6) Cerrar bien las tapas protectoras.
- 7) Asegurar que la zona esté bien ventilada ya que puede existir peligro de desplazamiento de oxígeno o de explosión si el gas es combustible.
- 8) Proteger los cilindros del contacto.
- 9) Almacenar oxígeno y gases de combustibles en zonas separadas.
- 10) Agrupar por zonas los cilindros de gas según contenidos (tipo de gas).
- 11) Almacenar los cilindros vacíos y llenos en zonas distintas.
- 12) Señalizar de forma adecuada los cilindros vacíos y los que deben ser devueltos al proveedor.
- 13) Almacenar de forma tal que se permita usar los más antiguos primero.
- 14) Nunca emplear un cilindro como conexión a tierra.
- 15) No sujetar los cilindros a una mesa de trabajo o cualquiera estructura donde podrían formar parte de un circuito eléctrico.
- 16) No practicar ningún tipo de soldadura en el cilindro.
- 17) Nunca emplear una llama o agua hirviendo para descongelar una válvula. Puede suceder que las válvulas contengan fusibles térmicos que se derriten a temperaturas inferiores a la de ebullición del agua.
- 18) Almacenar los cilindros de gas comprimido en lugar seco, bien ventilado, alejado de salidas y escaleras. Si se almacenan en el exterior, los contenedores no deben tocar el suelo y deben estar protegidos de calor y frío extremo.
- 19) Si la válvula se atasca, no se debe forzar nunca. Si no se puede abrir manualmente, se debe devolver el cilindro y cambiarlo por otro. No se debe tratar de reparar cilindros o válvulas, o forzar válvulas atascadas o congeladas.
- 20) No almacenar contenedores de gas comprimido en zonas donde hay mucha circulación de vehículos o personas.
- 21) Evitar que los cilindros, válvulas y mangueras tengan contacto con aceite o grasa.

- 22) No se debe manejar cilindros de oxígeno con manos, guantes o ropa contaminadas con grasa.
- 23) Situar extintores apropiados a los gases almacenados cerca de la zona de almacenamiento.

Prácticas adecuadas para la manipulación de cilindros de gas [1]:

Se recomienda:

- 1) Usar válvulas de seguridad para la liberación de presión y asegurarse de que funcionan.
- 2) Cerrar las válvulas de los cilindros de gas cuando el equipo no está funcionando.
- 3) Las válvulas de cierre no se deben instalar entre dispositivos para la liberación de presión y los equipos que protegen.
- 4) Usar válvulas para la liberación de presión.
- 5) Las válvulas para la liberación de presión deben tener rejillas de ventilación.
- 6) No permitir nunca llamas ni focos de calor concentrados.
- 7) No abrir parcialmente una válvula del tanque con el fin de quitar polvo u otros escombros de la entrada del cilindro.
- 8) No emplear nunca el gas de cilindro como aire comprimido.
- 9) Presurizar los reguladores lentamente y asegurar que las salidas de válvula y los reguladores no estén dirigidos hacia el personal cuando se abren las válvulas del cilindro.
- 10) Para cilindros que precisan llave para la apertura de la válvula principal: se debe dejar la llave colocada durante toda la apertura.
- 11) No tratar de abrir una válvula con corrosión.
- 12) Las válvulas se deben abrir solamente hasta el punto donde el gas pueda entrar al sistema a la presión indicada.
- 13) Emplear herramientas adecuadas para aflojar una tapa apretada. No emplear nunca una fuerza excesiva para soltar una tapa. El proveedor debe quitar las tapas adheridas.

- 14) Mantener apretados con el par adecuado los reguladores, la tubería y otros dispositivos con el fin de prevenir escapes de gas.
- 15) Confirmar el grado de hermetismo del circuito completo empleando soluciones compatibles de pruebas de escape o instrumentos de pruebas de escape.
- 16) Liberar la presión de los sistemas antes de apretar o abrir conexiones y antes de reparar.
- 17) No emplear cinta de Teflón™ en aparatos donde el sello es metal-metal. El empleo de este tipo de cintas hace que los hilos se extiendan y se debiliten, aumentando la posibilidad de fugas.
- 18) No emplear nunca adaptadores o aparatos de intercambio entre los cilindros y los reguladores.
- 19) Se puede emplear luz fluorescente para comprobar la presencia de grasa o aceite en los reguladores y válvulas.
- 20) Llevar equipo protector apropiado a los materiales que se usen.
- 21) Asegurar que el cilindro esté equipado con el regulador adecuado. Usar siempre el regulador diseñado para el material en uso y, siempre evitar el contacto de grasa y aceite con la válvula o regulador. Las grasas pueden causar reacciones peligrosas dentro del cilindro.
- 22) Posicionar el cilindro para que la manivela de la válvula esté accesible en todo momento.
- 23) Abrir la válvula lentamente con el regulador apropiado puesto. La válvula se debe abrir en forma completa. No dejar nunca una válvula semi-abierta, o se abre o se cierra totalmente.
- 24) No dejar la válvula abierta cuando el equipo no esté en uso, incluso cuando esté vacío (el aire y la humedad pueden entrar y causar contaminación y corrosión dentro del cilindro).
- 25) Se examinará el cuello del cilindro buscando fisuras importantes, pliegues y flujos. Si se comprueba que presentan fugas con una mezcla de agua y jabón, se procederá a su retiro.

Referencias

- [1] H₂ Training, tecnologías del hidrógeno. Manual Europeo para la formación de formadores en tecnologías del hidrógeno. Fundación San Valero y socios del proyecto H₂ training (2008).

- [2] Energy Information Administration (EIA), International Energy Annual 2004 , website www.eia.doe.gov/iea.

- [3] EIA, System for the Analysis of Global Energy Markets (2007).

- [4] Brian Cook, Heliocentrics, Vancouver, Canadá. An introduction to fuel cells and hydrogen Technology. (2001).

- [5] Larminie J., Dicks A. Fuel cell Systems Explained. Second Edition. Wiley, (2003).

- [6] U.S. Department of Energy. Hydrogen Analysis Resource Center (2008).

- [7] Zuttel A., Materials for hydrogen storage, Materials Today, Volume 6, Issue 9. (2003).

- [8] Huston E. L. A liquid and solid storage of hydrogen. In: T.N. Veziroqlu and Taylor J.B. (Eds.). Proceedings of the 5th World Hydrogen Energy Conference. Vol. 3 Pergamon Press. Oxford (1984).

- [9] Flynn T. M. A liquification of gases. In: Parker S. P. (Eds.), Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science & Technology. Vol. 10, 7th edn. Mc Graw-Hill, New York (1992).

- [10] Chen G., Anghaie S., based on NASA/NIST database,
http://www.inspi.ufl.edu/data/h_prop_package.html.
- [11] London F., *Physik Z.* 63 (1930) 245; *Physik Z. Chem.* 11 (1930) 222.
- [12] Brunauer S., Emmett P., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Chem J. Am. Soc* 60 (1938) 309.
- [13] Zuttel A., Sudan P., Mauron Ph., Kiyobaiashi T., Emmenegger Ch., Schlapbach L. *Int J. Hydrogen Energy.* 27 (2002) 203.
- [14] Nijkamp M., Raaymakers J., van Dillen A., Jong K. Hydrogen storage using physisorption-materials demands. *Appl. Phys A* 72, 619-623 (2001).
- [15] Peretti H., Visintin A., Soriaga M., Baricuatro J., *Clean and Renewable Energy: Non-Conventional Approaches to Hydrogen Storage*, *The Philippine Scientist* ISSN: 0079-1466, review, Vol 46, 1-16, (2009).
- [16] Visintin A., Wang C., Baricuatro J., Soriaga M., *Electrochemical Hydrogen Storage*, Chapter 11, In: *Applied Electrochemistry*, Editor: Vijay G. Singh, ISBN: 978-J-60876-208-8 , Nova Science Publishers, Inc, (2010).
- [17] Dubois R., Perazzo R., Triaca W., *Almacenamiento electroquímico de hidrógeno*, Editores, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y Academia Nacional de Ingeniería, pp. 1-187, Buenos Aires, (2004)

- [18] Switendick A. *Phys . Chem. Neue Fol.* 117 (1979) 89.
- [19] Westlake D. *Less-Common Met.* 91 (1938) 275.
- [20] Rittmeyer P. ,Wietelmann U.Hydrides. In: Bohnet M. et al. (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia Oindustrial Chemistry*, Vol. A13, 5th edn. Wiley-VCH, Weinheim, (1996), p. 199.
- [21] Yvon K. *Chimia* 52 (1998) 613.
- [22] Bogdanovic B., Schwickardi M. *J. Alloy Compd.* 253-254 (1997) 1.

Capítulo 5

Instalación y operación de la celda de combustible PEM

5.1 Descripción del módulo de batería de celdas Nexa Power™

El módulo de batería de celdas de combustible (modelo Nexa Power™) la cual denominaremos en adelante “la celda”, se alimenta de hidrógeno y aire, y entrega una tensión de corriente continua sin regular. Está constituido por:

- Una batería de celdas (fabricadas por la firma Ballard).
- Equipos auxiliares para proveer el hidrógeno, el aire oxidante y el aire refrigerante.
- Sensores para monitorear el rendimiento.
- Placa de control con microprocesador que le permite funcionar en forma automática.
- Sistema de seguridad para su instalación en lugares cerrados.

En la Figura 5.1, se observan dentro de las líneas punteadas todos los componentes que forman la celda. También se indican las conexiones más importantes que sirven de interface, la trayectoria del hidrógeno (en color rojo) y la del aire oxidante (en color verde).

La celda se conecta a los equipos que acondicionan su potencia de salida y se enciende con una fuente de tensión externa.

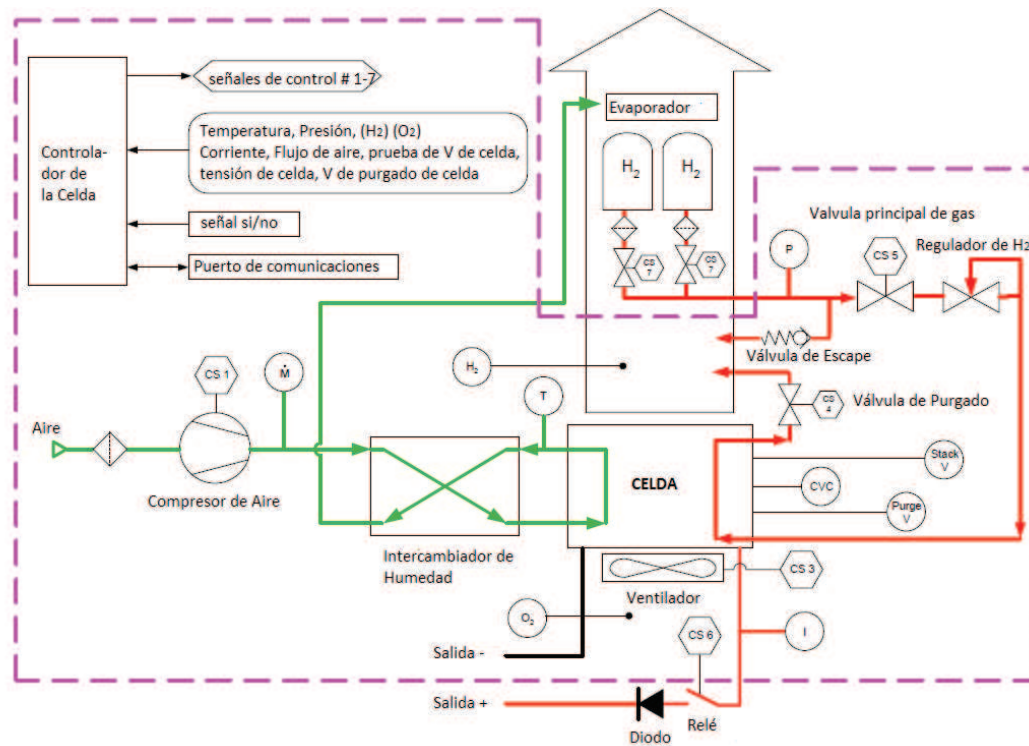


Figura 5.1. Diagrama esquemático de la batería de celdas y los equipos auxiliares.

La celda provee una potencia nominal de 1.200 W y la tensión de salida varía con la corriente en un rango que va desde 43 V a circuito abierto a 26 V a plena carga. Durante el funcionamiento se controla la tensión de la batería de celdas y se verifica el valor de tensión que posee cada par de celdas individuales por medio de un parámetro denominado probador de tensión de celda (CVC). La celda se apaga automáticamente si se detectan fallas o se verifican condiciones inseguras de funcionamiento.

Abastecimiento y recorrido de hidrógeno:

La celda está diseñada para funcionar con hidrógeno gaseoso puro con una presión de 70 a 1720 Kpa, que no requiere humidificación. En la Figura 5.1 se muestra el recorrido del hidrógeno desde el recipiente de almacenaje hasta la celda, y su posterior uso como combustible en la

reacción. Durante el recorrido del combustible e inmediatamente después del regulador, hay una válvula de escape de presión, que opera a 2.400 Kpa para evitar que una sobre presión se transmita a la celda. Esta válvula de escape descarga en la vecindad de un detector de hidrógeno integrado a la celda y de este modo apaga el sistema ante un evento de sobre presión en el abastecimiento de combustible.

En la Tabla 5.1, indica la pureza necesaria del hidrógeno y los niveles permisibles de contaminantes, estas especificaciones se deben tener en cuenta para asegurar un adecuado rendimiento de la celda [1].

Los componentes del sistema de suministro de hidrógeno, que supervisan y controlan el abastecimiento a la celda, son:

- Un transductor que monitorea la presión del combustible para asegurarse un valor adecuado de abastecimiento durante el funcionamiento de la celda.
- Una válvula de escape que previene condiciones de sobre presión.
- Una válvula de solenoide que permite aislar el sistema de abastecimiento de combustible durante el apagado.
- Una válvula reguladora que mantiene un valor de presión apropiado para el abastecimiento de hidrógeno a la celda.
- Un detector que monitorea los niveles de hidrógeno presentes en los alrededores de la celda, envía una señal al sistema de alarmas de alerta o de apagado.

Abastecimiento y recorrido del aire:

El aire de los alrededores se debe acondicionar para ser utilizado en la reacción de la celda. Las especificaciones para el aire de entrada y de salida se indican en las Tablas 5.2 y 5.3.

Tabla 5.1. Requerimientos para el abastecimiento de hidrógeno.

Descripción	Especificación
Composición	Hidrógeno 99,99 % Máximo total de fluidos inertes (He, N ₂ , Ar y vapor de agua) < 0,01% Dióxido de carbono + monóxido de carbono < 2ppm Oxígeno < 500ppm Compuestos sulfurados < 1ppm Hidrocarburos < 1ppm
Presión	70 a 1720 kPa _(g)
Temperatura	5 a 80 °C
Flujo	≤ 18,5 slpm a potencia máxima
Ajuste de la válvula de escape de presión	2400 kPa _(g)

Tabla 5.2. Especificaciones para el aire de entrada.

Descripción	Especificación
Composición	Aire del ambiente
Presión	Atmosférica
Flujo	≤ 90 slpm

Tabla 5.3. Especificaciones para el aire de salida.

