



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias en Energía Renovable

IMPLEMENTACIÓN DE UN ELECTRODO DINÁMICO DE
HIDRÓGENO (DHE) PARA LA CARACTERIZACIÓN IN-
SITU DE LOS EFECTOS DE TRANSPORTE DE MASA
EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE CÁTODO
ABIERTO (OC-PEMFC)

Tesis que presenta

OSCAR ANTONIO AGUAYO TUT

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México
2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Firma: _____

Oscar Antonio Aguayo Tut

Mérida, Yucatán, México, a 10 de enero de 2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS EN ENERGIA RENOVABLE



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Oscar Antonio Aguayo Tut titulado **Implementación de un electrodo dinámico de hidrógeno (DHE) para la caracterización in-situ de los efectos de transporte de masa en una celda de combustible de cátodo abierto (OC-PEMFC)**, fue realizado en la Unidad de Energía Renovable, en la línea de investigación “tecnologías electroquímicas para la energía”, laboratorio UER 017 del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Beatriz Escobar Morales y co director el Dr. Gliserio Romeli Barbosa Pool (Universidad de Quintana Roo), perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Energía Renovable de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 10 de enero de 2022

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por otorgarme la beca N° 753424, para la realización de mis estudios de maestría

Al Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE) por el financiamiento brindado a través de los proyectos 254667 así como los proyectos de infraestructura 294697 y 253986.

Al CICY y la UER por las instalaciones, equipos y todas las facilidades brindadas durante el proyecto.

Al Dr. Romeli Barbosa Pool y a la Dra. Beatriz Escobar Morales por permitirme trabajar en este proyecto, por apoyarme y estar conmigo cuando más lo necesite y por extenderme su mano en uno de los momentos más difíciles de mi vida.

A mis asesores el Dr Luis Carlos Ordoñez Lopez y al M.C Felix Loyola Lopez por sus contribuciones y observaciones hechas a mi trabajo de tesis.

A los técnicos de la Unidad de Energía Renovable (UER) del CICY, al M. C José Martin Baas López y al M.C Enrique Escobedo Hernández, por su soporte técnico y apoyo brindado en los laboratorios.

A mi madre, por tanto amor, paciencia y comprensión. Eres la persona más importante de mi vida.

A mi amigo Carlos Pacheco, mi agradecimiento por tu apoyo y cariño, tú fuerza, tu felicidad contagiosa, por tu tiempo y por todo cuanto me brindaste.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-------------|
| ÍNDICE DE TABLAS..... | iv |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | v |
| RESUMEN..... | viii |
| ABSTRACT..... | ix |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| Planteamiento del problema..... | 1 |
| Alcances | 2 |
| CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES | 3 |
| 1.1 El hidrógeno..... | 3 |
| 1.1.1 Características del hidrógeno..... | 3 |
| 1.2 Celdas de combustible (FC)..... | 3 |
| 1.2.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) | 4 |
| 1.2.2 Componentes de una PEMFC..... | 5 |
| 1.2.3 Celdas de combustible de cátodo abierto (OC-PEMFC, Open-Cathode PEM Fuel Cells) | 9 |
| HIPÓTESIS | 11 |
| OBJETIVO GENERAL | 11 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 11 |
| CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS Y MATERIALES | 12 |
| 2.1 Energía libre de Gibbs..... | 12 |
| 2.2 Potencial de circuito abierto. | 12 |
| 2.3 Eficiencia | 13 |
| 2.4 Técnicas de caracterización electroquímica..... | 15 |
| 2.4.1 Curvas de polarización | 15 |
| 2.4.2 Cronoamperometría..... | 16 |
| 2.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) | 17 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5 Implementación de la técnica de EIS para el diagnóstico de PEMFC's..... | 18 |
| 2.5.1 Métodos basados en modelos. | 19 |
| 2.5.2 Métodos no fundamentados en modelos..... | 20 |
| 2.5.3 Métodos no lineales..... | 20 |
| CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA IMPLEMENTADA..... | 22 |
| 3.1 Descripción de los prototipos OC-EMFC..... | 22 |
| 3.2 Componentes de la OC-PEMFC..... | 24 |
| 3.2.1 Colectores de corriente..... | 24 |
| 3.2.2 Canales de flujo..... | 24 |
| 3.2.3 Sellos..... | 25 |
| 3.2.4 Membrana de intercambio protónico con capa catalítica..... | 25 |
| 3.2.5 Capa difusora de gases (GDL)..... | 26 |
| 3.3 Protocolo de pruebas..... | 26 |
| 3.3.1 Prueba de fugas..... | 26 |
| 3.3.2 Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana..... | 26 |
| 3.3.3 Evaluación en el tiempo..... | 27 |
| 3.3.4 Caracterización estática..... | 27 |
| 3.4 Caracterización in-situ (electrodo dinámico de hidrógeno, DHE)..... | 27 |
| 3.5 Transferencia de masa en la FC: el elemento finito Warburg..... | 29 |
| CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 33 |
| 4.1. Electrodo dinámico de hidrógeno (DHE)..... | 33 |
| 4.1.1 Caracterización DHE..... | 33 |
| 4.1.2 Pruebas preliminares DHE en celda completa..... | 35 |
| 4.2. Curvas de polarización..... | 36 |
| 4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)..... | 41 |
| 4.3.1 Arreglo de celda completa..... | 42 |
| 4.3.2 Arreglo de media celda..... | 45 |

4.4 Cuantificación de las resistencias a la transferencia de carga y al transporte de masa51

CONCLUSIONES 53

BIBLIOGRAFÍA 55

ANEXO A. Parametros electricos obtenidos en Zview 62

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1. Metodologías de análisis de datos EIS aplicados a PEMFC. | 19 |
| Tabla 3.1 Materiales usados en la elaboración de las OC-PEMFC | 23 |
| Tabla 4.1 Resultados de la caracterización eléctrica mediante curvas de polarización. | 39 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Representación gráfica de una PEMFC [17]. | 5 |
| Figura 1.2 Paso de los gases reactivos desde los canales de flujo de las BPP hacia el área activa de la MEA [21]. | 6 |
| Figura 1.3 Diagrama esquemático de una GDL doble en una PEMFC [23]. | 7 |
| Figura 1.4 Esquema de una CL parcialmente inundada de una PEMFC [26]. | 8 |
| Figura 1.5. Modelo de una OC-PEMFC convencional [34]. | 9 |
| Figura 1.6. Principales diseños de cátodo para OC_PEMFC: a) tipo hendidura abierta [36] y b) tipo canal [37]. | 10 |
| Figura 2.1 Esquema de una curva de polarización ideal con las pérdidas por sobrepotenciales [44]. | 16 |
| Figura 2.2 Experimento crono amperométrico: a) grafica potencial vs tiempo; b) cambio en los perfiles de concentración en el transcurso del tiempo; c) respuesta resultante corriente vs tiempo [46]. | 17 |
| Figura 2.3 Espectro de impedancia ideal de una PEMFC [55]. | 18 |
| Figura 3.1 Prototipos OC-PEMFC: a) prototipo MP-0.19 con canales de flujo del cátodo de Mylar de 0.19 mm y b) prototipo PA-4.0 con canales de flujo del cátodo de PC-ABS de 4 mm. | 22 |
| Figura 3.2 Esquema de la OC-PEMFC. | 24 |
| Figura 3.3 Canales de flujo de la FC: a) canal de flujo de Silastic J para el ánodo, b) canales de flujo de Mylar para el cátodo. | 25 |
| Figura 3.4 Sellos de la FC: a) Sello periférico de Mylar para el ánodo. b) sellos cuadrados de elastómero Silastic J para el cátodo | 25 |
| Figura 3.5. Fotografía de la unidad DHE desarrollada. El espacio entre los extremos de los dos cables de Pt es de aproximadamente 1 mm. | 28 |
| Figura 3.6. Prueba de la unidad DHE en un arreglo de: a) celda de 3 electrodos y b) celda completa | 29 |
| Figura 3.7. Esquema de la situación del transporte de masa dentro de un electrodo de una PEMFC típica [74]. | 30 |
| Figura 3.8 Geometría 1D correspondiente al elemento finito de Warburg: [55] | 31 |
| Figura 4.1. Caracterización mediante LSVG del DHE a condiciones de ambiente de N ₂ y O ₂ . | 34 |
| Figura 4.2. Caracterización mediante CVA del DHE en ambiente de O ₂ y N ₂ . | 35 |
| Figura 4.3 Curva de polarización preliminares con DHE de una monocelda con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min ⁻¹ y 100% HR: a) DHE alimentado con fuente de potencial y b) DHE alimentado con fuente de corriente. | 36 |

Figura 4.4 Curvas de polarización de una monocelda del prototipo MP-0.19 con cambio en el flujo de hidrógeno y convección del aire: a) convección natural y b) convección forzada.....37

Figura 4.5 Curvas de polarización de la monocelda del prototipo PA-4.0 con cambio en el flujo de hidrógeno y convección del aire: a) convección natural y b) convección forzada.....38

Figura 4.6. Curva de polarización con DHE de la monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min⁻¹ y 100% HR: a) convección natural y b) convección forzada.40

Figura 4.7 Curva de polarización con DHE de la monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min⁻¹, 100% HR.....41

Figura 4.8 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de celda completa para la monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹. Rango de frecuencia 10 kHz-0.1 Hz: a) Rango de corriente de 1-8 mA cm⁻² con convección natural y b) Rango de corriente de 4-20 mA cm⁻² con convección forzada.43

Figura 4.9 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de celda completa para la monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹ y convección natural. Rango de frecuencia 10 kHz-0.1 Hz. Rango de corriente de 4-40 mA cm⁻².....44

Figura 4.10 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo MP-0.19 a convección natural. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 1 mA cm⁻², b) 4 mA cm⁻², c) 6 mA cm⁻² y d) 8 mA cm⁻²46

Figura 4.11 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo MP-0.19 a convección forzada. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 4 mA cm⁻², b) 8 mA cm⁻², c) 10 mA cm⁻² y d) 20 mA cm⁻².....47

Figura 4.12 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo PA-4.0 a convección forzada. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 10 mA cm⁻², b) 20 mA cm⁻², c) 30 mA cm⁻² y d) 40 mA cm⁻²48

Figura 4.13 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de media celda para el cátodo de una monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹. Rango de frecuencia 10 kHz-0.1 Hz: a) Rango de corriente de 1-8 mA cm⁻² con convección natural y b) Rango de corriente de 4-20 mA cm⁻² con convección forzada.49

Figura 4.14 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de media celda para el cátodo de una monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹ y convección natural. Rango de frecuencia 50 kHz-0.1 Hz. Rango de corriente de 4-40 mA cm⁻².....50

Figura 4.15 Resistencias a la transferencia de carga en arreglo de celda completa y del cátodo de los prototipos OC-PEMFC a diferentes densidades de corriente y condiciones de convección del aire.51

Figura 4.16 Resistencias Warburg en arreglo de celda completa y del cátodo del prototipo MP-0.19 a diferentes densidades de corriente y condiciones de convección del aire.....52

RESUMEN

En este trabajo se implementó un electrodo dinámico de hidrógeno (DHE) para investigar in-situ los efectos del transporte de masa de 2 prototipos de celdas de combustible de cátodo abierto (OC-PEMFC) con arquitecturas de canales de flujo catódicas distintas: el prototipo MP-0.19 empleó canales de polímero Mylar con 0.19 mm de espesor y el prototipo PA-4.0 fue de material PC-ABS con canales de flujo de 4 mm de espesor para obtener una mejor difusión del oxígeno presente en el aire.