Descripción	Especificación
Composición	Oxígeno/ aire- agotado
Temperatura	< 55°C, dependiendo de la temperatura de operación
Flujo	≤ 90 slpm
Cantidad de agua producida	870 ml/hora como máximo a plena carga

Para mantener la reacción en la celda, se utiliza un compresor que entrega el aire oxidante necesario, así el aire del ambiente pasa por un filtro, que retiene partículas de hasta 10 μm , antes de ingresar al compresor. La velocidad del compresor se ajusta automáticamente para satisfacer la demanda de corriente de la celda, ya que mayores corrientes requieren más circulación de aire; esa velocidad de la masa de aire se mide con un sensor ubicado en la circulación de aire y que también controla, con precisión, la velocidad del motor para lograr la demanda de corriente requerida.

El aire oxidante se debe humidificar antes de llegar a la celda, para mantener la saturación de la membrana y prolongar su vida útil. Esto se logra con un intercambiador de humedad que transfiere, la humedad desde el agua producida por la celda al aire seco de entrada. Tanto el líquido como el vapor del agua producida, se descargan en la salida junto con el aire oxidante residual y el agua producida se recolecta en un recipiente acondicionado para tal fin.

El consumo máximo de aire es de aproximadamente 90 slpm. La celda debe funcionar en un área muy ventilada para evitar la falta de oxígeno; pero para mayor seguridad, se equipa al sistema con un sensor de presencia de oxígeno.

Como resultado de la reacción química, se produce agua en la celda, el agua que no se utiliza para humidificar partes internas, se descarga junto con el aire refrigerante de salida en forma de líquido y de vapor. Aproximadamente se descargan 870 ml/hora cuando la celda funciona a plena carga, así el agua producida puede evaporarse pasivamente en el ambiente circundante o condensarse para luego ser recolectada. Se debe hacer notar que el sistema requiere un diseño apropiado si se desea aprovechar el agua recolectada.

En la Figura 5.1 también se muestra el recorrido de salida del aire oxidante. Cuando el sistema se apaga se retiene el aire ya utilizado por medio de una válvula ubicada en el extremo final del intercambiador de humedad, de esta manera se logra mantener la humedad en la celda durante los períodos de almacenamiento [1].

Sistema de refrigeración:

La celda se mantiene refrigerada utilizando aire, que es impulsado a través de canales verticales de enfriamiento por medio de un ventilador ubicado en la base de la unidad. La velocidad del ventilador se adecúa para que la temperatura de funcionamiento de la celda se mantenga en 65° C. Esta temperatura se mide en la corriente de aire que sale del cátodo, como se observa en la Figura 5.1.

El aire de salida que proviene del sistema de refrigeración, puede utilizarse para propósitos integrales, como ser la calefacción del ambiente.

El aire refrigerante se utiliza también para diluir la pequeña proporción de hidrógeno que difunde dentro del mismo y se elimina durante el funcionamiento normal de la celda (Figura 5.1). Se logra así que la concentración final del hidrógeno en el aire refrigerante se encuentre por debajo de su límite inferior de inflamabilidad, no obstante para mayor seguridad, se coloca un sensor que mide la presencia de hidrógeno en la corriente de aire refrigerante y que entregará una señal al sistema de control en caso de riesgo. El sistema de seguridad genera señales de aviso y alarma cuando la concentración de hidrógeno se aproxima al 25% de su límite inferior de inflamabilidad.

Para maximizar el rendimiento de la celda, el aire que llega al ventilador se toma del ambiente. Para evitar que el aire de entrada se combine con el aire de salida, éste es eliminado por medio de un conducto externo. En caso que en el aire de entrada existan partículas de polvo, se recomienda filtrar el aire de enfriamiento para eliminar las partículas.

Como los componentes de los equipos de acondicionamiento de potencia (convertidor CC-CC, inversor, cargador de baterías) producen calor se debe verificar que lo disipen lejos de la celda. De esta forma se evita la descarga del calor residual de los componentes electrónicos en la entrada del ventilador de enfriamiento y no se compromete la capacidad de refrigeración de la celda.

El detector de escape de hidrógeno monitorea los niveles de hidrógeno purgados en la corriente de aire refrigerante y mide posibles escapes de hidrógeno que se pueden producir por daños físicos o fallas en las juntas selladas. Tanto el control de la temperatura como el sistema de alarmas por la presencia de hidrógeno, son imprescindibles para acreditar un funcionamiento seguro de la celda.

El aire refrigerante que entra debe poseer determinadas especificaciones que se indican en Tabla 5.4 [1].

Tabla 5.4. Especificaciones para la entrada de aire refrigerante.

Descripción	Especificación
Composición	Aire del ambiente
Presión	Atmosférica
Flujo	Máximo 3600 slpm

El aire refrigerante, en su recorrido por el interior de la celda absorbe calor, este aire caliente junto con el hidrógeno que eventualmente se pueda liberar ante una condición de sobrepresión y el excedente de agua que se produce, se mezclan para luego salir al ambiente. Las especificaciones del aire refrigerante de salida se indican en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Especificaciones para la salida de aire refrigerante.

Descripción	Especificación
Composición	Aire del ambiente
Temperatura	$\approx 17^{\circ}\text{C}$ en la corriente de aire
Flujo	Máximo 3600 slpm

Sistema de control electrónico:

El funcionamiento de la celda está automatizado con un sistema de control electrónico, que posee una placa de control donde se reciben señales desde los sensores integrados. Entre las señales que se controlan se pueden mencionar:

- Temperatura de la celda
- Presión de hidrógeno
- Concentración del escape de hidrógeno
- Corriente de la celda
- Flujo de la masa de aire
- Tensión de la celda
- Tensión del purgado de celda.

El estado de operación de las celdas se controla por medio de un probador del voltaje de celda (CVC), ubicado en la plaqueta de control. Finalmente el valor de la concentración del oxígeno en el ambiente se mide con un sensor incorporado y se envía al controlador para asegurar un ambiente de operación seguro para el usuario.

Desde la placa de control se envían las siguientes señales de salida analógicas y digitales para regular el funcionamiento del sistema:

- Control para abrir y cerrar la válvula de escape de hidrógeno.
- Control de la velocidad del compresor según la demanda de corriente.
- Control de la velocidad del ventilador de aire refrigerante para regular la temperatura de la celda.
- Control de cierre u apertura del relé de carga externa, para permitir acoplar o desacoplar la carga exterior que alimenta la celda.
- Control de la válvula de solenoide externa, instalada en el cilindro de almacenaje de hidrógeno, que asegura el corte de suministro de hidrógeno, cuando la celda no está funcionando.

También desde la placa de control se envía una señal para arrancar o apagar la celda, se envían datos que incluyen información de estados y rendimiento, como así también se reciben comandos operacionales para propósitos de auto-prueba y diagnósticos. La celda se comunica con una computadora a través de una salida serial RS-485.

Cuando las condiciones de funcionamiento son anormales o inseguras y dependiendo de la peligrosidad, se producen avisos, alarmas o apagado automático:

- Durante un aviso la celda continúa funcionando y el controlador intenta remediar la situación.

- Durante una alarma el controlador inicia una secuencia de apagado. Quitando la señal externa de encendido, se “resetean” la mayoría de las alarmas. Luego la celda podrá re-encender. Por razones de seguridad algunas alarmas solo son “reseteadas” por personal del servicio técnico del fabricante. Estas alarmas no “reseteables” sin la intervención del fabricante son las ocasionadas por: un escape de hidrógeno, una falla en el auto-test, o fallas del software.

Cuando se energiza el controlador, este transmite en forma continua y con una frecuencia de 200 ms, datos de códigos de estado del sistema, códigos de aviso y códigos de alarmas, estos datos se indican en la Tabla 5.6.

Todos los parámetros de operación de la celda se transmiten con el fin de monitoreo y muestreo, se obtienen a través de transductores y se muestran en unidades de ingeniería por medio del software, como se indica en la tabla 5.7 [1].

Sistemas de seguridad:

La celda presenta un sistema automático para garantizar la seguridad del operador y evitar el daño del equipo, además de asegurar un funcionamiento en forma estable. Los mecanismos de monitoreo y apagado que utiliza son [1]:

- Monitoreo continuo de parámetros de funcionamiento que incluyen la temperatura de operación de la celda, la corriente, tensión de salida y la presión del combustible, con el objeto de asegurar un comportamiento dentro de los límites deseados. Para cada uno de los parámetros se implementan avisos o alarmas de apagado
- Monitoreo continuo de la operación y rendimiento de los pares de celdas individuales, a través de un sistema probador de tensión de celda (CVC). En caso de fallar una celda se producirá el apagado del sistema.

Tabla 5.6. Códigos de estado del sistema.

Códigos de Estados	Códigos de Avisos	Códigos de Alarma (Fallas)
En espera	Sin Avisos	Operación Normal
Encendiendo	Aviso de alta temperatura en la pila de celdas de combustible	Alta temperatura en la pila de celdas de combustible.
Funcionando	Aviso de baja tensión de la pila de celdas de combustible	Baja tensión en la pila de celdas de combustible
Aviso	Aviso de alta corriente en la pila de celdas de combustible	Alta corriente en la pila de celdas de combustible
Apagado Normal		
Apagado por Falla No-reinicial.		Baja tensión de celda
	Aviso de baja presión de combustible	Baja presión de combustible
	Aviso de escape de combustible	Escape de combustible detectado
	Aviso de baja concentración de oxígeno	Baja concentración de oxígeno
		Baja temperatura ambiente
		Baja tensión de purgado de celda
		Baja tensión de batería
	Tiempo de encendido excedido	
	Falla de la prueba inicial	
	Falla en el software	

- En la corriente de aire de enfriamiento se instala un detector de escape de hidrógeno, que detecta cantidades excesivas de hidrógeno que puedan aparecer durante el funcionamiento normal de la celda, o la presencia de un escape de combustible ante una falla. En caso de detectar un escape de hidrógeno, la celda se apagará automáticamente.

Tabla 5.7. Datos registrados por los transductores.

Señal	Unidades
Temperatura de la batería de celdas	° C
Tensión de la batería de celdas	Volts
Corriente de la batería de celdas	Amperes
Presión de hidrógeno	Barg
Concentración de hidrógeno	Ppm
Consumo de hidrógeno acumulativo	Slpm
Concentración de oxígeno	%
Temperatura ambiente	° C
Tensión de purgado de celda	mV

- La celda está equipada con un sensor de oxígeno, para medir valores de las concentraciones de oxígeno en el medio ambiente y así proteger a los usuarios en la operación de la celda en áreas no-ventiladas. Cuando se registren en el ambiente circundante niveles de concentración de oxígeno que puedan traer riesgo de asfixia, la celda se apagará automáticamente.

Además de los avisos y alarmas, se incluyen otras características de seguridad en el diseño de la celda [1]:

- Una válvula de solenoide de corte de combustible que actúa cuando la celda se apaga, ya que suspende el abastecimiento de combustible.
- Una válvula de escape por donde se libera el hidrógeno durante el proceso de funcionamiento en condiciones normales, luego se mezcla con la corriente de aire

refrigerante, donde rápidamente se difunde y diluye a niveles muy por debajo del límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno. De esta forma, se elimina la posibilidad de formación de una mezcla de gas inflamable en el flujo de aire refrigerante y así se puede operar la celda en ambientes cerrados.

- Una válvula de venteo que descarga el hidrógeno en la corriente de aire refrigerante cuando se presenta una sobre-presión y se evita el daño de la celda. Si la concentración de hidrógeno medida en la corriente de aire supera al valor ajustado para el sensor de alarma la válvula de presión se abre y la celda se apaga.

5.2 Ubicación de componentes y conexiones

En la Figura 5.2, se muestra la ubicación de los componentes del módulo Nexa Power™ [1].

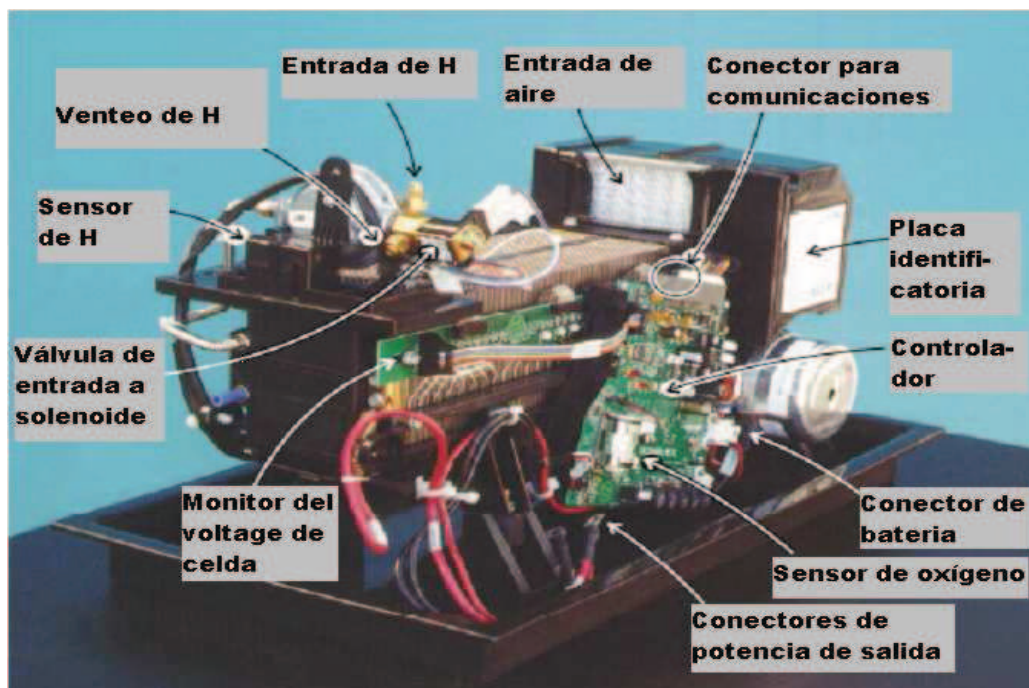


Figura 5.2. Componentes y conexiones de la celda.

5.3 Especificaciones de la celda

Las especificaciones de la celda se resumen en la Tabla 5.8 [1].

Tabla 5.8. Especificaciones de celda.

Rendimiento	Potencia de salida	1.200 Watts
	Corriente	46 Amp.
	Voltaje de CC	26 Volts
Combustible	Composición	Gas hidrógeno seco al 99,99%
	Presión de abastecimiento	10 a 240 PSIG
	Consumo	18,5 SLPM
Condiciones de operación	Temperatura ambiente	3 °C a 30 °C
	Humedad relativa	0 % a 95 %
	Ubicación	Interior o exterior
Dimensiones físicas	Largo x ancho x alto	56 x 25 x 33 cm
	Peso	13 Kg
Emisiones	Agua	0,87 litros máximo por hora
	Ruido	< 72 dBA @ 1 metro

5.4 Descripción del Sistema para el acondicionamiento de la potencia de salida

El sistema posee un convertidor de corriente continua a corriente continua (CC/CC), modelo BSZ PG1200, que transforma la tensión de salida de la celda, que es variable con la carga, en una tensión constante de 24 V independiente de las variaciones de la carga.

A la salida del convertidor se encuentran conectadas unas baterías recargables que aseguran un funcionamiento dinámico y estable. Estas baterías se mantienen cargadas por medio de un sistema incorporado de control de batería. Si la tensión de la batería disminuye, el convertidor enciende la celda que carga las baterías, mientras estas entregan la potencia necesaria. La potencia de salida y el tiempo de operación dependen de la capacidad de las baterías [2].

La celda se puede encender o apagar manualmente mediante la utilización de un panel de control, además permite leer los parámetros de funcionamiento del convertidor y la celda.

Los elementos que componen el sistema de acondicionamiento de la potencia de salida de la celda son:

- Convertidor de CC/CC y panel de control.
- Dos baterías recargables de 12 V, 18 Ah.
- Convertidor de norma RS232 a norma RS485, para comunicaciones con la PC
- Relé para conexión y desconexión de la carga.

El conexionado del sistema integrado a la celda se muestra en la Figura 5.3 [3]

Descripción del Convertidor de CC/CC:

El convertidor de CC-CC, (BSZ-PG 1200), llamado en adelante “el convertidor”, está diseñado especialmente para su utilización con la celda de combustible modelo Nexa Power.

El convertidor cuenta con las siguientes características [2]:

- Posee una elevada eficiencia, incluso a pequeñas cargas.
- Provee protección para la batería y la celda.
- La operación se controla con un microprocesador y es completamente automática.
- Posee un control manual para posibilitar la supervisión del sistema de control.

- Es de fácil instalación.
- Tiene un diseño compacto y liviano.
- Mediante una pantalla LCD se muestran los parámetros del convertidor y la celda.
- Tiene integrado un adaptador RS232C, con aislamiento galvánico.

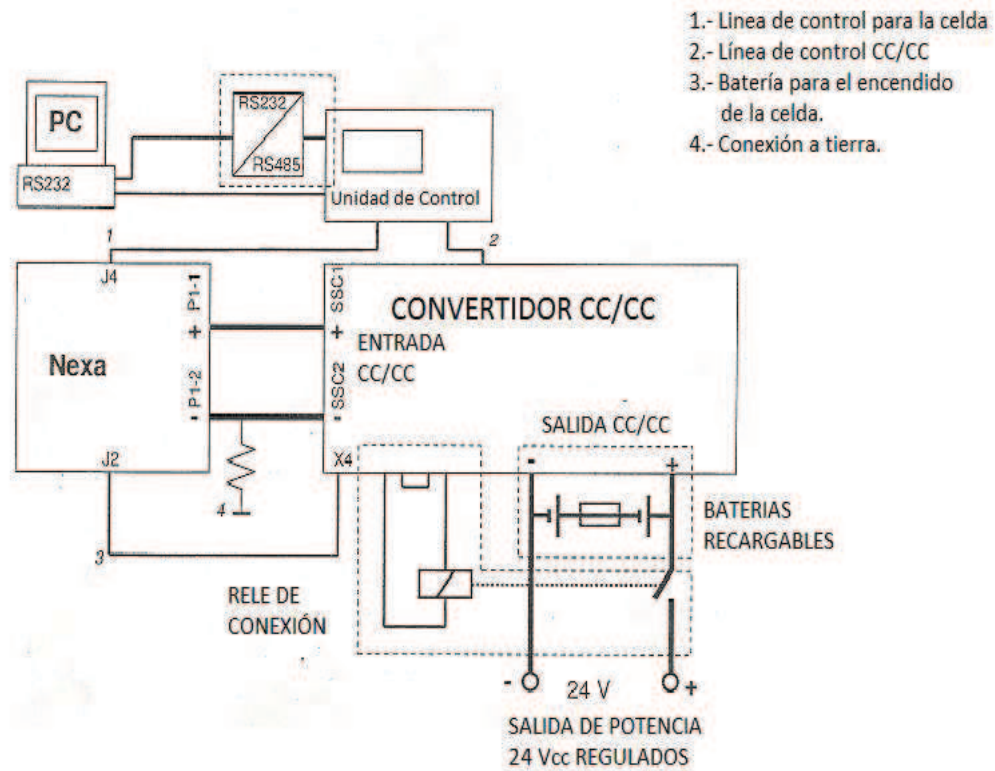


Figura 5.3. Diagrama eléctrico de la celda y el sistema de acondicionamiento de potencia de salida.

Topología del convertidor:

El convertidor genera una señal de modulación de ancho de pulso, por medio de un semi- puente que trabaja como un convertidor Buck sincrónico, topología que le asegura una elevada eficiencia.

La entrada de CC posee un filtro, de manera tal que las radio frecuencias y las emisiones electromagnéticas no afectan a la celda; también se filtra el voltaje de salida, antes de aplicarse a los terminales de la carga.

También posee un micro controlador que otorga protección integrada y controlada en caso de producirse un flujo de corriente de retorno desde la batería, de esta forma se evita que esa corriente afecte a la celda [2].

5.5 Procedimiento experimental para la instalación del sistema en el laboratorio

Para la instalación del sistema, se acondicionó un área en el laboratorio donde se ubicó un sistema de seguridad. Las etapas realizadas para la instalación fueron:

- *Montaje de la celda* sobre soportes de goma en la bandeja provista por el fabricante. En la Figura 3.4 se muestra la bandeja para el montaje antes y después de instalar la celda.
- *Armado del sistema de provisión de hidrógeno* donde se instalaron los siguientes componentes (Figura 5.5):
 - El cilindro de almacenamiento de gas a alta presión normalizado, ubicado en el exterior del edificio, con el regulador de presión del gas y una válvula de solenoide adicional para aislar el cilindro del resto de la instalación.
 - Las conexiones eléctricas necesarias para comunicar el sistema de acondicionamiento de la potencia de salida con la válvula de cierre adicional en la salida del cilindro y el sistema de monitoreo y alarma.
 - La cañería para la distribución de gas hidrógeno.
- *Conexión del sistema de acondicionamiento de potencia de salida*, mediante el cual también se puede encender la celda. La celda conectada al sistema de acondicionamiento de potencia se muestra en la Figura 5.6.

A)



B)

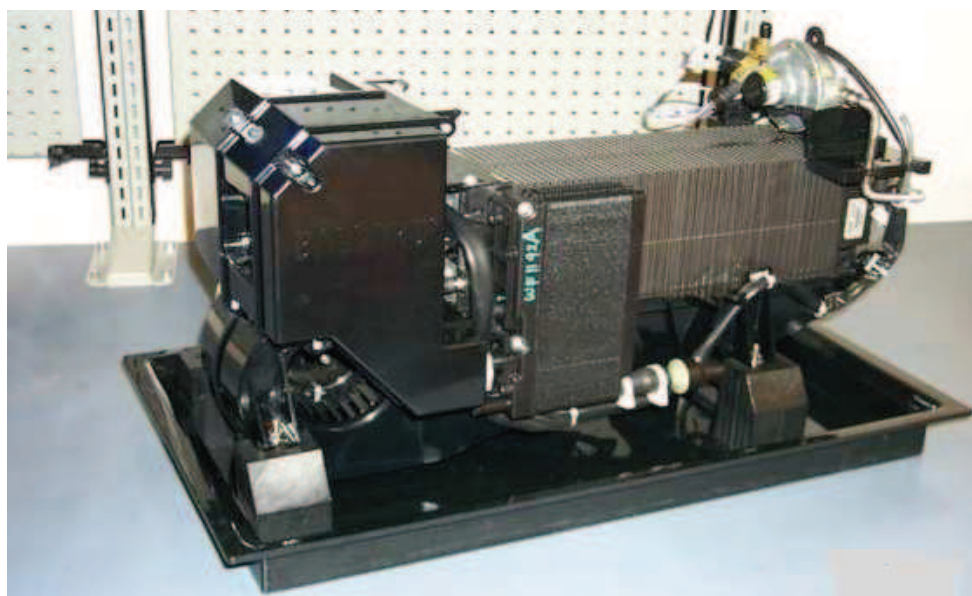


Figura 5.4. Bandeja para el montaje: A) Antes de montar la celda. B) Con la celda montada.

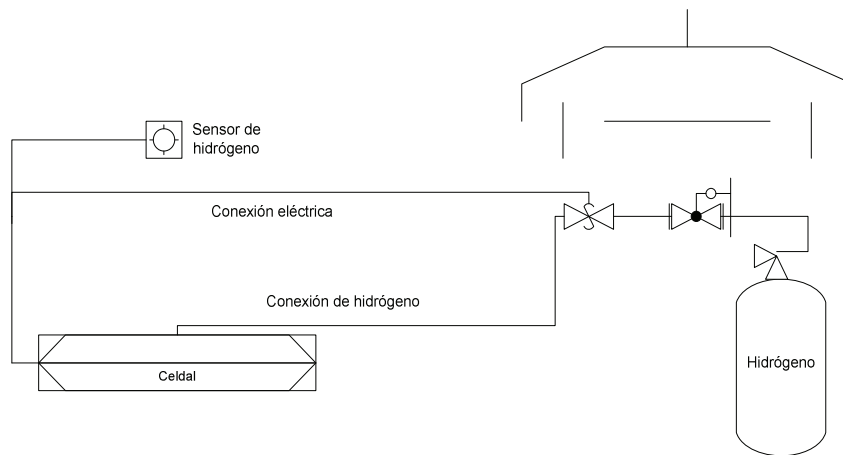


Figura 5.5. Esquema de instalación para el abastecimiento de hidrógeno.

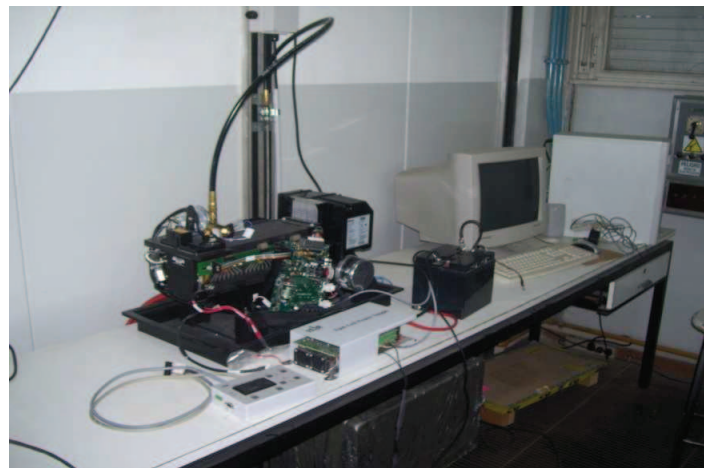


Figura 5.6. Sistema de celda y equipo para el acondicionamiento de la potencia de salida.

- *Instalación y configuración del equipo PC para el funcionamiento del software de comunicaciones con la celda y el convertidor CC/CC. El equipo PC se conecta a la celda a través del puerto de comunicaciones serial con un adaptador de señal RS232 a RS485. El esquema de la conexión se muestra en la figura 5.7 [3].*

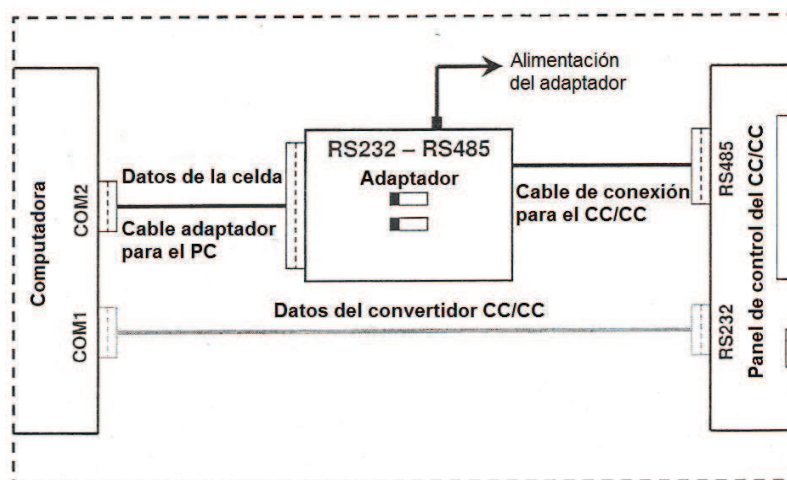


Figura 5.7. Conexión para las comunicaciones con el equipo PC.

5.6 Procedimiento experimental para la instalación del sistema de alarma

Con el objetivo de dotar de seguridad al recinto donde se instala la celda, se implementó un sistema de alarma utilizando un sensor de presencia de hidrógeno. El instrumento utilizado, (Freedom™ 5000 con sensor integrado), se muestra en la Figura 5.8 [4].

El sensor se calibró para obtener un valor de operación correspondiente al 1% en volumen de hidrógeno en el aire. Este valor asegura detectar una cantidad que es el 25% del límite inferior de inflamabilidad (LEL). Los valores de calibración se indican en la Tabla 5.9.



Figura 5.8. Sensor de presencia de hidrógeno.

Tabla 5.9. Valores de calibración.

H ₂	mA	Escala	LEL
%		%	%
0	4,6	0	0
1	6,2	10	25
2	7,8	20	50
3	9,4	30	75
4	11	40	100

Una estación de monitoreo de alarma se conectó a la salida eléctrica del sensor, para controlar tanto con una alarma audible como con una lumínica. En la Figura 3. 9 se muestra el montaje del sensor sobre el sistema.



Figura 5.9. Montaje del sensor de presencia de hidrógeno.

5.7 Procedimiento experimental para operar la celda

La celda funciona en forma automatizada, para su encendido se debe:

- conectar una batería o fuente de 24 V de corriente continua,

- abastecer el hidrógeno
- aplicar una señal de arranque de 5V a la placa de control.

Luego de conectar los 24 V a la placa de control, la celda pasa al estado “en espera” (standby), durante el cual se energizan los sensores y actuadores y el microprocesador transmite en forma continua los datos del sistema y los mensajes de estado. Durante el estado “en espera” la aplicación de la señal de arranque de 5V a la placa de control, inicia la secuencia de arranque.

Para proseguir con el encendido, se abre la válvula de solenoide de entrada de hidrógeno y se inyecta continuamente hidrógeno a la celda; también se enciende el compresor de aire para su abastecimiento a la celda. Finalmente, se enciende el ventilador de aire refrigerante, para asegurar la regulación térmica y la disolución del hidrógeno purgado. Durante esta secuencia, se incrementa rápidamente el voltaje desde cero hasta los niveles normales. La celda realiza los chequeos internos del sistema y pasa del estado de arranque al estado de funcionamiento. Este proceso tarda habitualmente entre 10 y 30 segundos.

Una vez establecido el estado de funcionamiento, la placa de control transfiere internamente las cargas parásitas (cargas de los sistemas auxiliares) desde la batería o fuente externa a la celda.

Por último, se envía una señal de control al relé de carga externa para conectar la carga a la celda y a partir de este momento puede obtenerse potencia a la salida. Si se exceden los parámetros normales de funcionamiento se transmiten mensajes de avisos, algunos de los cuales pueden aparecer durante el funcionamiento normal. Si se exceden los límites de las alarmas, la celda inmediatamente se apaga y envía un mensaje de estado “Failure Shut down”.

Cuando se retira la señal de arranque de 5V, la celda pasa al estado de apagado normal. Durante el apagado, el relé de carga externa se abre, aislando la celda de la carga, y la placa de control inmediatamente transfiere las cargas parásitas desde la celda a la batería externa. Si la celda ha funcionado un tiempo suficiente (más de 60 segundos), también realizará una secuencia para remover el agua producida desde los canales de flujo del ánodo y el cátodo, utilizando el compresor

de aire y la válvula de escape de hidrógeno. La secuencia normal de apagado tarda aproximadamente 45 segundos [1].