Las resistencias óhmicas, de transferencia de carga y de transporte de masa se obtuvieron a diversas densidades de corriente y condiciones de convección del aire (convección natural y forzada) mediante el análisis por circuitos equivalentes de espectros de impedancia electroquímica (EIS). De las curvas de polarización se observó que la implementación de convección forzada influyó solamente en el prototipo MP-0.19 obteniendo puntos de máxima potencia de 4.85 mW cm^{-2} a convección natural y 7.35 mW cm^{-2} a convección forzada, mientras que con el prototipo PA-4,0, el cambio en la convección no influyó en el rendimiento de la OC-PEMFC manteniéndose con una densidad de potencia máxima de 10.1 mW cm^{-2} . Las pruebas EIS evidenciaron que es en el prototipo PA-4.0 en donde existe una menor resistencia a la transferencia de carga, así como al transporte de masa. En ambos casos, la resistencia a la transferencia de carga disminuyó mientras que la resistencia al transporte de masa aumentó con un aumento en la densidad de corriente.

Se evidenció por primera vez en el grupo de trabajo que el diseño de los canales de flujo del ánodo no contribuye a las pérdidas por transporte de masa de la celda y no deben considerarse en estas condiciones experimentales, lo que permite atribuir dichas pérdidas únicamente al electrodo catódico.

La caracterización electroquímica demostró que un diseño adecuado de los canales del flujo del cátodo en una OC-PEMFC permiten no usar sistemas externos de convección forzada para garantizar un rendimiento adecuado en la celda y disminuir las limitaciones del transporte de masa presentes en el cátodo.

ABSTRACT

In this work, a dynamic hydrogen electrode was implemented to investigate in-situ the effects of mass transport of 2 prototypes of open cathode fuel cells (OC-PEMFC) with different cathodic flow channel architectures: the MP-0.19 prototype used Mylar polymer channels with 0.19 mm thickness and the PA-4.0 prototype was made of PC-ABS flow channels with 4 mm thickness material to obtain a better diffusion of the oxygen present in the air.

The ohmic, charge-transfer and mass-transport resistances were obtained at different current densities in natural and forced convection, through equivalent circuit analysis of electrochemical impedance spectra (EIS). From the polarization curves, it was observed that the implementation of forced convection influences only prototype MP-019 obtaining a maximum power of 4.85 mW cm^{-2} at natural convection and 7.35 mW cm^{-2} at forced convection, while with PA-4.0 prototype, the change in convection type not influenced the performance of the OC-PEMFC, maintaining a maximum power density of 10.1 mW cm^{-2} . The EIS tests showed that PA-4.0 prototype presented less the charge-transfer and mass-transport resistance. In both prototypes, the charge-transfer resistance decreased while mass-transport resistance increased with a growth in current density

It was evidenced for the first time in the working group that the design of the anode flow channels does not contribute to the mass transport losses of the cell and should not be considered in these experimental conditions, which allows these losses to be attributed only to the cathodic electrode.

The electrochemical characterization demonstrated that a proper design of the cathode flow channels in an OC-PEMFC not allowed the use of external forced convection systems to ensure a good performance the cell and reduce the limitations of mass transport at the cathode.

INTRODUCCIÓN

El consumo de energía debe de ser analizado como consecuencia y al mismo tiempo como factor del desarrollo y crecimiento de un país. Los gobiernos actuales buscan satisfacer la demanda de energía para alcanzar niveles razonables de bienestar social y económico, con suministros estables y seguros, al igual que hacerlo de manera medioambientalmente aceptable y organizarse de tal manera que respalden el consenso social. Por esta razón es imperativo el desarrollo de fuentes de energía alternas que permitan una transición energética hacia un futuro energético sostenible. Dentro de estas energías se encuentran las energías renovables. Sin embargo, el principal problema de las fuentes renovables es su dependencia climatológica, lo que se traduce en una alta intermitencia. Un modelo energético sostenible no puede presentar esta intermitencia. La posibilidad más atractiva consiste en almacenar el exceso energético generado (superávit). De esta manera se podría aprovechar la energía en momentos que es necesitada (déficit). En este contexto, el hidrógeno como vector energético junto con las celdas de combustible están atrayendo la atención de las autoridades gubernamentales y del sector privado. Ambos, prometen como ninguna otra tecnología disipar inquietudes en materia de seguridad con respecto al abastecimiento y cambio climático [1].

Las celdas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de una reacción en energía eléctrica. Las FC han alcanzado una etapa tecnológica que les permite competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación eléctrica [2]. Entre ellas, se encuentran las celdas de combustible de cátodo abierto (OC-PEMFC), que han sido tema de investigación en los últimos años para aplicaciones en sistemas de energía livianos debido a su simplicidad en el diseño.

Planteamiento del problema

Las OC-PEMFC presentan retos relacionados al uso de los materiales empleados en sus componentes para su total implementación, junto con la elucidación de los procesos fisicoquímicos que toman lugar en ellas, que son sistemas complejos y no lineales con multifísica acoplada a diferentes escalas [3] además de que su rendimiento está limitado por el transporte de masa en el cátodo y adolece de una distribución homogénea de corriente debido a la redistribución de la humedad por los flujos de hidrógeno y aire [4]. El desarrollo de esta tecnología implica la participación de entidades educativas públicas y privadas, así como de centros de investigación con la finalidad de convertirla en una tecnología más accesible. Particularmente, en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), a través del grupo de tecnologías electroquímicas para la energía, centran parte de sus esfuerzos en la manufactura y

caracterización de OC-PEMFCs que aporten más potencia con una relación menor de volumen y peso para aplicaciones portátiles.

La medición electroquímica in-situ/ ex-situ para medir y diagnosticar el rendimiento de una OC-PEMFC junto con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), producen una mejor discriminación de los procesos fundamentales que ocurren en una OC-PEMFC. Por lo general, bajo condiciones típicas de operación de una PEMFC, las medidas integrales de la impedancia no pueden distinguir entre el desempeño del ánodo y las contribuciones del cátodo [5], por lo que se desprecian las contribuciones del ánodo de la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) a la impedancia total de la celda, y la impedancia medida se atribuye completamente a la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y al electrolito. Sin embargo, en los prototipos desarrollados por el grupo de trabajo, debido a la implementación de diseños no convencionales en los canales de flujo del ánodo y cátodo de las OC-PEMFC, ha surgido la necesidad de investigar de manera individual los fenómenos de las interfaces electrodo-electrolito para obtener una visión más detallada de los procesos de pérdida de potencial de los electrodos ocasionadas por el transporte de masa, por lo cual, en este trabajo se implementó un electrodo de pseudo-referencia para investigar in-situ los efectos del transporte de masa en una OC-PEMFC mediante la técnica de EIS considerando el cambio en la convección del aire (natural o forzada) y la modificación en el diseño de los canales de flujo del cátodo.

Alcances

Se manufacturó un electrodo dinámico de hidrógeno para su implementación en los prototipos OC-PEMFC para la caracterización electroquímica en arreglo de media celda.

Se realizaron las curvas IV y los espectros de impedancia electroquímica de los prototipos MP-0.19 y PA-4.0 en arreglo de celda completa y media celda a diferentes condiciones de flujo de hidrógeno (30, 40 y 50 ml min⁻¹) y convección del aire (natural y forzada) para analizar los efectos del transporte de masa en la FC. A partir de la EIS en arreglo de media celda, se efectuó el ajuste de curvas mediante circuitos equivalentes en los electrodos que contribuyan en mayor medida a las pérdidas totales por transferencia de masa en las FC completas.

Del ajuste de curvas, se cuantificaron las resistencias al transporte de carga, al transporte de masa y del coeficiente de difusión de la especie (oxígeno y/o hidrógeno) bajo las distintas condiciones de operación de los prototipos. Este trabajo servirá para proponer estrategias que mejoren el desempeño eléctrico de las OC-PEMFC y será la base para futuros temas de investigación propuestos por el grupo de trabajo de celdas de combustible del CICY.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 El hidrógeno

1.1.1 Características del hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo, sin embargo, no se encuentra de manera libre en la naturaleza por lo que es necesario obtenerlo a partir de otras fuentes de energía primaria (nuclear, renovable o fósil). El hidrógeno es considerado como un combustible rentable debido a las siguientes características [6]:

- Es el elemento más ligero (peso molecular – 2.016), con el mayor contenido energético conocido de cualquier combustible.
- Sustentable.
- No tóxico.
- A diferencia del petróleo, el gas natural o el carbón es un portador de energía ambientalmente agradable y beneficioso, siendo el agua el único producto de escape en la conversión de energía.

La combustión del hidrógeno solo libera vapor de agua, libre de CO_2 como no ocurre con los combustibles fósiles e incluso con la biomasa. Esta razón lo hace apropiado para sustituir a los derivados del petróleo. Sin embargo, la ventaja de producir hidrógeno a partir de fuentes renovables de energía es que permite regularizar la aleatoriedad de la producción eléctrica con renovables consiguiendo además destinar la energía eléctrica a aplicaciones de transporte y portátiles, siendo las primeras un importante contribuyente de las emisiones de CO_2 .

El uso del hidrógeno como vector energético puede convertirse en una de las posibles vías para el desarrollo futuro de la energía [7]. Desde el punto de vista de seguridad ambiental, y de reducir la dependencia hacia los combustibles fósiles, la visión final es la producción de hidrógeno a partir de energías renovables. Bajo tal escenario, la electrólisis del agua usando electricidad renovable será la ruta dominante del suministro de hidrógeno [8, 9].

1.2 Celdas de combustible (FC)

Una FC es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. Comúnmente la reacción química consiste en una reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) y una reacción de reducción del oxígeno (ORR), obteniendo como subproducto agua y calor. Se tiene como excepción las FC de metanol directo, DMFC, que utilizan

metanol y oxígeno, sus subproductos son agua, calor, y dióxido de carbono. Las FC se consideran una excelente alternativa como fuente de energía desde un punto de vista medioambiental ya que son silenciosas y producen bajas emisiones contaminantes. Otra de las características más importantes es que las FC no están condicionadas por la termodinámica del ciclo de Carnot que limite su eficiencia. La mejor eficiencia de un motor térmico es del 50% [10], lograda en un motor diésel. Por el contrario, la mejor FC, una celda de combustible alcalina (AFC), provista de hidrógeno, puede lograr una eficiencia mayor a 60% en la actualidad [11].

A diferencia de otras tecnologías de almacenamiento electroquímico, como las baterías que almacenan sus reactivos en un compartimento, los reactivos se alimentan continuamente hacia la FC desde almacenes externos. Las FC casi proporcionan una capacidad de recarga instantánea [12, 13], además de que sus electrodos no se consumen como en una batería, irreversiblemente en una celda primaria y reversiblemente en una secundaria y no participan en la reacción [14], es decir, son electrodos inertes y solo proporcionan el soporte donde ocurre la transferencia de electrones. Por otro lado, se espera que las FC tengan costos de ciclo de vida más bajos que las baterías [15].

1.2.1 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

Niedrach y Grubb inventaron la PEMFC en 1960 con la compañía General Electric, siendo actualmente una de las FC más comúnmente usadas. Una PEMFC está compuesta por tres zonas principales: un electrodo cargado negativamente (ánodo), un electrodo cargado positivamente (cátodo) y una membrana electrolítica que funge como separador de gases a ambos lados de la FC (Nafion®). En una PEMFC, las capas catalíticas convencionales consisten en un catalizador de platino soportado sobre negro de carbón y ionómero Nafion, el cual es depositado sobre la membrana electrolítica y en algunos casos sobre el difusor. El hidrógeno (H_2) es suministrado en el lado del ánodo y es guiado a través de una capa difusora de material carbonoso hasta la capa catalítica donde se encuentra el platino (catalizador) que trabaja en la oxidación del hidrógeno en protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana electrolítica mientras que los electrones fluyen a través de un circuito externo. Del lado del cátodo, el oxígeno es suministrado a través de los canales de flujo y se combinan en la capa catalítica con los electrones y protones. Al ser una reacción exotérmica se obtienen como subproductos agua y calor. Estos subproductos son evacuados por medio del flujo de gases en el cátodo y por medio de convección natural o forzada (en el caso del calor). La estructura física de una PEMFC se presenta en la figura 1.1.

La eficiencia de esta FC es de 40-50% y su densidad de potencia es alta comparada con otras, entre 350-600 mW cm⁻² [16].

Las reacciones electroquímicas que ocurren en una PEMFC son las siguientes:

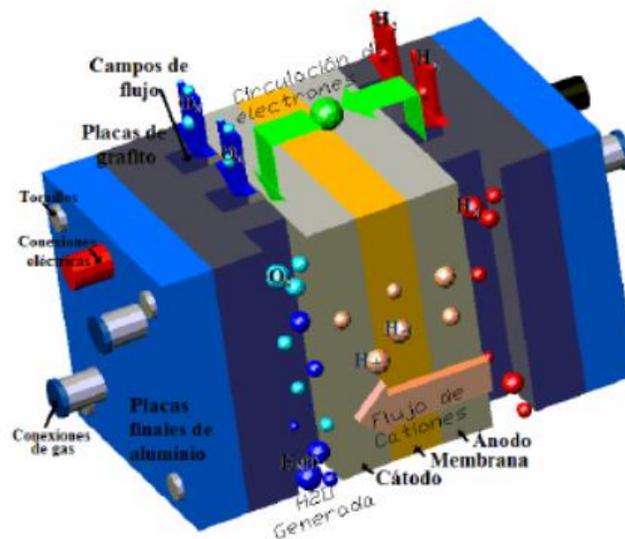


Figura 1.1 Representación gráfica de una PEMFC [17].

1.2.2 Componentes de una PEMFC

Placas bipolares (Bipolar plates, BPP): De manera general, las placas bipolares son las responsables del suministro de los gases reactantes en la FC, de la conexión eléctrica entre celdas y los colectores de corriente, transportar el calor producido hacia el ambiente, así como al sistema de enfriamiento de la FC y de remover el exceso de agua. Ya que las BPP deben de ser eléctricamente conductoras son manufacturadas con materiales a base de carbono o metales [18], sin embargo, son las placas de grafito las que se usan más comúnmente ya que las placas metálicas sufren de corrosión y disolución debido a las condiciones de alta humedad y acidez típicas de las PEMFC [19].

El rendimiento de una PEMFC es directamente proporcional a la distribución uniforme de los reactivos sobre la capa catalítica para cada celda individual de un stack [20]. De este modo se explica el hecho de que las BPP ayuden en la distribución efectiva de los reactivantes a la capa difusora de gases (gas diffusion layer, GDL) y posteriormente al ensamble membrana electrodo (electrode-membrane assembly, MEA). En la figura 1.2 se observa la distribución de los gases reactivantes desde los canales de flujo de las BPP hacia la MEA.

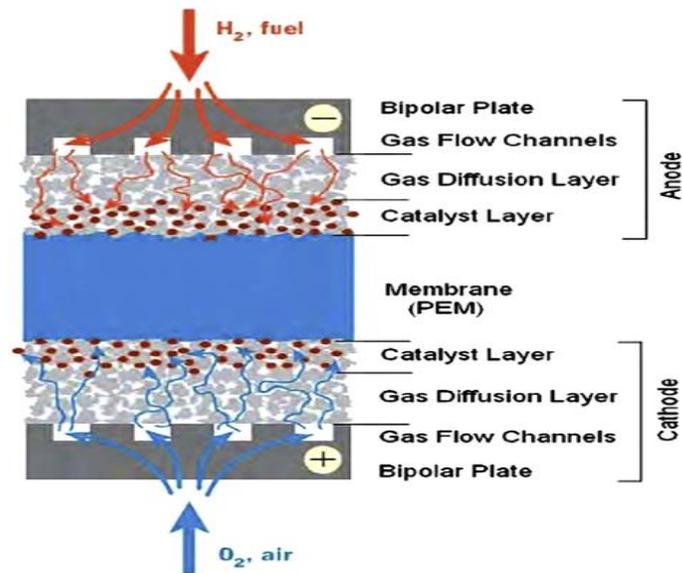


Figura 1.2 Paso de los gases reactivos desde los canales de flujo de las BPP hacia el área activa de la MEA [21].

Capa difusiva de gases (Gas Diffusion Layer, GDL) y microporosa (Microporous Layer, MPL): La GDL se encarga de la distribución uniforme de los gases reactivos hacia la capa catalítica (Catalyst layer, CL), así como del transporte de agua y calor generados en la CL hacia las BPP, brinda estabilidad mecánica a la FC y es la conexión eléctrica entre la CL y los colectores de corriente. Generalmente la GDL es a prueba de humedad para que la superficie y los poros no se obstruyan con agua líquida que impida el transporte de los gases reactivos hacia la CL. Las GDL son capas porosas de 100-500 μm de espesor hechas de un material eléctricamente conductor, como papel carbón o tela de carbón [22].

Las GDL pueden ser de una sola capa que consiste en un sustrato macroporoso (macroporous substrate, MPS), o de doble capa en donde una capa delgada de carbono se encuentra sobre una hoja de tela o papel carbón. La estructura de una GDL de doble capa se presenta en la figura 1.3.

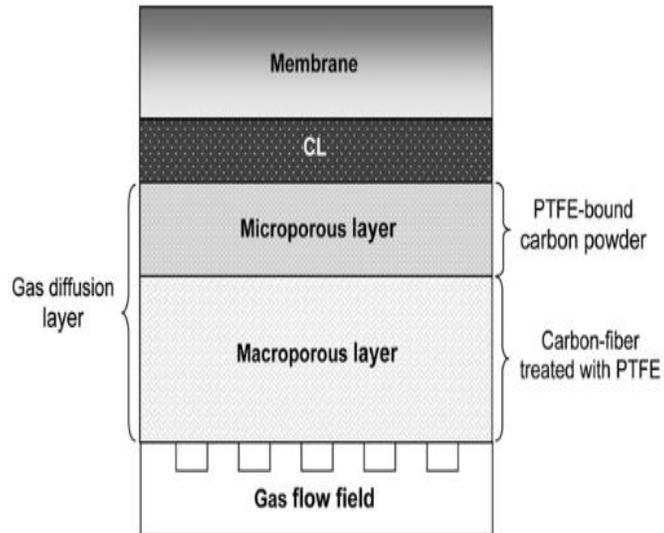


Figura 1.3 Diagrama esquemático de una GDL doble en una PEMFC [23].

Las MPL comúnmente están fabricadas al mezclar un polímero hidrófobo (por ejemplo PTFE) con negro de carbón [24] y es un medio poroso entre la CL y la GDL. La MPL reduce la resistencia de contacto entre la CL y el MPS así como la mejora en la gestión de agua en la MEA, lo que resulta en una mejora en el rendimiento de la FC [25].

Capa catalítica (Catalyst layer, CL): La CL es la encargada de la activación de la cinética de reacción, del transporte de reactivos, del transporte de carga y del transporte de agua entre la GDL y la membrana de electrolito polimérico (polymer electrolyte membrane, PEM). Comúnmente en la CL se encuentran dos o tres fases distintas, una fase sólida electrónicamente conductora (nanopartículas de carbono y de catalizador unidas), una fase conductora de iones y una fase vacía (poro). En la figura 1.4 se representa un esquema de las tres fases presentes en la capa catalítica.

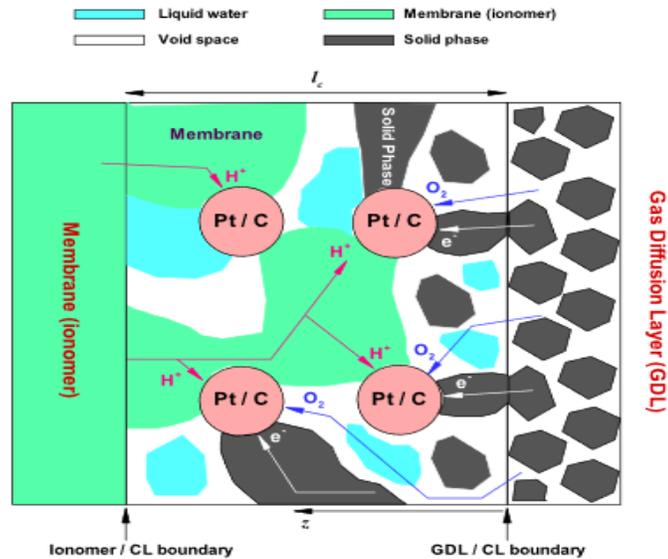


Figura 1.4 Esquema de una CL parcialmente inundada de una PEMFC [26].