Modo automático de operación de la celda y el sistema de acondicionamiento de potencia:

A continuación se describe el funcionamiento del sistema completo, celda y equipos de acondicionamiento de potencia, en forma automatizada y con una carga conectada.

Modo Standby:

El convertidor monitorea el voltaje de las baterías recargables presente en los terminales SSC-5 y SSC-6, ver figura 5.14 en página 198. Si el voltaje es mayor a 20,6 V, se cierran los contactos de aislamiento galvánico sobre los terminales X1-2 y X1-3 (Figura 5.14).

En esos terminales se instala un relé externo para la conexión de la carga, que evita una descarga excesiva de las baterías. Si el relé se abre para desconectar la carga, el voltaje de la batería deberá aumentar y permanecer al menos por dos minutos en un valor mayor a 20,6 V, para que se vuelva a cerrar y conecte nuevamente la carga y la batería puede descargarse.

Cuando el voltaje de la batería alcanza su valor mínimo (V-ch-min), el convertidor activa la celda. Los terminales X6-1 y X6-2 (Figura 5.14), entregan la alimentación de 24 V, denominada “Nexa Power” a través de una llave de semiconductor. En este momento la celda está lista para inicializarse y 15 segundos después del “llaveado” de la alimentación de los 24 V, esta entrega la señal “Enable-Nexa”.

La celda comienza entonces su proceso químico, cuando está habilitada para proveer energía, envía una señal de “Nexa-OK” al convertidor, y este conmuta al modo “Power”.

Modo Power:

Este modo de funcionamiento posee cuatro etapas:

- *Corriente de carga:* la corriente de carga (I_{Charge}), es la primera fase del modo Power, en donde el convertidor se comporta como una fuente de corriente. Comenzando en cero, la corriente se incrementa hasta llegar al valor de la máxima corriente de carga ($I_{\text{ch_Max}}$). Este valor máximo de corriente de carga se puede ajustar hasta 55 A y la potencia de salida se limita a 1200 W. La carga externa puede tomar un valor mayor a la máxima corriente de carga solo por un período de tiempo muy corto. Los valores que tome la corriente dependen de la capacidad y la resistencia interna de la batería. Si el voltaje de la batería alcanza el valor máximo ($V_{\text{ch_Max}}$), ocasionado por la corriente de carga, el convertidor cambia a la fase voltaje de carga (V_{Charge}).
- *Voltaje de carga:* durante la fase de voltaje de carga (V_{Charge}), el convertidor se comporta como una fuente de tensión. Su voltaje de salida es el valor ajustado ($V_{\text{ch_Max}}$), que es el voltaje máximo de carga de la batería. La máxima corriente de esta fase es el valor ajustado ($I_{\text{ch_Max}}$) de la corriente de carga. En esta fase la salida de potencia también se limita a 1200 W. Si la carga en los terminales SSC-5 y SSC-6 (Figura 5.14), necesita más de 1200 W, la batería se descargará y el voltaje de la batería disminuirá. Si la corriente de carga cae por debajo del valor de corriente de carga ajustado (I_{Change}), el convertidor conmuta a la fase de recarga.
- *Recarga:* durante la fase de recarga, se sigue con el voltaje de carga de la batería según los parámetros ajustados. Si se excede el tiempo de recarga (t_{reload}), el convertidor pasa al próximo modo. El tiempo de carga se “resetea” si la corriente de carga (I_{Charge}), supera a la corriente de cambio (I_{Change}) y la fase recarga comienza de nuevo. Después de la recarga sigue la fase de apagado (shutdown).
- *Shutdown:* en modo de apagado, la corriente de carga se lleva a cero. Después de esto comienza el apagado de la celda. El convertidor resetea la señal “Enable_Nexa” y la celda detiene su proceso. Si la celda envía una señal “Nexa Standby”, el abastecimiento de voltaje de 24 V de la celda se conmuta a “off”, en los terminales X6-1 y X6-2, (Figura 5.14). y el

convertidor pasa al modo Standby. Si durante el apagado la batería alcanza el valor mínimo de voltaje de batería (V_{ch_Min}), el convertidor pasa inmediatamente al modo “Power” y comienza de nuevo un proceso de carga completa de la batería [2].

Modo manual de operación del sistema:

Para este modo se utiliza la unidad de control, Figura 5.10, que permite el encendido y apagado manual del sistema y de la celda.

El sistema se enciende pulsando el botón “System_ON” en la unidad de control (durante un tiempo mínimo de 200 ms) y se inicializa el convertidor.

Para apagar el sistema hay que apretar el botón “System_OFF” (un tiempo mínimo de 100ms) y el convertidor pasa al modo de apagado (shutdown), independientemente del estado de carga de la batería. Después de que la corriente de carga llega a cero, se abre el contacto de aislamiento galvánico en los terminales X1-2 y X1-3, (Figura 5.14).



Figura 5.10. Unidad de control.

Si la celda envía una señal “Nexa Standby”, el sistema conmuta a apagado. Se puede re-encender el sistema durante el apagado, apretando el botón “Nexa_ON”.

Funciones indicadas por los “Leds”:

Las indicaciones de los “leds” de la unidad de control, se describen en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Funciones indicadas por los “leds”.

LED	ESTADO	DESCRIPCION
Verde	Encendido	Convertidor en modo “Power”
	Intermitente lento	Convertidor en modo “Standby”
	Intermitente rápido	Convertidor en modo “Apagado”
Amarillo	Encendido	Advertencias de celda
Rojo	Encendido	Error en celda o Error en el convertidor

Visualización de los parámetros de la Celda:

Para visualizar los parámetros de la celda hay que presionar en la unidad de control el botón NEXA y se pueden seleccionar los siguientes parámetros que aparecen en la parte superior de la pantalla LCD:

a) Estado de la Nexa.

- Standby
- Start Up (arranque)
- Normal Operation (operación normal)
- Normal Shutdown (apagado normal)
- Failure shutdown (apagado por falla)

- Warning (advertencias)
 - Non restartable (no se puede reiniciar)
- b) **Stack Temperature** (temperatura de la batería)
 - c) **Stack Voltage** (tensión de la batería)
 - d) **Stack Current** (corriente de la batería)
 - e) **Fuel Leak** (escape de combustible)
 - f) **Fuel consumption** (consumo de combustible)
 - g) **Oxygen Concentration** (concentración de oxígeno)
 - h) **Air Temperature** (temperatura del aire)
 - i) **Purge Cell Voltage** (tensión de purgado de celda)
 - j) **Stack Power** (potencia de la batería)

Si ocurriera una advertencia o un error, inmediatamente se mostrará un código de error.

Visualización de los parámetros del convertidor de CC/CC:

Para poder visualizar los parámetros de CC/CC, hay que presionar en la unidad de control el botón: DC/DC y en la zona inferior de la pantalla LCD, se puede seleccionar alguno de los siguientes parámetros:

a) Estado del convertidor de CC/CC

- Start (arranque)
- Standby
- I_Charge (corriente de carga)
- U_Charge (tensión de carga)
- t_Charge (tiempo de carga)
- Shutdown (apagado)

- Error
- b) **Nexa Voltage** (tensión de las celdas)
- c) **Battery Voltage** (tensión de la batería)
- d) **Battery Current** (corriente de la batería)
- e) **V_Charge_Min** (mínima tensión de carga)
- f) **V_Charge_Max** (máxima tensión de carga)
- g) **I_Charge_Max** (máxima corriente de carga)
- h) **I_Change** (corriente de cambio)
- i) **Reload Time** (tiempo de recarga)
- j) **DC/DC Failure** (falla CC/CC)

Si ocurre un error se mostrará inmediatamente un código. Si ocurren simultáneamente dos o más errores, se mostrará la suma de los códigos de errores individuales.

5.8 Programa para visualización

El programa de visualización, (Figuras 5.11 y 5.12), funciona en entorno Windows y una interfaz RS232 en la PC. La unidad de control del convertidor posee una salida RS232 aislada galvánicamente, se conecta a la PC por medio de un cable de 9 pines (ver Figura 5.7). Cuando se enciende el sistema, se inicia la comunicación y tanto el estado como los parámetros se transmiten entre la PC y el convertidor. El programa permite elegir dos registros de datos para visualización: [2].

Menú de visualización del primer registro:

El menú de visualización del primer registro se muestra en la Figura 5.11. En la parte superior en azul se muestra el estado del convertidor (Standby, power o shutdown). A la derecha

sobre la misma línea se muestra el tipo de sistema (12V o 24V). En la gráfica muestra en color verde, la curva característica del voltaje y en color rojo la curva característica de la corriente. Sobre las curvas se indican los parámetros ajustables (V_{ch_Min} , V_{ch_Max} , I_{ch_Max} , I_{change} y t_{reload}). La fase de carga momentánea (I_{charge} , V_{charge} y recarga) se muestra en color azul. En el recuadro “Valores actuales (Actual Values)”, se visualizan los valores actuales de V_{Nexa} , $V_{battery}$ e $I_{Battery}$.

En el recuadro de “Valores ajustados (set values)” se muestran los valores de referencia (V_{ch_Min} , V_{ch_Max} , I_{ch_Max} , I_{Change} , t_{reload}). Estos valores pueden ajustarse dentro de ciertos límites, para modificar las características de carga de las baterías, según las condiciones de operación. Este procedimiento se detalla más adelante en el punto “*Ajuste de los valores de referencia*”

Los valores ajustados de referencia set values, se transmiten al convertidor accionando el botón “send”. Estos valores permanecen activos, incluso después de apagar el sistema. Debido a que existen diferentes formas de ajustar los valores de referencia, esto queda indicado encima del botón “send”.

Por último en este registro se muestra la siguiente información en el recuadro “Condiciones” (conditions):

Man On/Off → *gris*: modo automático o Nexa_Off presionado.

Verde: Nexa_On presionado.

Nexa Power → La celda tiene tensión de alimentación del convertidor.

Enable Nexa → La celda recibe señal de encendido del convertidor.

Nexa OK → La celda envía una señal de “listo para trabajar”

Enable_DC/DC → El convertidor está encendiendo.

Batt Protect → *verde*: la tensión de la batería es mayor a 20,6 V. Se cierran los contactos del relé en terminales X1-2 y X1-3 (Figura 5.12).

Naranja: la tensión de la batería es menor a 20,6 V. Se abren el contacto del relé en los terminales X1-2 y X1-3 (Figura 5.12).

Si se generan errores, estos se visualizarán en la última línea de la pantalla.

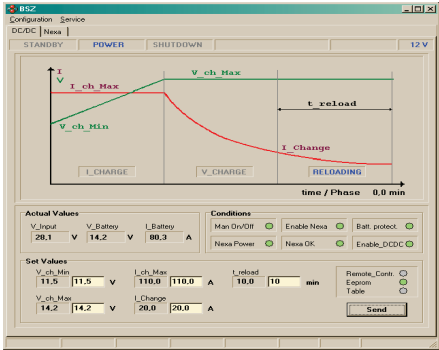


Figura 5.11. Menú del primer registro del programa de visualización.

Menú de visualización del segundo registro:

El menú de visualización del segundo registro se muestra en la figura 5.12. En este registro se muestran la información de los parámetros de la celda, las fallas y las advertencias. Si se activan las casillas que se encuentran a la izquierda de los parámetros (tilde con el mouse), se puede ver la evolución de los valores mediante una representación gráfica.

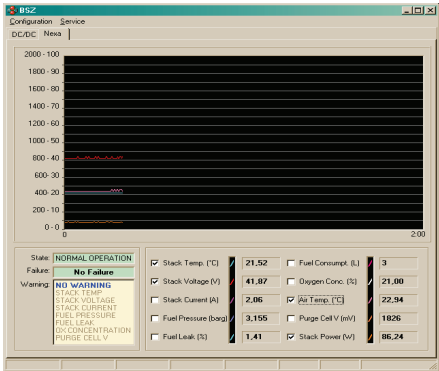


Figura 5.12. Menú del segundo registro del programa de visualización.

Ajuste de los valores de referencia:

Existen dos caminos para cambiar los valores de referencia, que modifican las características de carga [2]:

- Ajuste mediante el programa de visualización y grabado de los parámetros en una EEPROM.
- Elegir los parámetros de la característica de carga desde una hoja de datos pregrabada.

La selección del modo se efectúa con una llave rotativa de 16 puntos (S1), en la placa de control, Figura 5.13.

Ajuste por programa:

Para utilizar este modo de operación, la llave rotativa (S1) tiene que estar en la posición “E”. Los siguientes parámetros y sus valores límites, se ajustan por el programa y se graban en la EEPROM:

- V_ch_Min (21,0 V a 25,0 V)
- V_ch_Max (25,2 V a 30,0 V)
- t_reload (5s a 85min)
- I_ch_Max (0 A a 55 A)
- I_Change (0 A a 55 A)

En el recuadro “ Set Values (valores ajustados)”, se muestran los valores de referencia (V_ch_Min, V_ch_Max, I_ch_max, I_Change, y t_reload), los cuales se transmiten al convertidor.

Ajuste de característica por hoja de datos:

Algunas características de carga vienen integradas en el programa del convertidor.

La tabla 5.11, muestra las distintas posiciones de la llave rotativa (S1), en la placa controladora, que se utilizan para ajustar esas características de carga pregrabadas [2].

Tabla 5.11. Posiciones de la llave S1, para ajustar distintas características de carga. Los valores entre paréntesis son los correspondientes al sistema de 24 V.

Position S1	V ch Max/V	V ch Min/V	t reload/min	I ch Max/A	I Change/A
0	13.8 (27.6)	11.0 (22.0)	15	110 (55.0)	12 (6)
1	13.8 (27.6)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
2	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	15	109 (54.5)	12 (6)
3	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
4	13.9 (27.8)	11.5 (23.0)	15	109 (54.5)	6 (3)
5	13.9 (28.8)	11.5 (23.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
6	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
7	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
8	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
9	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
A	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
B	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
C	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)
D	14.4 (28.8)	11.0 (22.0)	45	109 (54.5)	12 (6)

Códigos de error:

Los errores de la celda y el convertidor, que se muestran tanto en la pantalla LCD como en el programa de visualización, se resumen en la Tabla 5.12.

En la pantalla del software se presentan los siguientes códigos en correspondencia con los errores descritos en la tabla 5.12:

```

0x02 TEMP_Error
0x04 V_Out_MIN_Error
0x08 V_Out_Max_Error
0x10 V_Nexa_Min_Error
0x20 V_Nexa_Max_Error
0x40 I_bat_Max_Error
0x80 Nexa-Start_Error

```

El código de error se visualizará en la pantalla inmediatamente de producido el error. Si ocurren dos o más errores, se visualizará la suma de los códigos individuales. El convertidor detiene

la carga de la batería con cualquiera de los errores descritos y si la tensión de la batería cae por debajo de los 17,7 V, el sistema se apaga solo. Los errores y advertencias de la celda, se pueden consultar en el manual de usuario [1].

Tabla 5.12. Errores de la celda y del convertidor.