El catalizador juega un papel muy importante en la aceleración de la oxidación del hidrógeno y la reducción del oxígeno, mientras que el Nafion proporciona acceso para que los iones H^+ del lado del ánodo migren al cátodo [27]. El espesor de la CL es típicamente de 5 y 100 μm , con una porosidad de 40 a 70% y el catalizador debe estar bien disperso con un tamaño de partícula de 1 a 10 nm [28]. Consta de tres fases de estructuras percoladas interpenetradas, un catalizador de metal soportado sobre carbón (generalmente Pt/C) para mejorar la velocidad de reacción y la conducción electrónica, un ionómero para la conducción de iones, y un vacío para el transporte de agua y gas reactivo.

Membrana de electrolito polimérico (Polymer Electrolyte Membrane, PEM): La PEM actúa como un aislante eléctrico que separa el ánodo y cátodo en una FC, evita el cruce de reactivos entre las dos mitades de la FC y actúa como conductor protónico para que los protones lleguen al cátodo. Para generar una estabilidad térmica eficiente, las PEM deben de tener una alta conductividad protónica a baja humedad relativa así como la capacidad de formar membranas delgadas con estabilidad térmica, mecánica y electroquímica deseable [29]. Existen 5 tipos principales de membranas para las FC [30]:

- Membranas de ionómero de ácido perfluorosulfónico
- Membranas de ionómero de ácido parcialmente fluorado
- Membranas de ionómero ácido no fluorado
- Membranas de polibencimidazol / H_3PO_4

- Membranas de ionómero alcalino

Hasta ahora, las membranas de ionómero perfluorado (PFI), las membranas Nafion (DuPont de Nemours) y Dow (Dow Chemical Co.) han sido útiles en sistemas prácticos de celdas de combustible y actualmente son las únicas que se utilizan comercialmente [31].

1.2.3 Celdas de combustible de cátodo abierto (OC-PEMFC, Open-Cathode PEM Fuel Cells)

Las OC-PEMFC han sido recientemente de gran interés entre los investigadores y desarrolladores de FC, particularmente para aplicaciones portátiles [32-34] debido principalmente a su diseño simple ya que la refrigeración y suministro de aire se basan en ventiladores [35]. Las OC-PEMFC se caracterizan por el diseño del cátodo abierto al medio ambiente. La convección y difusión son los principales mecanismos de transporte para suministrar oxígeno hacia el cátodo. En la figura 1.5 se observa un modelo de OC-PEMFC convencional.

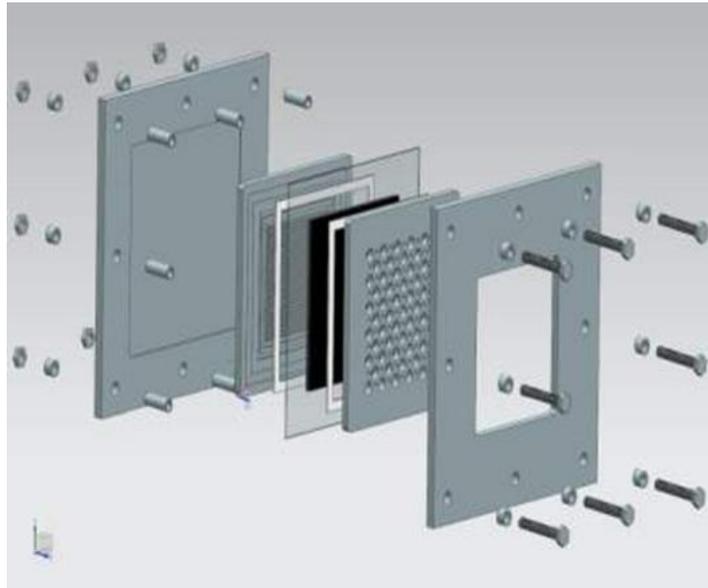


Figura 1.5. Modelo de una OC-PEMFC convencional [34].

La figura 1.6 presenta los dos diseños de cátodos para una OC-PEMFCs: a) tipo hendidura abierta y b) tipo canal. Sin embargo, la placa bipolar del lado del cátodo del tipo hendidura abierta

es difícil de aplicar a stacks de FC, la opción técnicamente más aceptable es el diseño de tipo canal debido a que el cátodo se encuentra abierto al medio ambiente de manera lateral.

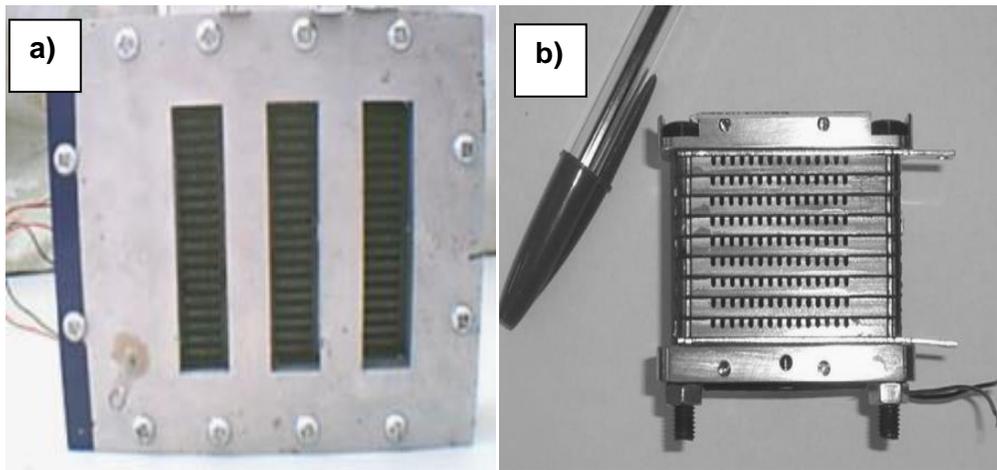


Figura 1.6. Principales diseños de cátodo para OC_PEMFC: a) tipo hendidura abierta [36] y b) tipo canal [37].

HIPÓTESIS

La implementación del electrodo dinámico de hidrógeno (DHE) para la caracterización in-situ en los prototipos OC-PEMFC permitirá cuantificar por separado las contribuciones individuales de los electrodos a las pérdidas totales en las FC y en consecuencia proponer soluciones al transporte de masa

OBJETIVO GENERAL.

Proponer estrategias que mejoren el desempeño eléctrico de una OC-PEMFC, basadas en el análisis de los efectos de distintas condiciones de operación en el transporte de masa y su caracterización electroquímica in-situ empleando un electrodo dinámico de hidrógeno.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Diseñar un electrodo dinámico de hidrógeno para su aplicación como electrodo de referencia en electrodos individuales de 2 prototipos OC-PEMFC.
- Caracterizar electroquímicamente en modalidad in-situ mediante, curvas de polarización, cronoamperometrías y espectroscopias de impedancia electroquímica la respuesta de los prototipos OC-PEMFC respecto al cambio en la convección del aire y el diseño de los canales de flujo del cátodo.
- Modelar el comportamiento de los prototipos OC-PEMFC mediante circuitos eléctricos equivalentes para cuantificar los cambios en las resistencias al transporte de carga y masa, a través del análisis de los parámetros eléctricos que componen el modelo respecto al proceso fisicoquímico que afectan el transporte de especies.
- Identificar las contribuciones individuales a la impedancia total de los prototipos de los procesos de transferencia de carga y transporte de masa en los electrodos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS Y MATERIALES

2.1 Energía libre de Gibbs

En el caso de las FC el concepto fundamental que hace referencia a la energía química del sistema es la energía libre de Gibbs, la cual puede ser definida como la energía liberada o absorbida a presión y temperatura constante. El cambio de la energía libre de Gibbs ΔG en una reacción química es representado por la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-1)$$

Donde ΔG es la variación de la energía libre de Gibbs, ΔH es el cambio en la entalpía, ΔS el cambio en entropía y T la temperatura a la que sucede la reacción grados K.

En una FC es el cambio en la energía libre de Gibbs de formación que genera la energía eléctrica liberada por la celda. Este cambio es la diferencia entre la energía libre Gibbs de formación de los productos y la de los reactivos [38]. La expresión matemática representada sobre unidades de mol es:

$$\Delta \bar{g}_r = (\bar{g}f)_{H_2O} - (\bar{g}f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}f)_{O_2} \quad (2-2)$$

Los valores de la energía libre de Gibbs de formación $\Delta \bar{g}_f$ son función de los cambios de temperatura y estado (líquido o gas) en que se encuentran los reactantes y productos que intervienen en la reacción.

2.2 Potencial de circuito abierto.

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

$$W_{el} = qE \quad (2-3)$$

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

$$q = -2N_{q_{el}} \quad (2-4)$$

El producto entre el número de Avogadro y la carga eléctrica del electrón es conocido como constante de Faraday F (96400 C mol⁻¹). Por lo tanto, el trabajo eléctrico W_{el} se representa de la siguiente manera:

$$W_{el} = -2FE \quad (2-5)$$

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

$$\Delta \bar{g}_r = -2FE_{rev} \quad (2-6)$$

Despejando el potencial de la ecuación anterior se obtiene la expresión para el potencial reversible de una FC

$$E_{rev} = \frac{-\Delta \bar{g}_r}{2F} \quad (2-7)$$

2.3 Eficiencia

Para cualquier proceso que toma energía para producir trabajo, la definición básica para la eficiencia térmica η , es la salida de trabajo W_{out} dividido por la entrada de calor Q_{in} :

$$\eta = \frac{W_{out}}{Q_{in}} \quad (2-8)$$

Para un dispositivo en específico, los términos de trabajo y calor deben ser evaluados usando la primera ley de la termodinámica, la cual estipula que el cambio en la energía total de un sistema dE , es causado por la transferencia de calor al sistema dQ y el trabajo realizado por el mismo dW [39]:

$$dE = dQ - dW \quad (2-9)$$

La energía del sistema es la suma de los modos macroscópicos y microscópicos de energía, es decir, la energía cinética EC , potencial EP e interna U :

$$E = EC + EP + U \quad (2-10)$$

Cuando el sistema no tiene interacción con el entorno, se considera como un sistema estático, en consecuencia, la energía del sistema será igual a la energía interna del mismo:

$$dE = dU = dQ - dW \quad (2-11)$$

Suponiendo que una FC es un sistema estático, el trabajo puede ser dividido en el trabajo del flujo pdV y el trabajo eléctrico W_{elec} [40], por la primera ley de la termodinámica se obtiene:

$$dU = dQ - pdV - dW_{elec} \quad (2-12)$$

En donde p es la presión del fluido y V el volumen de este.

Considerando un proceso a presión constante e introduciendo el concepto de entropía H se obtiene una forma más simple de la primera ley:

$$H = U + pV \quad (2-13)$$

$$dH = dQ - dW_{elec} \quad (2-14)$$

La FC genera electricidad y libera energía térmica a su entorno. Debido a que existe transferencia de calor y es un sistema real, existe un aumento en la entropía. Mientras el proceso sea reversible, que es la suposición para la FC, la entropía que aparece en el calor rechazado se puede escribir como [41]:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2-15)$$

En donde dS es el cambio de entropía en la FC y T la temperatura de operación. La expresión de la primera ley se modifica a:

$$-dW_{elec} = -dH - TdS \quad (2-16)$$

El lado derecho de la expresión anterior representa el cambio en la energía libre de Gibbs (2-1). Por lo tanto, el trabajo de salida es:

$$W_{out} = -\Delta \bar{g}_r \quad (2-17)$$

Este cambio en la energía se evalúa a la temperatura de operación de la FC. En otras palabras, el máximo trabajo disponible de la reacción electroquímica es igual al cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción [40].

La entrada de calor es el poder calorífico del combustible que es el cambio en la entalpia de la reacción $\Delta \bar{h}_r$:

$$Q_{in} = -\Delta\bar{h}_r \quad (2-18)$$

La convención es que $\Delta\bar{h}_r$ es negativo cuando se libera energía en la reacción [38]. Sustituyendo la Ec. (2-17) y (2-18) en (2-8) se obtiene la expresión para la eficiencia máxima de una FC η_{FCmax} , que también es conocida como eficiencia termodinámica.

$$\eta = \frac{\Delta\bar{g}_r}{\Delta\bar{h}_r} = \eta_{FCmax} \quad (2-19)$$

Por otro lado, la eficiencia de operación real de una FC, (también llamada eficiencia de voltaje) η_E , se calcula a partir del potencial real E , frente al potencial reversible E_{rev} y se define por resultados experimentales como:

$$\eta_E = \frac{E}{E_{rev}} \quad (2-20)$$

La eficiencia de voltaje es una forma específica de la eficiencia de exergía, la cual representa el grado de salida de operación de la celda de la condición termodinámicamente reversible idealizada [42].

2.4 Técnicas de caracterización electroquímica

2.4.1 Curvas de polarización

Una curva de polarización es una representación gráfica del potencial con respecto a la corriente de la FC bajo condiciones de operación constante (condiciones estables, estado estacionario). Se puede obtener una curva de polarización registrando la corriente en función del potencial (potenciostáticas) o, registrando el potencial en función de la corriente (galvanostática) [43].

En la figura 2.1 se muestra la curva de polarización ideal de una FC de hidrógeno/aire. La curva de polarización se puede modelar restando los sobrepotenciales de activación, óhmicos y concentración del potencial de equilibrio. A bajas densidades de corriente domina el sobrepotencial de activación en donde el potencial cae abruptamente debido a lenta cinética de la ORR [44]. En la zona media se aprecia una caída lineal en el potencial debido a pérdidas por resistencia óhmica ocasionada principalmente por la resistencia al flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo [2]. A altas densidades de corriente los efectos del transporte de masa son dominantes y ocurre debido que el transporte de masa es relativamente lento en comparación con la velocidad de la reacción de la FC. A causa del transporte limitado de masa existe un agotamiento de los reactivos o acumulación de productos

en la superficie del electrodo [45] debido a que las moléculas de los reactivos no alcanzan a reaccionar o las moléculas del producto no pueden apartarse de los sitios de reacción bajo una corriente especificada.

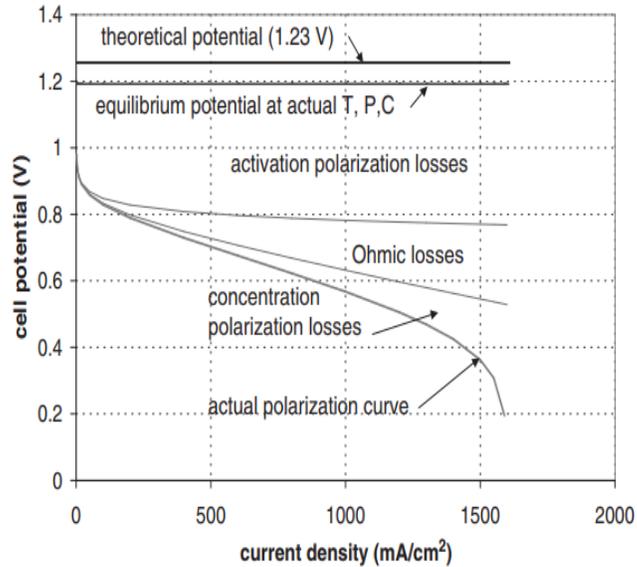


Figura 2.1 Esquema de una curva de polarización ideal con las pérdidas por sobrepotenciales [44].

2.4.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es una técnica electroquímica en la que, en función del tiempo, se mide la intensidad de corriente que fluye por un electrodo de trabajo estacionario y una disolución no agitada. La cronoamperometría implica aumentar el potencial del electrodo de trabajo desde un valor en el que no se produce reacción farádica a un potencial en el que la concentración superficial de la especie electroactiva es efectivamente cero [46]. En la figura 2.2, se presentan las curvas características para un experimento cronoamperométrico. La descompensación de la corriente al cambiar de potencial es debido a que la concentración en la superficie de las especies electroactivas disminuye de acuerdo con el potencial, y la capa de difusión se expande con el tiempo y de acuerdo con el agotamiento del reactivo [47]. Este método es usado para determinar el coeficiente de difusión y para medir el cruce de combustible en FC [48].

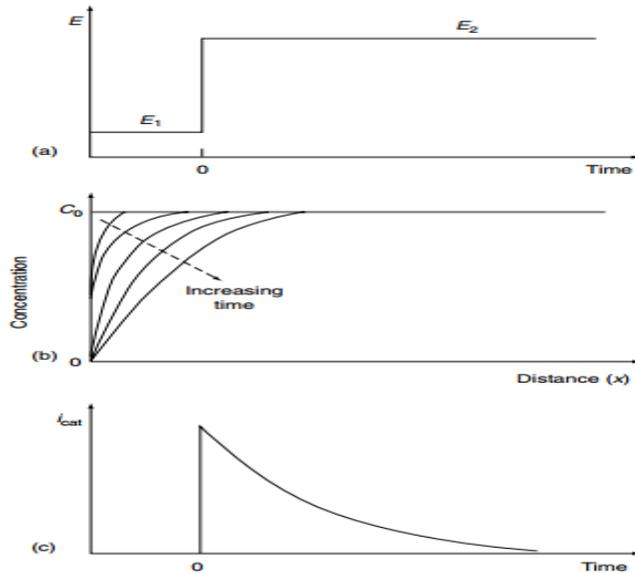


Figura 2.2 Experimento crono amperométrico: a) grafica potencial vs tiempo; b) cambio en los perfiles de concentración en el transcurso del tiempo; c) respuesta resultante corriente vs tiempo [46].

2.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La EIS es un método de diagnóstico electroquímico adecuado para FC dado que es un método no destructivo que no perturba el sistema del equilibrio [49]. Proporciona información útil sobre la FC así como las contribuciones individuales de cada componente en su rendimiento y permite modelar el sistema con un circuito eléctrico equivalente [50]. La técnica EIS se basa en la imposición de una perturbación armónica al sistema, se mide la impedancia del sistema en amplia gama de frecuencias. Para medir la impedancia en diferentes frecuencias un analizador de respuestas de frecuencias (FRA) y un banco de carga son requeridos [51]. Las mediciones pueden realizarse en los modos galvanostático o potencioestático, perturbando la corriente o el voltaje por la onda armónica, respectivamente.

Teóricamente, el espectro de impedancia ideal de una PEMFC puede presentar 3 arcos o bucles, como se observa en la figura 2.3. Los 2 bucles en la región de alta y media frecuencia reflejan los procesos capacitivos y de resistencias de transferencia de carga que caracterizan las semirreacciones electroquímicas en las interfases electrodo/electrolito. Generalmente el arco pequeño se asocia con la HOR en el ánodo y el arco de mayor tamaño con la ORR. No obstante, experimentalmente el espectro de impedancia es dominado por las pérdidas de potencial del cátodo [52], lo cual puede ser explicado debido a la lenta cinética de la ORR. Por otro lado, el arco pequeño de alta frecuencia también puede tener contribuciones del electrolito. Romero-Castanon *et al* [53] explicó que la situación está asociada únicamente a la construcción de la

MEA; es decir, las características de la estructura MEA son responsables de este comportamiento. El arco de bajas frecuencias generalmente es asociado con el transporte de masa/procesos de difusión del oxígeno en el cátodo [54].

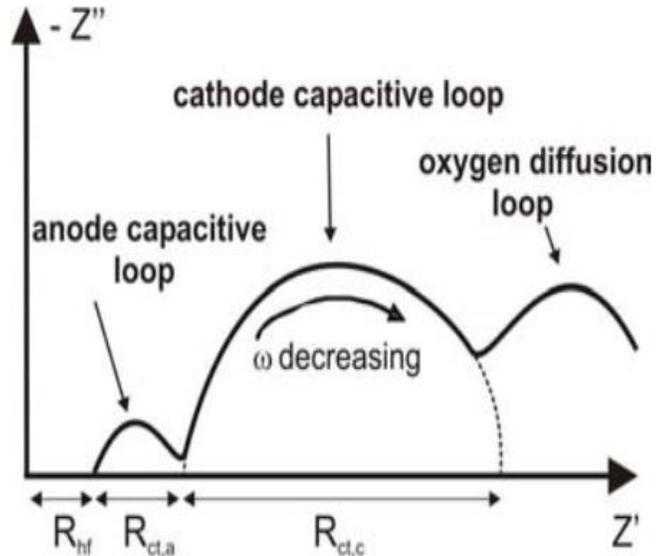


Figura 2.3 Espectro de impedancia ideal de una PEMFC [55].

2.5 Implementación de la técnica de EIS para el diagnóstico de PEMFC's

Como se había mencionado anteriormente, la técnica EIS es una herramienta poderosa para el diagnóstico de sistemas PEMFC y se puede operar de manera no invasiva para monitorear tanto las condiciones operativas externas como los componentes centrales y fenómenos internos de una PEMFC.

Tang *et al.* [3] mencionan que la caracterización EIS puede clasificarse dependiendo el tipo de enfoque analítico empleado. Existen enfoques basados en modelos y no fundamentados en ellos, además de los enfoques lineales o no lineales. Los métodos que utilizan modelos se basan principalmente en modelos de circuitos y procesos equivalentes que se pueden utilizar para interpretar los datos EIS medidos para una PEMFC, mientras que los enfoques no fundamentados en modelos se basan en la distribución de los tiempos de relajación (DRT, Distribution of Relaxation Times) que se pueden utilizar para extraer las constantes de tiempo característicos de las mediciones EIS en una PEMFC. En relación con los métodos de interpretación, estos se pueden catalogar en enfoques lineales y no lineales en función de la amplitud de perturbación de las señales de excitación de los datos EIS medidos para las PEMFC.