ERROR	Condición de SET	Condición de RESET
I_bat_Max_Error	$I_{bat} > 60 \text{ A}$	Después de 30s → re-encender si $I_{bat} < 60 \text{ A}$
U_bat_Max_Error	$U_{bat} > 35 \text{ V}$	Después de 30s → re-encender si $U_{bat} < 34 \text{ V}$
U_bat_Min_Error	$U_{bat} < 18 \text{ V}$	Después de 30s → re-encender si $U_{bat} > 18,4 \text{ V}$
U_Nexa_Max_Error	$U_{Nexa} > 50 \text{ V}$	Después de 30s → re-encender si $U_{Nexa} < 50 \text{ V}$
U_Nexa_Min_Error	$U_{Nexa} < 26 \text{ V}$ y Nexa_OK	Después de 30s → re-encender
Nexa_Error	-Nexa_OK no está presente 1 min después de la señal - Enable_Nexa Nexa_OK fue reseteado por la Nexa	Después de 30s → re-encender
Temp_Error	Temperatura del disipador de calor $> 80 \text{ °C}$	Temperatura del disipador de calor $< 70 \text{ °C}$

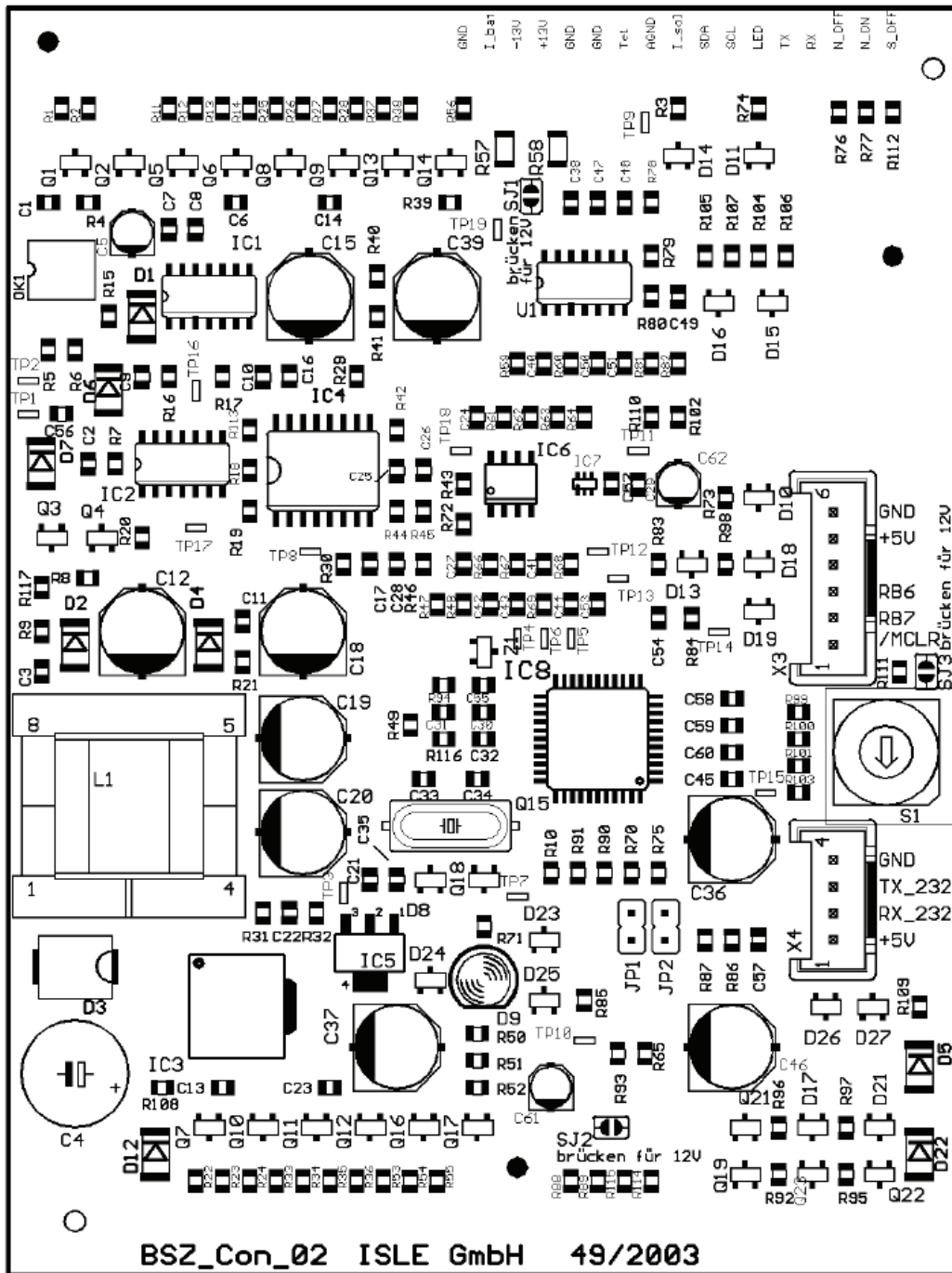


Figura 5.13. Placa de control. Ubicación de llave selectora S1 [2].

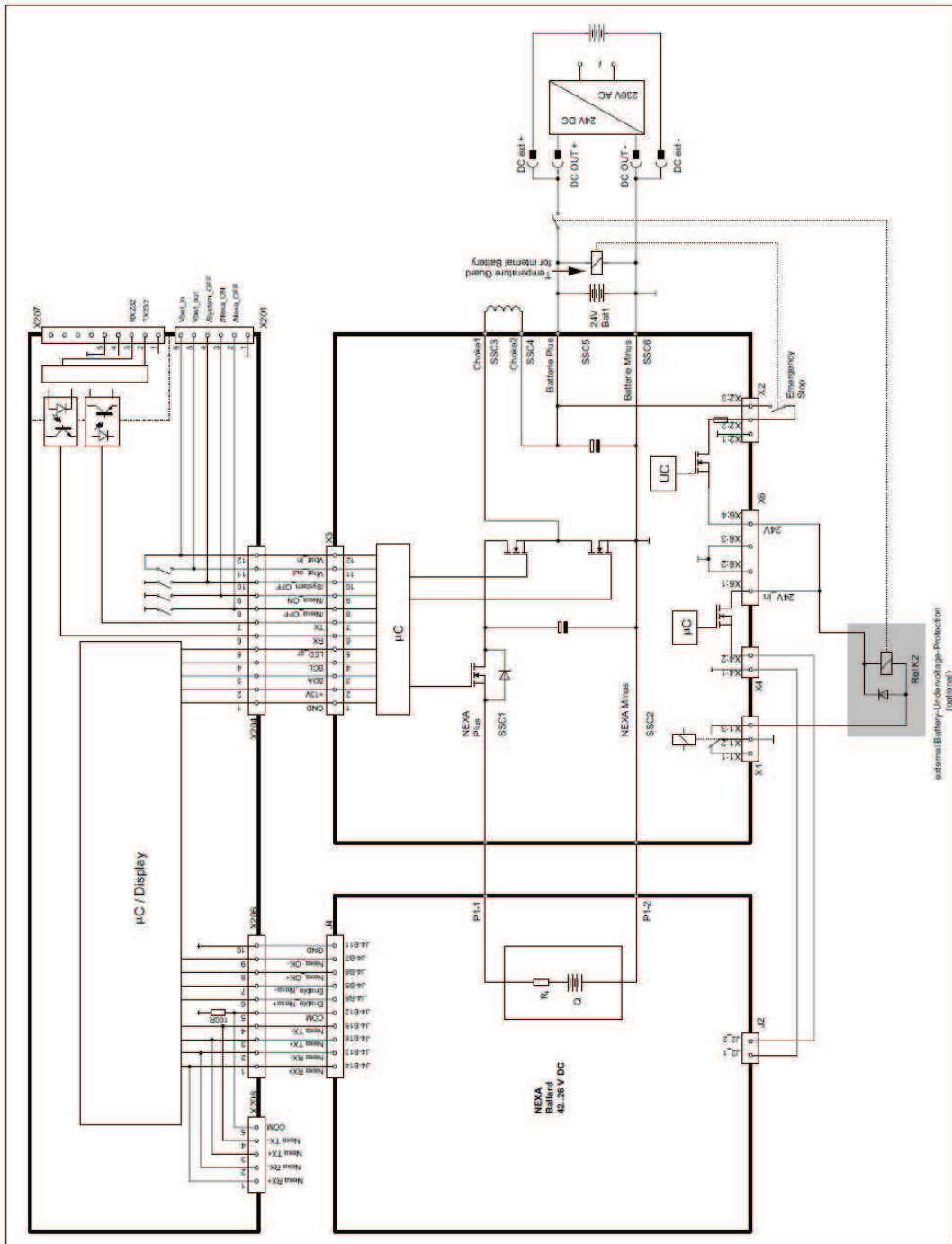


Figura 5.14. Conexión eléctrica del sistema.

Referencias

- [1] Nexa™ Power Module User's manual. Ballard Power Systems Inc. (2003)
- [2] BSZ PG 1200 Technical Description version:1.2. ISLE GmbH, Ilmenau, Germany. (2003)
- [3] Installation guide for 24 V DC/DC Converter. Heliocentrics Energie Systeme GmbH, (2005)
- [4] Universal Analog Toxic Gas Transmitter. Operation & Maintenance Manual. Freedom™ 5000. SCOTT Health & Safety. (2007).

Capítulo 6

Eficiencia de las celdas de combustible

6.1 Introducción

El rendimiento de las celdas de combustible se calcula a partir de la eficiencia, que es una de sus principales ventajas, más aún cuando se las comparan con los motores de combustión interna o las baterías tradicionales. La eficiencia termodinámica óptima (ó límite de Carnot) de una máquina térmica se conoce como:

$$\text{Eficiencia}_{\text{máx}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (6.1)$$

Donde:

T_1 = Temperatura absoluta del gas a la entrada (en K)

T_2 = Temperatura absoluta del gas a la salida (en K)

A partir de esta expresión, donde se observa que las temperaturas están limitadas por la del ambiente (T_1) y la que soportan los materiales (T_2), se obtiene un valor del rendimiento máximo generalmente bastante bajo. Sin embargo en las celdas de combustible, la eficiencia en la conversión de energía no está ligada a sus temperaturas de funcionamiento y se obtiene un rendimiento de mayor valor.

En la Figura 6.1 se comparan los valores de eficiencia de una celda de combustible con la de otros sistemas de generación de potencia eléctrica [1].

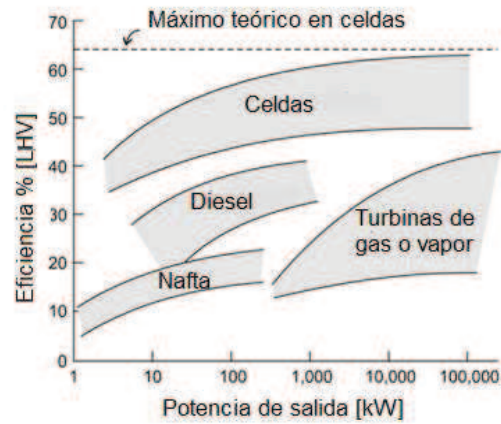


Figura 6.1. Comparación de eficiencias.

El alto valor de eficiencia de las celdas se debe a que poseen las siguientes características:

- Tienen una eficiencia térmica específica más alta que las máquinas térmicas.
- Exhiben un mejor rendimiento en función de la variación de la carga.
- No experimentan una caída brusca en la eficiencia cuando el tamaño y la capacidad del generador eléctrico disminuyen.
- Exhiben una eficiencia más alta a baja carga que a plena carga.
- Presentan menor valor de variación de eficiencia en todo el rango de operación.
- Son modulares en su construcción y con una eficiencia constante independientemente del tamaño.
- Cuando se usan reformadores de combustible en conjunto con las celdas de combustible, disminuye la eficiencia del sistema ya que éstos no son eficientes a baja carga.
- Muestran una buena característica de seguimiento de la carga.
- Al igual que las baterías tradicionales, son dispositivos de estado sólido que reaccionan química e instantáneamente a los cambios de la carga

- Los sistemas de celdas de combustible que poseen dispositivos auxiliares predominantemente mecánicos, presentan su propio tiempo de respuesta a los cambios en la demanda de la carga.
- Los sistemas que operan con hidrógeno puro tienden a tener una respuesta excelente a las sobrecargas.

Si las celdas de combustible se utilizan como dispositivo generador de energía eléctrica, requieren menos transformaciones de energía que las asociadas a una máquina térmica, sin embargo cuando se las utiliza como dispositivo generador de energía mecánica, requieren igual número de conversiones, aunque las transformaciones específicas sean diferentes. Esta es la causa por la cual las celdas de combustible se adaptan mejor a los usos que requieren como producto final energía eléctrica.

En la figura 6.2 se muestran en un cuadro comparativo las transformaciones energéticas hasta obtener energía eléctrica en las celdas de combustible, las baterías y las máquinas térmicas [1].

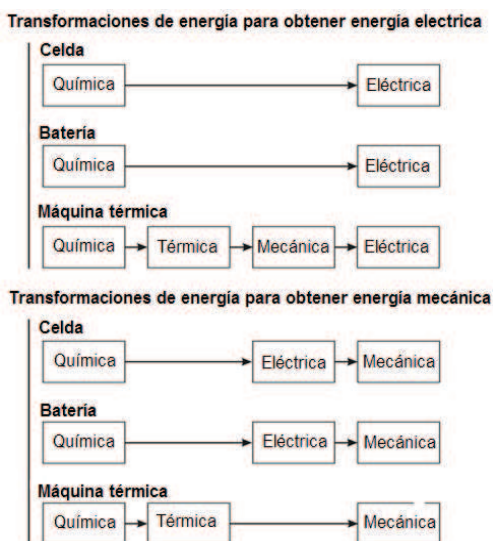


Figura 6.2. Transformaciones energéticas en celdas de combustibles, baterías y máquinas térmicas.

Los sistemas de celdas de combustible también se pueden utilizar en aplicaciones de co-generación, ya que además de la potencia eléctrica, generan agua pura caliente, pudiéndose utilizar como un sistema de calefacción en aplicaciones domésticas e industriales.

6.2 Energía disponible y voltaje a circuito abierto

En una celda de combustible la potencia eléctrica y la energía eléctrica de salida se calculan de manera sencilla, pero no es tan simple el cálculo de la energía química a la entrada y a la salida de la celda. Esta energía se calcula conociendo los cambios en la energía libre de Gibbs o energía de formación (ΔG_f), la cual se determina mediante la energía utilizada por los electrones que circulan por el circuito externo [2].

El cambio de la energía libre de Gibbs es la diferencia entre la energía libre de los productos y de los reactivos en la reacción química cuando el hidrógeno se combina con el oxígeno para formar agua:



$$\Delta G_f = G_f \text{ de los productos} - \Delta G_f \text{ de los reactivos} \quad (6.3)$$

Se calcula entonces la energía libre de Gibbs de formación por mol (g_f):

$$\Delta g_f = (g_f)_{\text{agua}} - (g_f)_{\text{hidrógeno}} - \frac{1}{2}(g_f)_{\text{oxígeno}} \quad (6.4)$$

A partir de la ecuación 6.4, se calcula la energía disponible; pero se debe tener en cuenta que esta energía libre de formación no es constante ya que depende de la temperatura y del estado del agua ya sea líquido o gaseoso.

En la Tabla 6.1, se muestran los valores de Δg_f de la reacción de formación de agua para varias temperaturas y estados [2].

Tabla 6.1. Valores de Δg_f para la reacción de formación de agua.