En la tabla 2.1 se resumen las principales metodologías de análisis de datos EIS aplicados a PEMFCs, como resultado de la revisión bibliográfica.

Tabla 2.1. Metodologías de análisis de datos EIS aplicados a PEMFC.

| Tipo de metodología | Elementos de impedancia relacionados | Características detectadas | Ref. |
|------------------------------------|--|---|------|
| Circuito equivalente | Un bucle RC, respuesta en alta y mediana frecuencia | Método de estimación de parámetros para un CEE. | [56] |
| | Respuesta de magnitud de baja frecuencia, resistencia óhmica del electrolito, Capacitancia de doble capa, resistencia de polarización, resistencia difusiva. | Gestión de agua y humidificación | [57] |
| | Resistencia a la difusión de oxígeno, capa difusiva en el aglomerado Pt/C | Efectos de la fuga de hidrógeno, transporte de masa de los gases reactantes. | [58] |
| | Bucle inductivo de baja frecuencia | Degradación por test de estrés acelerado | [59] |
| Modelo físico de impedancia | Resistencia protónica y carga de doble capa capacitiva | Distribución de ionómeros y adsorción específica de grupos sulfonato en la superficie del catalizador de Pt | [60] |
| | Intersección de baja frecuencia | Perdidas difusivas derivadas de fenómenos convectivos | [61] |
| Análisis DRT | Elemento Warburg de difusión finita. | Coeficientes de difusión del oxígeno | [62] |
| | Tres arcos de impedancia | Resistencia al transporte de masa de los gases reactantes | [63] |
| Método no lineal | Respuesta en baja frecuencia, bucle inductivo | Deshidratación de la membrana, inundación de la FC y envenenamiento del catalizador del ánodo por monóxido de carbono | [64] |

2.5.1 Métodos basados en modelos.

Modelos de circuito equivalente

Estos modelos se fundamentan en la representación de los fenómenos presentes en una PEMFC mediante elementos eléctricos como resistencias, capacitores, inductores y elementos warburg y son conocidos como circuitos eléctricos equivalentes (CEE). Por ejemplo, Jeppesen *et al.* [56] emplearon el circuito de Randles para describir los procesos en la interfaz electroquímica de una PEMFC, sin embargo, otras investigaciones como la realizada por Laribi *et al.* [57] sustituyen el capacitor presente en el circuito de Randles por un elemento de fase constante para simular mejor la no homogeneidad de los electrodos de la PEMFC. Por otro lado, otros trabajos, como los efectuados por Mousa *et al.* [58] y Meyer *et al.* [59] utilizaron CEE más complejos para incluir tanto los fenómenos cinéticos como los del transporte de masa.

Modelos físicos de impedancia

Estos modelos pueden no solo predecir datos medidos bajo distintas condiciones de funcionamiento, sino que también pueden llenar los vacíos existentes entre los CEE y los procesos de transporte complejos de una PEMFC, ya que de los CEE no se pueden obtener datos estructurales de los electrodos porosos de los dispositivos de conversión y de almacenamiento de energía electroquímica debido a su ambigüedad e incertidumbre en la interpretación de los datos en una EIS [3]. Obermaier *et al.* [60] desarrollaron un modelo de proceso de impedancia para capas catalíticas del cátodo en ausencia de oxígeno en donde todos los parámetros del CEE tienen un significado físico completo basándose en los datos experimentales de las propiedades de los poros. Adicionalmente, en la literatura existen modelos justificados en el hecho de que la dimensión espacial es un factor importante que puede afectar el modelado de impedancia de las PEMFC como el trabajo expuesto por Maranzana *et al.* [61] en el cual derivan una expresión analítica de una impedancia convectivo-difusiva 2D teniendo en cuenta la convección a lo largo de la dirección del canal de flujo del cátodo de su PEMFC.

2.5.2 Métodos no fundamentados en modelos

A diferencia de los métodos basados en modelos, los métodos DRT no requieren conocimiento previo de la impedancia en la interpretación de los datos EIS. En este tipo de análisis, los tiempos de relajación reflejan el tiempo necesario para que los sistemas electroquímicos pasen de un estado de equilibrio a otro bajo perturbación externa. Ejemplos de trabajos en donde se implementó el análisis DRT son los trabajos desarrollados por Kulikovsky *et al.* [62] y efectuado por Bevilacqua *et al.* [63]. En el primero calculan el DRT para la impedancia de la capa catalítica catódica de una PEMFC y se demuestra el comportamiento del pico de transporte de oxígeno en función del coeficiente de difusión de oxígeno, mientras que, en el segundo, emplean el análisis DRT para investigar el rol del ánodo en las pérdidas de polarización de una PEMFC de alta temperatura.

2.5.3 Métodos no lineales

Análogo a la técnica EIS lineal, la EIS no lineal (NLEIS) no sigue con la teoría de mantener una señal de perturbación lo más pequeña posible para garantizar condiciones cuasi-lineales alrededor de los puntos de operación, en contraste, la técnica NLEIS caracteriza los sistemas electroquímicos mediante la aplicación de señales de perturbación sinusoidales de gran amplitud. Fasmin *et al.* [65] realizaron una revisión de los métodos de análisis y aplicaciones de NLEIS a diferentes tipos de FC. Kadyk *et al.* [64] diagnosticaron tres tipos de falla en una PEMFC a través del análisis de respuesta de frecuencia no lineal, los cuales son: a deshidratación de la

membrana, la inundación de la FC y el envenenamiento del catalizador del ánodo por monóxido de carbono.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA IMPLEMENTADA

3.1 Descripción de los prototipos OC-EMFC

En esta sección se describen los prototipos y componentes utilizados para la fase experimental de este proyecto. Ambos prototipos presentan la sustitución de las convencionales placas bipolares (BP) de grafito por una capa de polímero (Mylar) que brinda soporte mecánico y funge como separador de gases, una malla de titanio (Ti) que permite la conexión eléctrica en serie entre las celdas. El uso del Mylar es prometedor en las mili-PEMFC debido a su baja densidad, buena conductividad térmica y fácil manejo, aparte de que hace más ligera a la celda [66]. Por otro lado, se consideró un canal de flujo en forma recta en el cual fluye el hidrógeno, ya que el electrodo es de forma rectangular y alargada, un solo canal permite mejorar el transporte de hidrógeno a través de la celda. La diferencia entre ambos prototipos es el reemplazo del Mylar (prototipo MP-0.19) para los canales de flujo del cátodo por una placa de material PC-ABS con canales más anchos (prototipo PA-4.0). En la figura 3.1 se presentan ambos prototipos de OC-PEMFC que serán objeto de estudio en este proyecto de investigación.

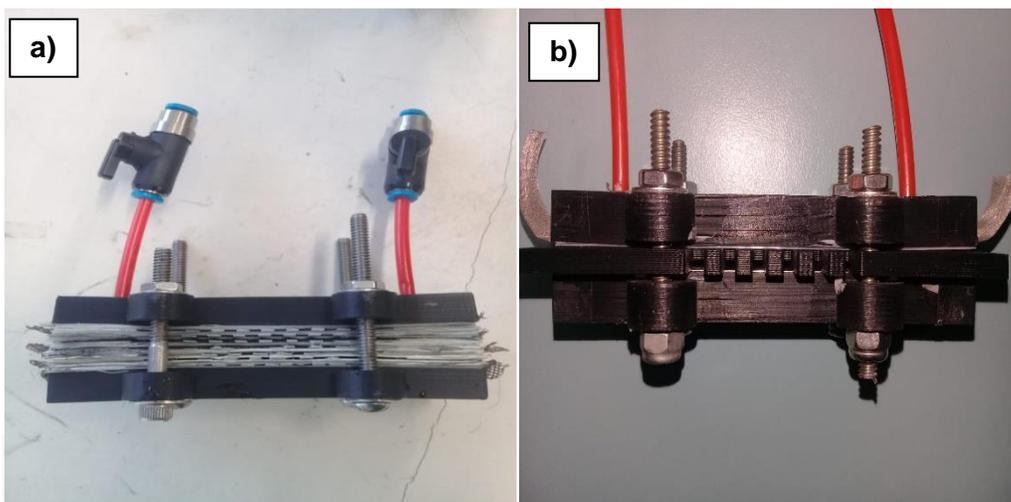


Figura 3.1 Prototipos OC-PEMFC: a) prototipo MP-0.19 con canales de flujo del cátodo de Mylar de 0.19 mm y b) prototipo PA-4.0 con canales de flujo del cátodo de PC-ABS de 4 mm.

En la tabla 3.1 se describen todos los componentes que serán utilizados en la elaboración de las FC, así como una breve descripción de sus funciones.

Tabla 3.1 Materiales usados en la elaboración de las OC-PEMFC

| Material | Componente | Características | Función |
|--|------------------------------|--|---|
| Nafion™ 212 con capa catalítica | PEM | Capa catalítica con 100% Pt Black, espesor de la membrana 0.05mm. Área efectiva de 104x20mm. | Trasporte de protones del ánodo al cátodo. Separación del combustible y el oxidante |
| Mylar | BP | Espesor:0.19mm Diseño BP: 104x20mm | Soporte mecánico de la celda. Separación entre celdas. |
| Elastómero SILASTIC® J | Canal de flujo | Espesor:0.19mm 104x20mm | Canal de flujo para el hidrógeno. |
| CeTech papel carbon con MPL - W1S1009 | GLD-Á | Capa difusora de gases, micro porosa de 0.41mm de espesor con capa catalítica 76x14mm. | Difusión de los gases. |
| | GLD-K | Capa difusora de gases, micro porosa de 0.41mm de espesor con capa catalítica 62x20mm. | Conductividad eléctrica. |
| Mylar | Mylar sello periférico Ánodo | Espesor de 0.19 mm | Impide fugas en el ánodo. Soporte mecánico a la celda. Parte de BP. |
| Elastómero SILASTIC® J | Sellos K | Espesor:0.19 mm | Su deformación es menor al aplicar presión. Impide fuga de gases |
| Malla Ti | Malla de Ti | Dimensiones para ánodo y cátodo: 106x16 mm | Conexión bipolar entre celdas Colector de corriente en la celda. |

En la figura 3.2 se observa el orden de apilamiento de cada uno de los componentes para una monocelda. Principalmente, se aprecia la implementación de placas finales de material PC-ABS con un diseño que permite la manipulación de la presión en la FC a partir de 2 tornillos laterales para que no existan fugas de combustible, así como del uso de o-rings en las entradas y salidas de hidrógeno elaborados con el elastómero Silastic J. Por otro lado, también se observa que el diseño implementado permite el encapsulamiento del ánodo con la utilización de sellos periféricos de Mylar, lo que permitió reducir el crossover de reactivos.

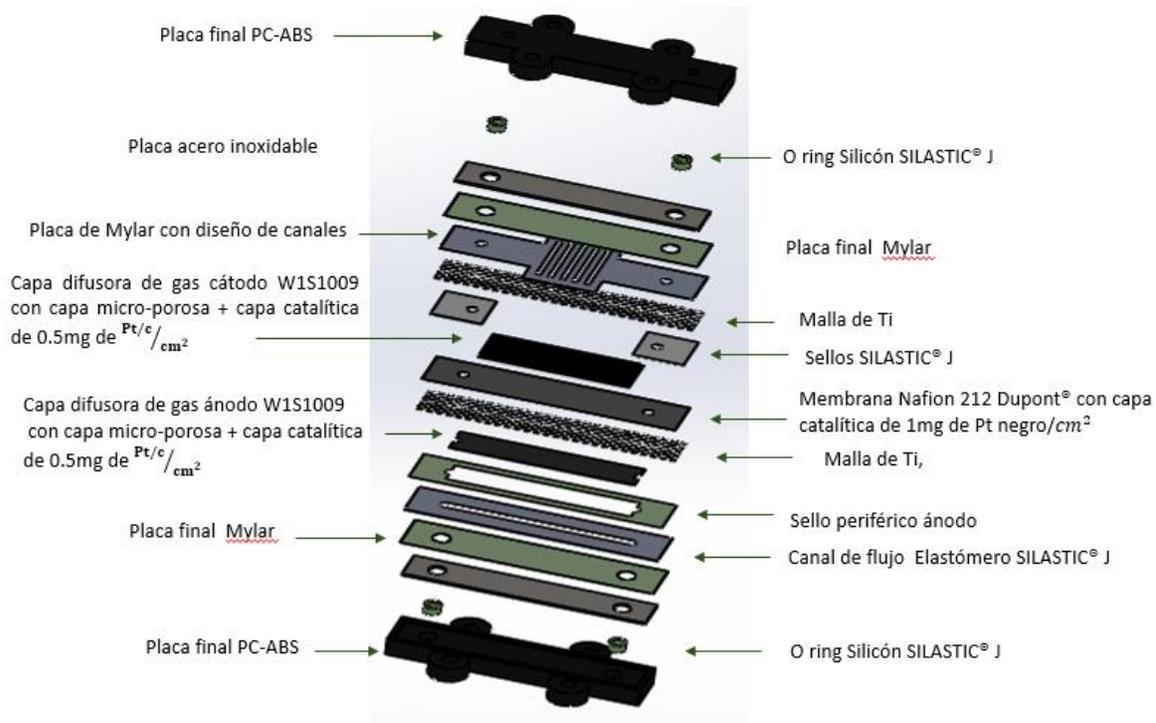


Figura 3.2 Esquema de la OC-PEMFC

3.2 Componentes de la OC-PEMFC

3.2.1 Colectores de corriente

Para los colectores de corriente del stack se utilizarán láminas de titanio de grado 1 con un espesor de 0.05 mm. El titanio grado 1 es el más blando y puro con menor resistencia y mayor ductilidad, así como buena resistencia a las condiciones levemente reductoras y muy buena resistencia a ambientes muy oxidantes.

3.2.2 Canales de flujo

El diseño elegido para el canal de flujo del ánodo fue en forma recta para el mejor transporte de combustible a lo largo de la FC. EL material utilizado fue el elastómero Silastic J, que consiste en dos materiales, una base y un agente de curado. El material cuenta con propiedades adecuadas para su aplicación en FC como dureza, estabilidad dimensional, contracción prácticamente nula, así como una alta resistencia mecánica y térmica. El material utilizado para la manufactura de los canales de flujo del cátodo fue el Mylar de la marca Dupont. Es una lámina de poliéster (PET) dimensional y eléctricamente estable, rango de temperatura de operación de -10 °C a 135 °C, y excelente resistencia a la humedad. Los canales de flujo del cátodo fue un diseño tipo aletas. En la figura 3.3 se presenta los diseños que empleados en la FC: a) canal de flujo de Silastic J para el ánodo y b) canales de flujo de Mylar para el cátodo.



Figura 3.3 Canales de flujo de la FC: a) canal de flujo de Silastic J para el ánodo, b) canales de flujo de Mylar para el cátodo.

3.2.3 Sellos

Para el lado del ánodo se utilizó como material para la manufactura el Mylar. En este caso el Mylar protege los bordes de la MEA y brinda un mejor sellado en el interior de FC, así como soporte mecánico, es ligero, permeable a los gases reactantes y es reciclable. En el caso del cátodo se elaboraron sellos con el elastómero Silastic J debido a su alta adaptabilidad a la superficie de contacto y permite un buen sellado para evitar fugas. En la figura 3.4 se muestran el diseño de los sellos utilizados: a) sello periférico de Mylar para el ánodo. b) sellos cuadrados de elastómero Silastic J para el cátodo.

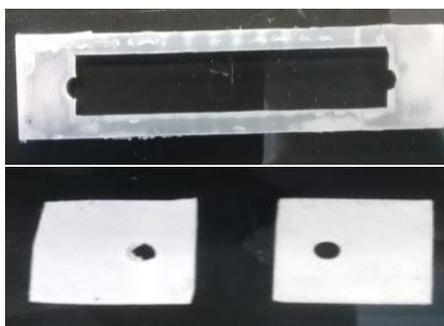


Figura 3.4 Sellos de la FC: a) Sello periférico de Mylar para el ánodo. b) sellos cuadrados de elastómero Silastic J para el cátodo

3.2.4 Membrana de intercambio protónico con capa catalítica

La PEM empleada en este proyecto fue la Nafion 212 de la marca Chemours (anteriormente Dupont). El espesor de esta membrana es de 0.05 mm y es una película basada en un copolímero de perfluorosulfónico ácido/PTFE químicamente estabilizado en forma de ácido (H^+) y exhibe una liberación de iones fluoruro sustancialmente menor que los del polímero no estabilizado. La capa catalítica depositada fue de 100% de platino Black fabricada por condiciones establecidas en el Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (INEEL). La mezcla de la tinta consiste en catalizador de platino oscuro (100% Pt), solución de agua de carbonato de amonio y solución al 5% de Nafion, la cual se mezcló durante 30 min utilizando un agitador ultrasónico para después atomizar la mezcla sobre la membrana y posteriormente secada en un horno a 70 °C por una hora [67].

3.2.5 Capa difusora de gases (GDL)

Tanto para el ánodo como para el cátodo se utilizará tela de carbón CETECH 030 de 0.41 mm de espesor y MPL. Este material es una gran alternativa de bajo costo para su uso como GDL en FC. Una de las características más importantes del material es su alta compresibilidad.

3.3 Protocolo de pruebas

Con la finalidad de obtener pruebas reproducibles, en este trabajo se utilizó el protocolo de pruebas descrito por Barbosa [68] y modificado por Pacheco [66]. Las bases generales del protocolo son las siguientes:

- Prueba de fugas.
- Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana (cuando la MEA es nueva o no se ha usado en mucho tiempo).
- Evaluación en el tiempo: medición de la estabilidad y desempeño de la celda a diferentes condiciones respecto al tiempo.
- Caracterización estática.

3.3.1 Prueba de fugas

Se emplearon dos tipos de pruebas. En la primera se utilizó un manómetro y se observó el valor de presión en la FC basándose en la premisa de: si la presión disminuye existen fugas de combustible, de lo contrario, la FC se encuentra completamente sellada. En la segunda prueba se impuso un flujo de nitrógeno constante a la FC, la cual fue sumergida en agua desionizada, si se observaban burbujas de aire saliendo de la FC, se le atribuía a la presencia de fugas.

3.3.2 Estabilización del electrodo y humidificación de la membrana

Cuando la FC no ha sido utilizada en un largo periodo de tiempo, es necesario un acondicionamiento. La prueba consiste en operar el ensamble a condiciones óptimas: hidrógeno 100% humidificado, estequiometría de 1.5 a temperatura ambiente. Se somete a la FC a una temperatura de 80 °C durante 4 horas por una cronoamperometría a 0.5 V por celda. Se deja reposar a condiciones ambientales y la caracterización continua al siguiente día. Durante la activación, la membrana y la red de Nafion de la capa de catalizador se hidratan; los contaminantes se eliminan del catalizador, y se crean las vías para que el reactivo alcance los sitios activos de la capa de catalizador, y finalmente, el MEA alcanza un rendimiento estable al final de este paso [69].

3.3.3 Evaluación en el tiempo

Esta evaluación se realiza cuando se necesita conocer la respuesta de la FC a distintas condiciones de operación con respecto al tiempo. Por ejemplo: estabilidad a diferentes flujos de hidrógeno o aire, temperaturas de aire, operación a potencial de circuito abierto, a potencias establecidas, etc.

3.3.4 Caracterización estática

Las diferentes técnicas de caracterización permiten la comparación cuantitativa de cada propiedad y permiten separar fenómenos para después atribuirlos a diferentes partes de la celda. Cabe recalcar, que las condiciones de la FC durante la caracterización siempre deben permanecer constantes (temperatura, flujo, fuerza, presión, entre otras). En una OC-PEMFC las condiciones del oxígeno están directamente ligadas a las condiciones del ambiente, por lo que su control no resulta sencillo. Las técnicas de caracterización se dividen en dos grandes grupos (ex-situ e in-situ) que dependen del enfoque de la prueba y las condiciones de operación de la FC. Las técnicas empleadas para evaluar la FC completan son las descritas en la sección 2.

3.4 Caracterización in-situ (electrodo dinámico de hidrógeno, DHE)

El rendimiento global de una FC no puede determinarse únicamente al combinar el rendimiento de cada uno de sus componentes analizados por separado, ya que, además de las pérdidas de potencial debidas a los propios componentes, las interfases entre ellos contribuyen de forma muy significativa en el comportamiento final. Bajo este contexto, resulta muy útil caracterizar la FC una vez montada, es decir, en condiciones reales de operación (caracterización in-situ). La caracterización in-situ propuesta para evaluar la FC a condiciones de media celda, consiste en la inclusión de un electrodo de referencia (denominado electrodo de hidrógeno dinámico, DHE) en el diseño de la FC para medir los parámetros cinéticos de las reacciones anódicas y catódicas por separado [70-72]. El DHE se ha convertido en el electrodo de referencia más adecuado para PEMFC's ya que dentro de las ventajas se incluye una mínima contaminación del sistema medido, así como una excelente estabilidad de potencial bajo condiciones controladas de temperatura y presión [71, 73]. El hidrógeno se produce en un electrodo de trabajo (cable de Pt), mediante una pequeña corriente catódica, de modo que la cobertura de hidrógeno en el electrodo puede considerarse constante, lo que resulta en un potencial estable. El DHE desarrollado consiste en dos cables de platino (en este trabajo, 0.1 mm de diámetro) prensados en caliente entre dos piezas de membrana Nafion a 2000 PSI y 140 °C durante un minuto. En el extremo de cada cable se colocó dos piezas circulares de membrana con tinta catalítica (la mezcla de tinta es la descrita en la sección 3.2.4). La figura 3.5 muestra la unidad DHE construida en el

laboratorio. Los extremos de los cables se sostuvieron con una separación de 1 mm entre las dos piezas de membrana Nafion. Se le impuso una corriente de 50 μ A para mantener la cobertura de hidrógeno en el cátodo.