Agua producida	Temperatura [°C]	Δg_f [kJ mol ⁻¹]
Líquido	25	-237,2
Líquido	80	-228,2
Gas	80	-226,1
Gas	100	-225,2
Gas	200	-220,4

Considerando el proceso reversible, toda la energía libre de Gibbs se convierte en energía eléctrica y a partir de ese valor se calcula el voltaje a circuito abierto de la celda.

El trabajo eléctrico realizado para mover los electrones, producto de la reacción, en el circuito externo, se expresa a partir del voltaje de la celda (E):

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{carga} \times \text{voltaje} = -2 \times F \times E \quad [\text{Joules}] \quad (6.5)$$

Donde F es la constante de Faraday, o la carga de un mol de electrones.

Como el sistema es reversible, el trabajo eléctrico tiene el mismo valor que la energía libre de Gibbs liberada en la reacción:

$$\Delta g_f = -2 \times F \times E \quad (6.6)$$

Por lo tanto se puede calcular el voltaje a circuito abierto de la celda como [2]:

$$E = \frac{-\Delta g_f}{2F} \quad (6.7)$$

6.3 Limitación de la eficiencia

Cuando toda la energía se convierte en energía eléctrica, se podría suponer que la eficiencia es del 100%. Sin embargo la energía eléctrica que se obtiene, se la calcula a partir del cambio de la entalpía de formación Δh_f de la reacción 6.2, donde se debe tener en cuenta el calor generado y la entropía de la reacción. Este valor de la entalpía de formación, al igual que la energía libre de Gibbs, es negativo por convención, cuando se libera energía en la reacción.

Entonces la eficiencia de la celda de combustible se calcula como:

$$\eta = \frac{\text{energía eléctrica producida por mol de combustible}}{-\Delta h_f} \quad (6.8)$$

Se debe tener en cuenta si en la reacción de formación se produce agua en estado líquido o gaseoso ya que el valor de Δh_f es distinto:

$$\Delta h_f (\text{líquido}) = -285,84 \text{ kJmol}^{-1} \quad (6.9)$$

$$\Delta h_f (\text{gas}) = -241,83 \text{ kJmol}^{-1} \quad (6.10)$$

El valor del Δh_f del estado líquido es más alto por lo cual también se lo conoce como el poder calorífico superior (HHV) y el del estado gaseoso es más bajo y se lo denomina poder calorífico inferior (LHV). De esta forma el valor de eficiencia debe estar referenciado a uno u otro

valor. Teniendo en cuenta la definición, y sabiendo que la máxima energía eléctrica aprovechable es igual a la variación de la energía libre de Gibbs se calcula la máxima eficiencia posible como:

$$\text{Máxima eficiencia posible} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \times 100 \% \quad (6.11)$$

Esta eficiencia máxima alcanzable también se la conoce como “eficiencia termodinámica” [2].

En la Tabla 6.2 se indican los valores máximos de eficiencia y voltaje a circuito abierto de celdas de combustible, referenciados al valor superior (HHV).

Tabla 6.2. Valores máximo de voltaje a circuito abierto y de eficiencia referenciados al valor superior (HHV).

Agua producida	Temperatura [°C]	Δg_f [kJmol ⁻¹]	Voltaje máximo $V_{\text{máx}}$ [V]	Límite de eficiencia %
Líquido	25	-237,2	1,23	83
Líquido	80	-228,2	1,18	80
Gas	100	-225,2	1,17	79
Gas	200	-220,4	1,14	77

A partir de los valores de la tabla, se observa que cuando las celdas funcionan a bajas temperaturas su voltaje a circuito abierto es mayor, pero a medida que aumenta la temperatura disminuye la pérdida de voltaje cuando la celda entrega corriente. En la práctica los valores medidos de voltajes de funcionamiento de la celda son mayores a temperaturas elevadas.

6.4 Relación entre la eficiencia y el voltaje de celda

Cuando la celda funciona en forma ideal existe una relación entre la máxima eficiencia y el máximo voltaje a circuito abierto ($V_{\text{máx}}$). Sin embargo la eficiencia “real” de una celda se puede determinar teniendo en cuenta la tensión en cada instante (valor actual, V_c) de la celda como:

$$\text{Eficiencia de celda} = \eta = \frac{V_c}{V_{\text{máx}}} \times 100 \% \quad (6.12)$$

En la práctica, durante la reacción, una pequeña parte del combustible entregado a la celda pasa sin reaccionar, por lo tanto se debe definir el coeficiente de utilización del combustible, como:

$$\mu_f = \frac{\text{masa de combustible que reacciona en la celda}}{\text{masa de combustibe que ingresa a la celda}} \quad (6.13)$$

Entonces, la eficiencia se calcula como:

$$\eta = \mu_f \frac{V_c}{V_{\text{max}}} \times 100\% \quad (6.14)$$

Generalmente se estima el valor μ_f , donde una buena estimación es 0,95, con lo cual la eficiencia de la celda de combustible puede calcularse fácilmente teniendo en cuenta solo el valor actual de su voltaje [2].

El valor de la energía libre de Gibbs depende de la temperatura, la presión y la concentración de los gases reactivos por lo tanto, de ellos también depende el voltaje de la celda.

Para calcular la variación de la energía libre de Gibbs se utiliza la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{\text{H}_2} \times (P_{\text{O}_2})^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right] \quad (6.15)$$

En la misma se supone que las presiones de los reactivos y los productos se expresan en bar y se produce agua en estado gaseoso.

El voltaje máximo ($V_{\text{máx}}$) de circuito abierto a presión normal se indica como E^0 y su valor se obtiene de la Tabla 6.2. Así el voltaje E calculado por medio de la ecuación 6.15, es el denominado voltaje de Nernst y se supone que es el voltaje de la celda funcionando en forma reversible con valores de temperatura y presión determinados [2].

6.5 Pérdidas e irreversibilidades

En la figura 6.3, se muestra el voltaje de salida de una celda que funciona a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a una presión normal, donde se evidencia la diferencia entre el voltaje que debería esperarse si la celda funcionara en forma ideal o reversible y el voltaje actual o real [2].

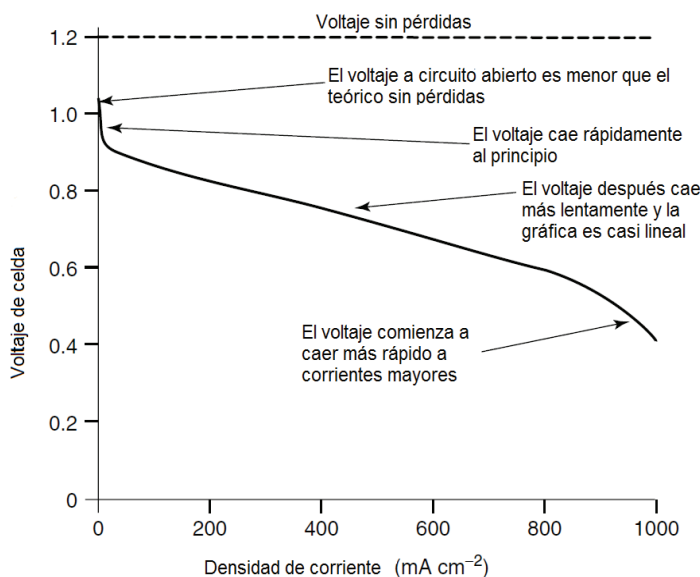


Figura 6.3. Voltaje de salida de la celda en función de la densidad de corriente.

A la diferencia entre el voltaje ideal y el real se la denomina sobrevoltaje o sobrepotencial; algunos autores lo denominan también polarización, irreversibilidades ó pérdidas con caídas de voltajes. A continuación se describen algunas de las causa del sobrepotencial:

Pérdidas por activación:

Se produce porque las reacciones químicas que se desarrollan en la superficie de los electrodos tienen un valor bajo de velocidad de reacción. Así, durante la reacción química se pierde una parte del voltaje generado por el pasaje de electrones de un electrodo al otro. Esta caída de voltaje presenta una característica no-lineal muy acentuada y se calcula por medio de la ecuación de Tafel:

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (6.16)$$

Donde A es una constante, cuyo valor será alto si la velocidad de reacción es lenta. En la figura 6.4 se observa que cuando el sobrevoltaje es cero, la densidad de corriente de intercambio (i_0) tendrá un valor constante que aumenta cuando varía la velocidad de la reacción,

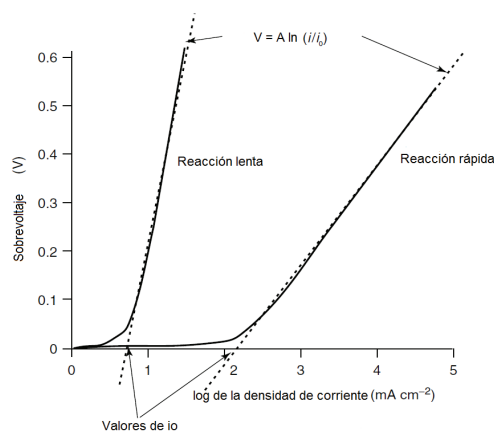


Figura 6.4. Sobrevoltaje de activación.

La densidad de corriente i_0 , es un parámetro muy importante cuando se pretende disminuir el sobrevoltaje. Su valor se debe incrementar cuando se pretende mejorar el rendimiento de la celda de combustible, lo cual se logra:

- Aumentando la temperatura de la celda: para celdas de baja temperatura, i_0 , tiene un valor de alrededor de $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, mientras que para una celda de 800°C , este valor es de 10 mA cm^{-2} .
- Utilizando distintos metales catalizadores: el valor de i_0 para distintos metales se indican en la tabla 6.3:

Tabla 6.3. Valores de i_0 para distintos metales colocados como electrodos de hidrógeno.

Metal	$i_0 \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$
Pb	$2,5 \times 10^{-13}$
Zn	3×10^{-11}
Ag	4×10^{-7}
Ni	6×10^{-6}
Pt	5×10^{-4}
Pd	4×10^{-3}

- Aumentando la porosidad de los electrodos: esto aumenta el área nominal e incrementa el valor de i_0 .
- Aumentando la concentración de reactivo, por ejemplo utilizando oxígeno puro en lugar de aire, con lo cual los sitios catalíticos son más aprovechados por los reactivos.
- Aumentando la presión: esto también se debe a que aumenta la ocupación de los sitios catalíticos.

El sobrevoltaje de activación es la irreversibilidad más importante en las celdas de combustible de baja y media temperatura y ocurre preferentemente en el cátodo, su efecto se incrementa en ambos electrodos cuando se utiliza un combustible distinto al hidrógeno, por ejemplo metanol. Las pérdidas por activación son menos importantes a altas temperaturas [2].

Pérdidas por combustible residual y corriente interna:

Estas pérdidas se deben al combustible residual que traspasa el electrolito y en menor medida a la conducción de electrones a través del electrolito. Generalmente estas pérdidas son pequeñas, sin embargo tienen cierta influencia en la tensión a circuito abierto en las celdas de baja temperatura.

También se puede producir pérdida por difusión de combustible a través del electrolito desde el ánodo al cátodo; este combustible reacciona con el oxígeno y no genera corriente en la celda, pero si produce una caída de voltaje a circuito abierto.

En las celdas PEM, cuando funcionan con aire a presión normal, el voltaje podrá disminuir hasta 0,2 V con respecto al voltaje reversible ideal esperado.

Pérdidas óhmicas:

Son las pérdidas debidas a la resistencia interna de los electrodos y a la resistencia al flujo de iones por el electrolito, ya que la caída del voltaje es proporcional a la corriente desarrollada en la celda. En la mayoría de las celdas el valor de la resistencia se debe fundamentalmente al electrolito, aunque también influyen las placas bipolares que interconectan las celdas individuales.

La ecuación para hallar la caída de voltaje es:

$$\Delta V_{\text{ohm}} = i r \quad (6.17)$$

Donde i es la densidad de corriente en mA cm^{-2} y r es la resistencia específica en $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

Las pérdidas óhmicas se pueden disminuir teniendo en cuenta que:

- Se deben utilizar electrodos con la mayor conductividad eléctrica posible.
- Las placas bipolares deben poseer un buen diseño y estar construidas de un material adecuado.
- El electrolito debe tener un espesor muy delgado ya que el factor tamaño interfiere en el funcionamiento.

Pérdidas por concentración o transporte de masa:

Las pérdidas por concentración se presentan cuando varían las concentraciones de los reactivos en los electrodos de la celda; esto ocasiona inconvenientes en el transporte del reactivo sobre la superficie de los electrodos y se produce la pérdida por transporte de masa.

Para calcular la caída de voltaje provocada por estas pérdidas, se utiliza una ecuación empírica que la relaciona con la intensidad de corriente en la forma:

$$\Delta V_{\text{trans}} = m \exp(n i) \quad (6.18)$$

Donde:

$$m = 3 \times 10^{-5} \text{ V}$$

$$n = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mA}^{-1}.$$

Las pérdidas por transporte de masa son importantes cuando:

- Se utiliza un reformador para el combustible, ya que dificulta la variación de la velocidad de abastecimiento de hidrógeno de acuerdo con la demanda.
- El aire que llega al cátodo no tiene una buena circulación, por lo que se bloquea el abastecimiento de oxígeno y aumenta la concentración de nitrógeno.

- Durante el proceso de remoción del agua en la membrana intercambiadora de protones de las PEMFC.

Suma de todas las irreversibilidades:

El voltaje de operación de una celda de combustible se calcula como:

$$V = E - \Delta V_{\text{ohm}} - \Delta V_{\text{act}} - \Delta V_{\text{trans}} \quad (6.19)$$

$$V = E - i r - A \ln \left[\frac{i + i_n}{i_0} \right] + m \exp(n i) \quad (6.20)$$

Donde:

E : voltaje reversible de circuito abierto ($V_{\text{máx}}$)

i_n : densidad de corriente debido al paso de combustible y las corrientes internas.

A : pendiente de la recta de Tafel.

i_0 : densidad de corriente de intercambio en el cátodo cuando el sobrevoltaje catódico es mayor que el anódico o una función de ambas densidades de corriente de intercambio.

r : resistencia específica.

El valor de la corriente i_n permite explicar la caída de voltaje a circuito abierto pero como es una magnitud muy pequeña resulta muy difícil de medir. Así su valor es despreciable frente a las otras pérdidas producidas cuando circula corriente, por lo que el sobrevoltaje de activación se calcula como:

$$\Delta V_{\text{act}} = A \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) = A \ln(i) - A \ln(i_0) \quad (6.21)$$

Se define entonces el voltaje a circuito abierto (E_{oc}) como la suma del voltaje E con el término constante de la ecuación (6.20) resulta entonces que:

$$E_{oc} = E + A \ln(i_0) \quad (6.22)$$

Entonces la expresión para calcular el voltaje de operación será:

$$V = E_{oc} - i r - A \ln(i) + m \exp(n i) \quad (6.23)$$

En la Tabla 6.4 se indican los valores de las constantes de la ecuación de sobrevoltaje obtenidos para la celda Ballard modelo Mark V [2].

Tabla 6.4. Valores de constantes de la ecuación de sobrevoltaje.

Constante	Ballard Mark V PEMFC a 70 ° C
E_{oc} (V)	1.031
r ($k\Omega cm^2$)	$2,45 \times 10^{-4}$
A (V)	0,03
m (V)	$2,11 \times 10^{-5}$
n ($cm^2 mA^{-1}$)	8×10^{-3}

La capa con doble carga:

El fenómeno de la capa con doble carga se presenta cuando dos materiales están en contacto y transfieren cargas de uno a otro y se forma así, en la zona de unión, una capa con doble carga. Este fenómeno se puede encontrar en sistemas electroquímicos por efecto de la difusión (como en

los semiconductores), por las reacciones de los electrones en los electrodos y los iones en el electrolito, y como consecuencia del voltaje aplicado. En la Figura 6.5 se presenta el ejemplo del cátodo de una celda con electrolito ácido, en la misma los electrones llegan a la superficie del electrodo y los iones H^+ son atraídos a la superficie del electrolito. Ambos se combinan con el oxígeno que alimenta al cátodo y se produce la siguiente reacción catódica:

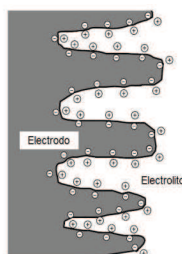


Figura 6.5. La capa de doble carga en la superficie del cátodo.

La probabilidad de que ocurra la reacción dependerá de la densidad de cargas, tanto de electrones como de iones, que se encuentran en los electrodos y en el electrolito. A mayor cantidad de cargas, mayor será la corriente. Sin embargo la acumulación de cargas en la interface del electrodo y el catalizador, provocará un voltaje que es el sobrevoltaje de activación mencionado anteriormente. De esta forma el sobrevoltaje de activación puede explicarse a partir del fenómeno de la capa con doble carga.

La carga que se encuentra próxima a la interface del electrodo con el electrolito se comporta como un capacitor eléctrico, así cuando se producen cambios de corriente se necesitará un tiempo para que las cargas y por lo tanto el voltaje varíen. El comportamiento del sobrevoltaje de activación difiere de la variación de voltaje por pérdidas óhmicas. De esta forma cuando la corriente

cambia rápidamente, el voltaje de operación de la celda cambia inmediatamente debido a la resistencia óhmica pero requiere más tiempo para llegar a su valor final de equilibrio.

Una forma de modelar el fenómeno es utilizando un circuito eléctrico, donde la capa con doble carga está representada por un capacitor, cuyo valor de capacidad será del orden de algunos pocos faradios, pero que en términos eléctricos representan valores altos. En la figura 6.6 se representa un circuito donde:

- La resistencia R_r , representa las pérdidas óhmicas, así una variación de corriente origina una caída de voltaje.
- La resistencia R_a representa el sobrevoltaje de activación y el capacitor suaviza cualquier caída de voltaje en ese resistor.

El efecto de la capacidad de la capa con doble carga mejora el rendimiento dinámico de la celda de combustible, ya que se produce un cambio gradual del voltaje como respuesta a los cambios de corriente [2].

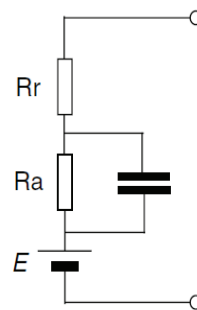


Figura 6.6. Circuito equivalente de una celda de combustible.

6.6 Procedimiento experimental para hallar la eficiencia del módulo Nexa Power™

Eficiencia según el valor del voltaje de la celda.

La eficiencia térmica o termodinámica de una celda (ecuación 6.11) se calcula como:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{228,2}{285,8} \times 100 = 80 \% \quad (6.25)$$

Suponiendo una temperatura de funcionamiento de 80 °C, a partir de la Tabla 6.1 se obtiene el valor de 228,2 y con los datos de la Tabla 6.2 se calcula un valor de 1,18V para el voltaje de celda máximo a circuito abierto. Este voltaje, si la celda funcionara en forma ideal debería mantenerse para cualquier estado de carga, sin embargo debido a las pérdidas por las irreversibilidades, el voltaje cae cuando aumenta la corriente, entonces la eficiencia real de una celda se expresa en función de la relación entre el voltaje actual ó real y el voltaje ideal, por lo tanto:

$$\eta_{\text{real}} = \frac{\text{energía utilizada}}{\Delta H} = \frac{\text{potencia útil}}{\Delta G} \times 0,8 \quad (6.26)$$

$$\eta_{\text{real}} = \frac{V_{\text{actual}} I}{V_{\text{ideal}} I} \times 0,8 = \frac{V_{\text{actual}}}{V_{\text{ideal}}} \times 0,8 \quad (6.27)$$

Reemplazando el valor V_{ideal} , por el valor obtenido de la Tabla 6.2:

$$\eta_{\text{real}} = \frac{V_{\text{actual}}}{1,18} \times 0,8 = 0,68 \times V_{\text{actual}} \quad (6.28)$$

Si se afecta este valor de rendimiento por el coeficiente de utilización de combustible, según ecuación (6.13), la eficiencia se expresa como:

$$\text{Eficiencia}_{\text{cel}} = \mu_f \times \eta_{\text{real}} = \mu_f \times 0,68 V_{\text{actual}} \quad (6.29)$$

Recordando que una buena estimación para el valor de μ_f es 0,95.

Para determinar en forma experimental la eficiencia de la celda, se efectúan mediciones de la tensión de salida, antes del sistema de acondicionamiento de potencia, para distintas corrientes de carga que se indican en la tabla 6.5. En la Figura 6.7 se representa la variación de los valores de la tensión de salida, para los distintos valores de corriente.

Tabla 6.5. Valores medidos de voltajes de celda.

Corriente [A]	Voltaje de batería [V]	Voltaje de celda V_{actual} [V]
5	39	0,83
10	36	0,77
15	34	0,72
20	33	0,70
25	32,5	0,69
30	32	0,68
35	30	0,64
40	28	0,59
45	27,5	0,58

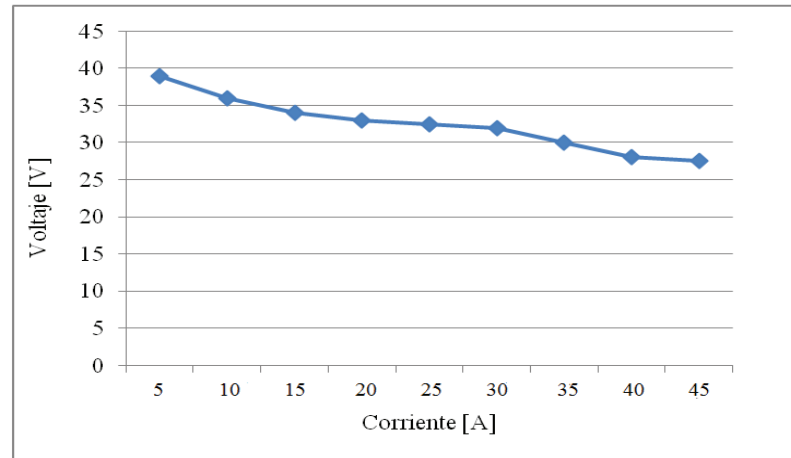


Figura 6.7. Valores medidos de voltaje de la batería de celdas para distinta corrientes.

Utilizando la ecuación (6.28), se calcula la eficiencia de la celda con los valores de voltajes medidos. Los valores obtenidos se expresan en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Valores de eficiencia a partir de los valores de voltaje de celda.

Corriente [A]	Voltaje de celda V_{actual} [V]	Eficiencia [%]
5	0,83	53
10	0,77	50
15	0,72	46
20	0,70	45
25	0,69	44
30	0,68	44
35	0,64	41
40	0,59	38
45	0,58	37

Eficiencia según el consumo de hidrógeno:

La eficiencia también puede calcularse relacionando la potencia eléctrica de salida con la energía contenida en el hidrógeno consumido:

$$\text{Eficiencia}_{\text{cel}} = \frac{\text{energía eléctrica entregada por la celda}}{\text{energía del hidrógeno consumido}} \quad (6.30)$$

En la Tabla 6.7 se presentan los valores medidos del consumo de hidrógeno y la potencia de salida de la celda para los distintos valores de corriente de carga. Para calcular el consumo de hidrógeno se estudia la masa de hidrógeno consumido de acuerdo con la corriente entregada por la celda: [2]

$$m_h = 0,037605 \frac{\text{kg}}{\text{hora} \times \text{kA}} \quad (6.31)$$

Tabla 6.7. Valores medidos de consumo de hidrógeno para distintas potencias de salida.

Corriente	Hidrógeno consumido	Potencia medida
[A]	[slpm]	[W]
5	2	195
10	3,8	360
15	5,5	510
20	7,5	660
25	9,2	812
30	11,3	960
35	13,2	1050
40	15,1	1120
45	17,2	1237

Entonces conociendo la potencia total entregada por la celda y el voltaje de celda individual, se puede escribir la ecuación anterior como:

$$m_h = \left(\frac{P}{V_{\text{actual}} \times 1.000} \right) \times 0,037605 \frac{\text{kg}}{\text{hora}} \quad (6.32)$$

Donde P es la potencia entregada por la celda.

Para obtener los valores de masa de hidrógeno consumido, la fórmula anterior debe afectarse por el coeficiente de utilización de combustible:

$$m_h \mu_f^{-1} = \left(\frac{P}{V_{\text{actual}} \times 1.000} \right) \times 0,037605 \times 0,95^{-1} \left[\frac{\text{kg}}{\text{hora}} \right] \quad (6.33)$$

Usando para la densidad del hidrógeno un valor de $0,0838 \text{ kg.m}^{-3}$, se obtiene el hidrogeno consumido expresado en litros; en la tabla 6.8 se presentan los valores de consumo de hidrógeno en litros por minuto calculados para las distintas potencias de salida como así también el necesario para alimentar los equipos auxiliares de la celda. En particular el consumo de potencia de los equipos auxiliares se obtiene del manual del fabricante [3].

En la Figura 6.8, se realiza el esquema para representar todas las potencias involucradas en el módulo de celda [4].

Utilizando el valor de la densidad de energía del hidrógeno ($3,33 \text{ Wh.litros}^{-1}$) se calculan los valores de eficiencia a partir de los valores medidos y luego se los compara con los valores calculados de consumo de hidrógeno. En la Tabla 6.9 se presentan los valores de energía de hidrógeno consumido, obtenidos a partir de valores medidos y calculados.

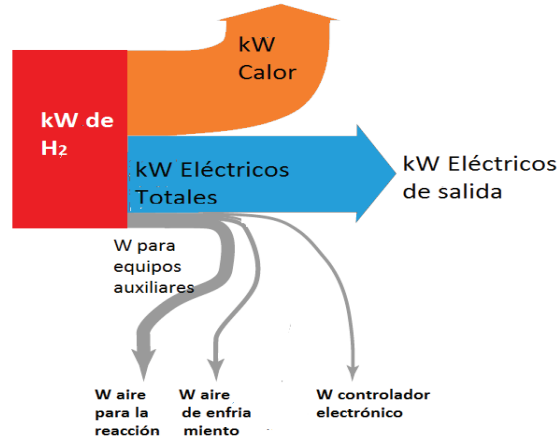


Figura 6.8. Potencias involucradas en el funcionamiento del módulo de celdas.

Tabla 6.8. Valores calculados de consumo de hidrógeno para la potencia de salida y la potencia de los equipos auxiliares.

Corriente [A]	Potencia medida [W]	Hidrógeno consumido [slpm]	Potencia auxiliar [W]	Hidrógeno consumido [slpm]
5	195	1,85	50	0,46
10	360	3,68	80	0,81
15	510	5,58	100	1,10
20	660	7,42	120	1,34
25	812	9,26	150	1,71
30	960	11,11	180	2,08
35	1050	12,91	200	2,46
40	1120	14,84	220	2,94
45	1237	16,77	260	3,52

Finalmente aplicando la ecuación 6.30, se obtienen los valores de eficiencia y se representan en la Tabla 6.10.

En la figura 6.9 se comparan las eficiencias obtenidas a partir de:

- los valores de voltaje de la celda,
- del consumo de hidrógeno medido,
- del consumo de hidrógeno calculado.

Tabla 6.9. Valores de energía de hidrógeno consumido a partir de valores medidos y calculados.

Corriente [A]	Energía consumida medida [Wh]	Energía consumida calculada [Wh]
5	399,6	461,54
10	759,24	897,10
15	1098,9	1334,66
20	1498,5	1750,25
25	1838,16	2191,81
30	2257,74	2635,36
35	2637,36	3070,93
40	3016,98	3552,44
45	3436,56	4053,94

Tabla 6.10. Valores de eficiencia según el consumo de hidrógeno medido y calculado.

Corriente [A]	Eficiencia según el consumo medido [%]	Eficiencia según el consumo calculado [%]
5	61	51
10	58	49
15	55	46
20	52	45
25	52	44
30	50	43
35	47	41
40	0,44	38
45	43	37

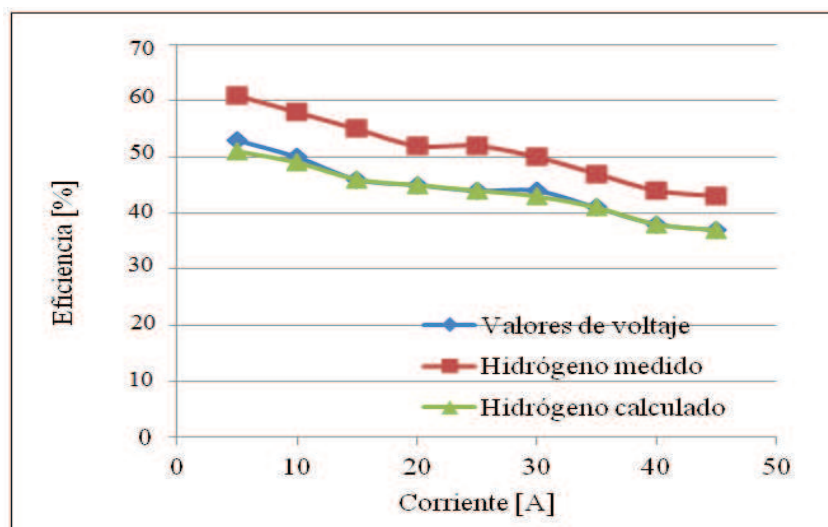


Figura 6.9. Eficiencias según el voltaje de celda, según el consumo de hidrógeno medido y según el consumo de hidrógeno calculado.

Eficiencia de todo el sistema. Módulo y equipos para el acondicionamiento de la potencia de salida:

Para calcular la eficiencia total del sistema se deben tener en cuenta los rendimientos de todos los componentes que conforman el sistema de acondicionamiento de potencia. En la Figura 6.10 se muestra un esquema de los módulos que forman parte del sistema y la forma como se ordenan: [4]

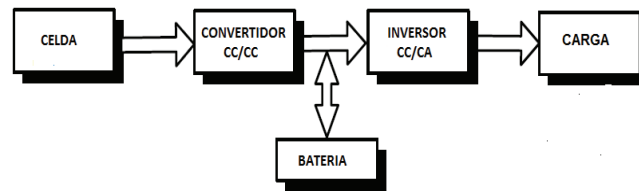


Figura 6.10. Esquema del sistema. Módulo de celda y equipos para el acondicionamiento de potencia de salida.

η_{cc} : eficiencia del convertidor CC/CC = 95%

η_{ca} : eficiencia del Inversor CC/CA = 95%

La eficiencia total se calcula como:

$$\text{Eficiencia}_{\text{TOTAL}} = \text{Eficiencia}_{\text{cel}} \times \eta_{cc} \times \eta_{ca} \quad (6.34)$$

Para comparar la eficiencia de la celda con la de otros sistemas de generación tradicionales se utiliza el resultado de la eficiencia total, este valor puede incrementarse con el proceso de cogeneración, que es el aprovechamiento del calor y el agua producida durante la reacción.

6.7 Procedimiento experimental para determinar la cantidad de agua producida

La cantidad de agua producida se calcula por medio de la ecuación:

$$m_{\text{agua}} = 9,34 \times 10^{-8} \left(\frac{P}{V_{\text{actual}}} \right) \left[\frac{\text{kg}}{\text{s}} \right] \quad (6.35)$$

En la tabla 6.11 se presentan los valores medidos y calculados de agua producida, para distintas corrientes, también se los representa en la Figura 6.11 [2].

6.8 Vida útil de las celdas PEM

Las celdas de combustible permiten la producción de energía limpia, confiable y duradera, pero requieren un diseño adecuado. Las PEMFC utilizadas comercialmente deben poseer un diseño que permita un balance de costo óptimo y posea eficiencia, confiabilidad y durabilidad.

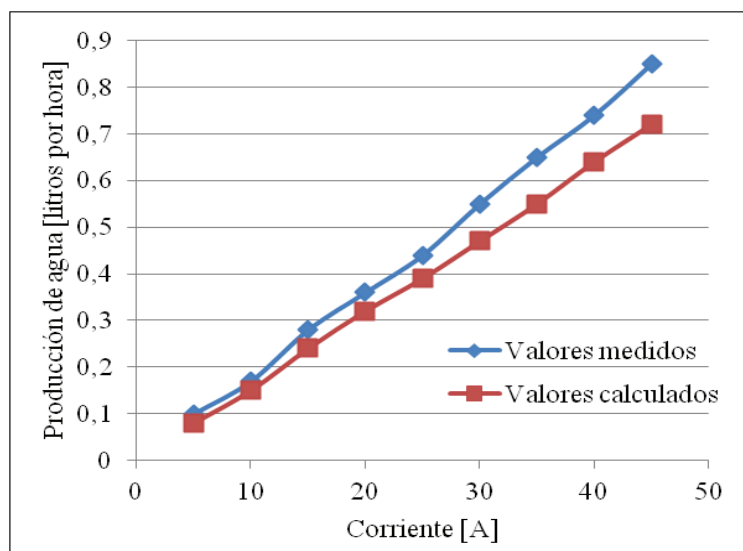


Figura 6.11. Representación de los valores medidos y calculados del agua producida.

Tabla 6.11. Valores medidos y calculados del agua producida para distintas corrientes.

Corriente	Consumo de agua medido	Consumo de agua calculado
[A]	[Litros/hora]	[Litros/hora]
5	0,10	0,08
10	0,17	0,15
15	0,28	0,24
20	0,36	0,32
25	0,44	0,39
30	0,55	0,47
35	0,65	0,55
40	0,74	0,64
45	0,85	0,72

La vida útil que se requiere de la celda varía en un amplio rango, según la aplicación en que se la utilizará, así, se demanda entre 3.000 a las 5.000 horas de funcionamiento para las aplicaciones de vehículos livianos, hasta las 20.000 horas de funcionamiento en autobuses, y hasta las 40.000 horas de funcionamiento para sistemas de aplicaciones estacionarias. También existen otros requerimientos de rangos de vida útil para otras aplicaciones como lo son las potencias portátiles o las fuentes de energía ininterrumpidas (UPS).

La degradación se mide normalmente teniendo en cuenta el rendimiento al comienzo y al final de su vida útil (BOL y EOL, respectivamente), y el rango de degradación se expresa en valores de caída de voltaje por hora (2 a 10 $\mu\text{V/h}$). También es importante medir la duración de la celda teniendo en cuenta las horas de funcionamiento y las horas en espera (stand by).

La capacidad que posee una celda de funcionar en un determinado rango de vida útil bajo determinadas condiciones se la denomina “flexibilidad funcional de la celda de combustible”. Ésta debe evaluarse teniendo en cuenta ciertas características de su funcionamiento a lo largo de su vida útil, entre las que se puede mencionar, la velocidad y composición de los flujos reactivos, temperatura de funcionamiento y del ambiente, presión de funcionamiento y del ambiente, niveles de humidificación, cargas pico soportadas, cantidad de arranques y paradas, ciclos de trabajo (incluyendo porcentajes de tiempo a diferentes cargas) y cantidad de respuestas a transitorios.

Los sistemas de celdas de combustible son inherentemente confiables debido a la ausencia de partes móviles en su funcionamiento, pero los materiales pueden ser propensos a degradación debido a la presencia de reactivos, de otros materiales diferentes (incluyendo el catalizador), potenciales eléctricos y densidad de corriente, y los rangos de temperaturas y presiones de funcionamiento. La vida útil de las celdas depende del diseño y manejo de esos componentes y su interacción. A menudo, esta vida alcanzada por una celda puede evaluarse por otras características, tales como, régimen de funcionamiento, costo y densidad de potencia.

La estimación de la vida útil y la probabilidad de fallas se realizan durante la etapa de desarrollo, y de esta manera conociendo los posibles mecanismos de fallas, se debe desarrollar una tecnología que minimice las mismas. Cabe aclarar que un sistema de celda de combustible se puede diseñar para cumplimentar un requisito específico de vida útil [5].

Características de degradación y vida útil del módulo Nexa™:

Las especificaciones de su vida útil son [3]:

- 1.500 horas de funcionamiento continuo
- 500 ciclos de arranque/parada
- Dos años de almacenaje

La Tabla 6.12, proporciona las características medidas de degradación y vida útil del módulo Nexa, considerando las siguientes condiciones de funcionamiento:

Tabla 6.12. Características de vida útil del módulo Nexa.

Operación	Condiciones	Valor de degradación	Periodo	Pérdidas
Estado	Plena carga (46A)	-25 mW/hr	1500 hr	-37 W
		-0,54 mV/hr		-0,8 V
	Media carga (<35A)	0 mW/hr	1500 hr	0 W
		0 mV/hr		0 V
Cargas dinámicas	De vacío a plena carga	0 mW/hr	1500 hr	0 W
		0 mV/hr		0 V
Encendido/apagado	0/46 A	-52 mW/ciclo	500 ciclos	-26 W
		-1,1 mV/ciclo		-0,56 V
Horas de almacenaje	-20 °C 5% HR	-8 mW/hr	1 mes	-5,5 W
		-0,17 mV/hr		-0,12 V
	20 °C 5 % HR	-25 mW/hr	1 mes	-18 W
		-0,56 mV/hr		-0,4 V
Congelamiento/descongelamiento	-20 °C a 40 °C	-1,0 W/ciclo	50 ciclos	-50 W
		-23 mV/ciclo		-1,1 V

- Funcionamiento a plena carga (46 A)
- Funcionamiento a media carga (<35 A)
- Comportamiento dinámico de carga para una variación desde vacío (0A) a plena carga (46A).
- Ciclos de Encendido/apagado.
- Almacenamiento a temperaturas bajo cero
- Almacenamiento a temperatura ambiente
- Ciclos de congelamiento/descongelamiento

6.9 Procedimiento experimental para el mantenimiento de la celda

Ejercicio de rejuvenecimiento:

La celda requiere un mantenimiento periódico para conservar un alto rendimiento y compensar las pérdidas que surgen por un almacenamiento prolongado o de falta de operación. La pérdida de rendimiento se caracteriza por la disminución de la tensión de salida o de la capacidad de potencia entregada. El rendimiento baja gradualmente cuando se incrementa el tiempo de almacenaje con una expectativa máxima de un 10% en un año. Las temperaturas elevadas de almacenaje aceleran las pérdidas de rendimiento, pudiendo incluso, en un caso extremo, no arrancar por no alcanzarse los valores permitidos para ello.

Las pérdidas por almacenaje son totalmente reversibles, y se eliminan mediante el funcionamiento, ya que durante este proceso la celda recuperará cualquier pérdida de rendimiento debida al almacenaje. Desde luego la celda que funciona frecuentemente o por largos períodos, no tendrá esta pérdida de rendimiento.

Ballard, tiene desarrollado para la celda un procedimiento de recuperación integrado y automático, que está implementado en el firmware. Si se dan las condiciones necesarias, durante la

secuencia de apagado, se incorpora un proceso de rejuvenecimiento automático para compensar las pérdidas de rendimiento debido al almacenamiento prolongado.

Para asegurar el máximo rendimiento de la celda, se debe realizar el mantenimiento del sistema cada 2 o 3 meses.

Para que la celda ejecute automáticamente el proceso de recuperación como parte de una secuencia extendida de apagado se deben reunir las siguientes condiciones de funcionamiento:

- a) El tiempo de funcionamiento del sistema medido por la placa de control debe ser de 10 a 30 minutos.
- b) El promedio de potencia del módulo de celdas, medida en los últimos 10 minutos de funcionamiento debe ser mayor a 200W.

La secuencia de apagado extendido para este mantenimiento periódico tarda aproximadamente 4 minutos [3].

Filtro de aire:

El filtro de aire del módulo debe reemplazarse cada 500 horas de funcionamiento, o cuando las condiciones ambientales del entorno así lo requieran. El reemplazo del filtro de aire es un procedimiento sencillo al alcance del usuario [3].

Intercambiador de humedad:

El intercambiador de humedad que se instala en el módulo debe ser reemplazado cada 800 horas de funcionamiento. En este caso el reemplazo lo debe realizar personal especializado.

La Tabla 6.13, resume los mantenimientos y su frecuencia de realización [3].

Tabla 6.13. Mantenimiento preventivo.

Componente	Acción	Frecuencia
Módulo Nexa	Ejercicio/rejuvenecimiento	2 a 3 meses
Filtro de aire	Reemplazo	500 horas
Intercambiador de humedad	Reemplazo	800 horas

Referencias

- [1] Ballard Power system. Introduction to fuel Cells and Related Technologies. January, (2003).
- [2] Larminie J., Dicks A. Fuel cell Systems Explained. Second Edition. Wiley, (2003).
- [3] Nexa™ Power Module User's Manual. Ballard Power Systems Inc. (2003).
- [4] U.S. Department of Energy, "Fuel Cell Handbook" (seven edition), Morgantown, West Virginia, (2004).
- [5] Knights S., Colbow K., St-Pierre J., Wilkinson D. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, Ballard Power Systems, 9000 Glenlyon Parkway, Burnaby, BC, Canada, V5J5J9, December (2003).

Conclusiones

- El análisis de las características sobresalientes que presenta la instalación y la posterior utilización del sistema de celda de combustible para generar energía eléctrica, permitió obtener las siguientes conclusiones:
 - La instalación de este tipo de sistema para generar electricidad no representa un alto nivel de complejidad.
 - El sistema de celda tiene la posibilidad de funcionar en forma totalmente automática, según el estado de carga de la batería tradicional que forma parte del acondicionamiento de potencia de salida y de los requerimientos de potencia que demande la carga.
 - Su operación es sumamente silenciosa, una característica que la distingue de un sistema de generación tradicional.
 - La celda entrega potencia a la carga sin interrupciones, mientras se suministre hidrógeno y aire.
- Los electrodos junto con la membrana polimérica son los componentes más importantes de una celda, en consecuencia tanto los materiales como los métodos de ensamble resultan crucial para el rendimiento de la misma. La disminución de la cantidad de catalizador y la búsqueda de materiales distintos al platino, como así también la forma y el material utilizado como soporte del mismo, constituyen las principales líneas de investigación.

- La utilización de hidrógeno como combustible para la celda permitió evaluar su accesibilidad en el mercado. Resulta todavía compleja la adquisición de hidrógeno gaseoso comprimido de alta pureza, ya que son pocas las empresas proveedoras y no poseen una distribución masiva. Del estudio realizado, se puede concluir, que los principales inconvenientes radican en su obtención a un precio competitivo a partir de fuentes de energía no convencionales y en la seguridad y capacidad de almacenaje, situaciones que obligan a la búsqueda de otras alternativas.
- La instalación del suministro de hidrógeno gaseoso desde un cilindro a alta presión, no representa riesgos si se siguen las normas de seguridad para la manipulación de gases comprimidos inflamables.
- La eficiencia de la celda de combustible hallada experimentalmente, refleja el comportamiento esperado según el modelado teórico. Los resultados demuestran una variación de eficiencia desde el 60% a circuito abierto al 40% a plena carga, ya que el valor de la eficiencia disminuye cuando aumenta la carga. También se obtienen resultados similares, al evaluar la cantidad de combustible consumido de acuerdo con la energía eléctrica entregada, método que podría extrapolarse a dispositivos de mayores potencias. Al contemplar los rendimientos de los dispositivos utilizados en los equipos que componen el acondicionamiento de la potencia de salida, es posible hallar el rendimiento total de la planta de generación y de esta manera establecer comparaciones con otros métodos de producción de energía eléctrica convencionales. La eficiencia resulta elevada si se la compara con los sistemas tradicionales de generación eléctrica.

- Se comprueba que la cantidad de agua producida por la celda y la estimada teóricamente arrojan resultados aproximados, donde la diferencia obtenida se atribuye a que en el cálculo realizado no se tuvieron en cuenta los consumos de potencia de los equipos auxiliares.
Se puede concluir que el método de cálculo empleado puede servir para estimar el agua producida por la celda y que eventualmente pudiera aprovecharse.
- La implementación de un sistema de seguridad al recinto de instalación de la celda, permitió evaluar el funcionamiento de una estación de monitoreo y alarma. Resultó muy importante para aumentar la seguridad, la instalación de un sensor de presencia hidrógeno.
- Los mantenimientos realizados a la celda determinaron la sencillez de su operación y automatismo. La única dificultad para un usuario final es el reemplazo del intercambiador de humedad, para el cual se necesita ciertos conocimientos previos del despiece del dispositivo.
- Como resultado del trabajo de Tesis se realizaron las siguientes publicaciones en Congresos y Revistas:
 - *International Journal of Hydrogen Energy*
Título del Trabajo: Performance Study Of A Pem Fuel Cell.
Versión online: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.076>
Referencia: HE9123
Autores: A. Gonnet, L. Moro y S. Robles.
 - *Cuarto Congreso Nacional y Tercer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía. HYFUSEN 2011.*

Título del Trabajo: “Estudio y resultados experimentales de la eficiencia en la producción de energía eléctrica con una celda de combustible PEM”.

Autores: A. Gonnet. L. Moro y S. Robles.

- *Primer Workshop Argentino de Celdas de Combustible.*

Expositor en el marco del HYFUSEN 2011.

- *Taller de Doctorandos: Matte@r 2010 en el marco de la 1º Reunión de Materiales Tecnológicos en Argentina. Facultad Regional San Nicolás de la UTN.*

Título del Trabajo: “Estudio de la producción de energía utilizando Celdas de Hidrógeno”.

- *Revista Tecnología y Ciencia del Rectorado de la UTN.*

Publicación: “Estudio y resultados experimentales de la eficiencia en la producción de energía eléctrica con una celda de combustible PEM”.

Autores: A. Gonnet. L. Moro y S. Robles.

ISSN 1666-6917. Año 10 N° 20 pp 40-44 (2012).

- *Taller de Doctorandos: Matter@r 2012. UTN.*

San Rafael. Mendoza. Mayo 2012.

Título del trabajo: “Estudio de la instalación de una celda de hidrógeno y la influencia de los materiales de fabricación de los electrodos en su rendimiento”.