Figura 3.5. Fotografía de la unidad DHE desarrollada. El espacio entre los extremos de los dos cables de Pt es de aproximadamente 1 mm.

La unidad DHE fabricada se probó utilizando un sistema de tres electrodos en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M. En primer lugar, para examinar su aplicabilidad en el ánodo de una celda, se probó su funcionamiento en la solución con burbujeo de nitrógeno. Posteriormente, para el cátodo, la prueba se realizó con burbujeo de oxígeno. Se utilizó el equipo Autolab PGSTAT302N en modo de galvanostato para aplicar una corriente reductiva constante mientras se midió el potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Uno de los cables de Pt fue conectado al electrodo de trabajo mientras que el otro al contraelectrodo, el electrodo de Ag/AgCl se conectó al electrodo de referencia. Para las pruebas en modo de celda completa, equipo Autolab PGSTAT302N funcionó en modo potencioestado, el cátodo (o el ánodo) de la celda se utilizó como electrodo de trabajo, el ánodo (o cátodo) como contraelectrodo y uno de los cables de platino se utilizó como electrodo de referencia. En la figura 3.6 se presentan las conexiones empleadas para las pruebas electroquímicas en una celda tres electrodos y en una celda completa.

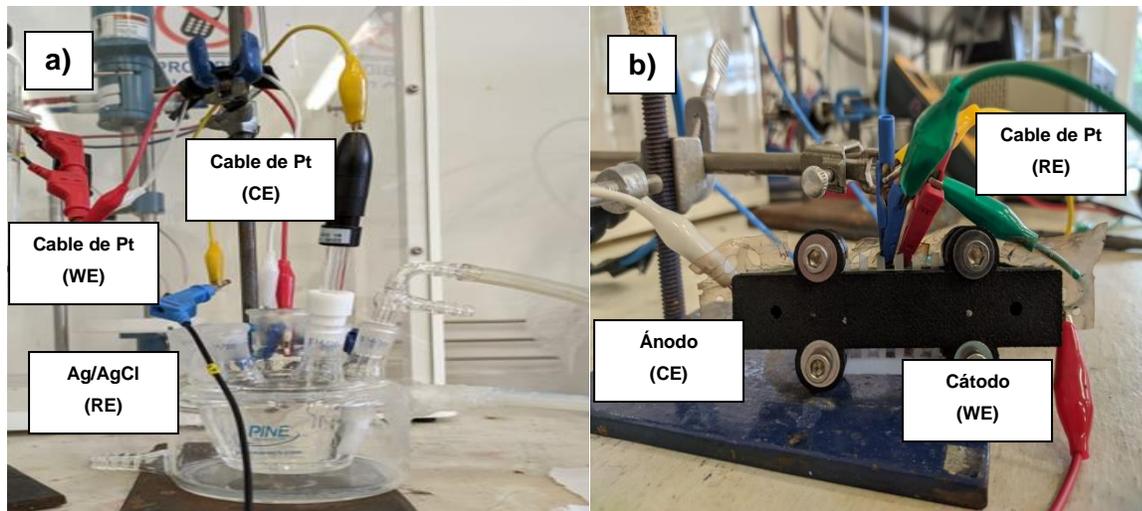


Figura 3.6. Prueba de la unidad DHE en un arreglo de: a) celda de 3 electrodos y b) celda completa

3.5 Transferencia de masa en la FC: el elemento finito Warburg

Al igual que la convección, la difusión es uno de los mecanismos de transporte primarios para suministrar oxígeno en el cátodo de una OC-PEMFC. Como se ilustra en la figura 3.7, la reacción electroquímica en la FC junto con el flujo convectivo de especies establece gradientes de concentración que conducen al transporte difusivo a través del electrodo. El transporte de masa por convección de reactivos y productos en el canal de flujo establece concentraciones de especies *bulk* constantes fuera de la capa de difusión (C_R^0 y C_P^0). El consumo / generación de especies (a una velocidad dada por j_{rxn}) dentro de la CL conduce al agotamiento del reactivo y la acumulación de producto ($C_R^* < C_R^0$ y $C_P^* > C_P^0$). A través de la capa de difusión, se establece un gradiente de concentración de reactivo entre C_R^0 y C_R^* , mientras que se establece un gradiente de concentración de producto entre C_P^0 y C_P^* .

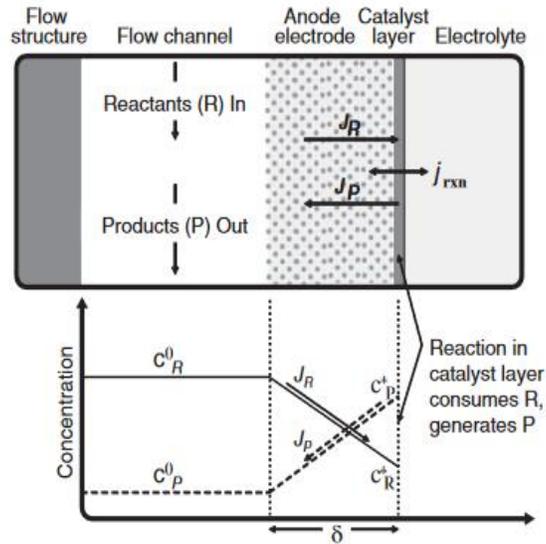


Figura 3.7. Esquema de la situación del transporte de masa dentro de un electrodo de una PEMFC típica [74].

El fenómeno de difusión puede crear una impedancia denominada como impedancia de Warburg. Fue expresada por primera vez por E. Warburg [75] y representa la impedancia relativa al transporte de gas por difusión en medios homogéneos. El elemento finito de Warburg generalmente se elige para describir la difusión de gas a través de un medio homogéneo de espesor finito δ . De la figura 3.8 se estipula que existe una difusión de oxígeno en la dirección x , concentración constante de oxígeno en el límite del medio de difusión ($x = \delta$) y reacción superficial en $x = 0$. La estructura geométrica del medio de difusión se tiene en cuenta mediante el coeficiente de difusión efectivo D_{eff} [55].

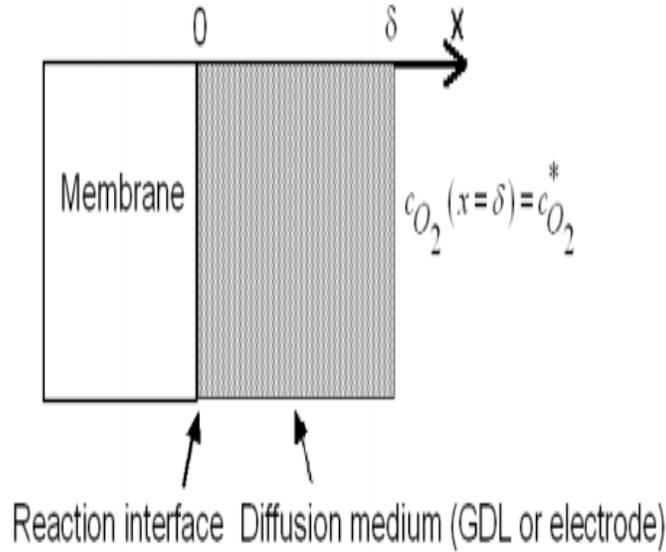


Figura 3.8 Geometría 1D correspondiente al elemento finito de Warburg: [55]

La ecuación de impedancia de Warburg de longitud finita (Z_w) que modela la difusión es:

$$Z_w = R_w \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_D})}{\sqrt{j\omega\tau_D}} \quad (3-1)$$

R_w es una resistencia constante correspondiente al límite de baja frecuencia de Z_w :

$$R_w = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_w = \frac{RT\delta}{n^2 F^2 D^{eff} \langle C_{O_2}(0) \rangle_t} \quad (3-2)$$

De la Ec.(3-2), D^{eff} es el coeficiente de difusión efectivo de oxígeno de la capa de difusión limitante y $\langle C_{O_2}(0) \rangle_t$ la concentración media de oxígeno en la interfaz de reacción.

En el caso de la difusión en fase gaseosa, se supone que el elemento Warburg de longitud finita es un pseudo-semicírculo al que contribuye el transporte de masa, y por lo general, el coeficiente de difusión se define mediante la longitud de difusión δ y la constante de tiempo de difusión, τ_D como sigue:

$$D = \frac{\delta^2}{\tau_D} \quad (3-3)$$

El modelo de impedancia de difusión de capa finita es más realista que el modelo "semi-infinito". Esta situación es relevante para capas delgadas de electrolitos líquidos y sólidos, y muchas membranas biológicas y de separación [76], la longitud de difusión δ se representa por el espesor de la GDL

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización electroquímica se realizó a diferentes condiciones de flujo de hidrógeno, manteniendo las siguientes condiciones constantes: temperatura ambiente de 25 °C, hidrógeno con HR al 100% y flujo de aire suministrado por convección natural y convección forzada. En primera instancia, se manufacturo y caracterizo el DHE para posteriormente continuar con su implementación. Seguidamente se realizaron curvas de polarización a ambos prototipos para determinar las condiciones de operación a la cual realizar la EIS. Las condiciones que se manipularon fueron las siguientes: flujo de hidrógeno de 30, 40 y 50 mL min⁻¹, convección natural y forzada del aire.

4.1. Electrodo dinámico de hidrógeno (DHE)

4.1.1 Caracterización DHE

Con la finalidad de determinar el valor de la corriente reductora óptima para generar un potencial estable en el DHE, se realizó la caracterización electroquímica a partir de voltamperometrías lineales galvanoestáticas (LSVG). El rango de corriente aplicado al electrodo de trabajo (cable de Pt) fue de 1 a 100 μA con una velocidad de escaneo de $1 \times 10^{-6} \text{ A s}^{-1}$. El dispositivo DHE se caracterizó en un sistema de tres electrodos con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl con el objetivo de determinar su aplicabilidad del lado del ánodo o catodo de una celda.

En la figura 4.1 se observa que durante la prueba realizada en el ambiente de N₂ existe linealidad entre la corriente aplicada y el potencial generado (V vs RHE, Reversible Hydrogen Electrode) en el rango de 1 a 45 μA . Para el caso de la prueba en ambiente de O₂ la linealidad se presenta en todo el rango de corriente aplicada. Por otro lado, es apreciable que durante la operación saturada de N₂ se presenta un sobrepotencial mayor que el observado en la operación saturada de O₂.

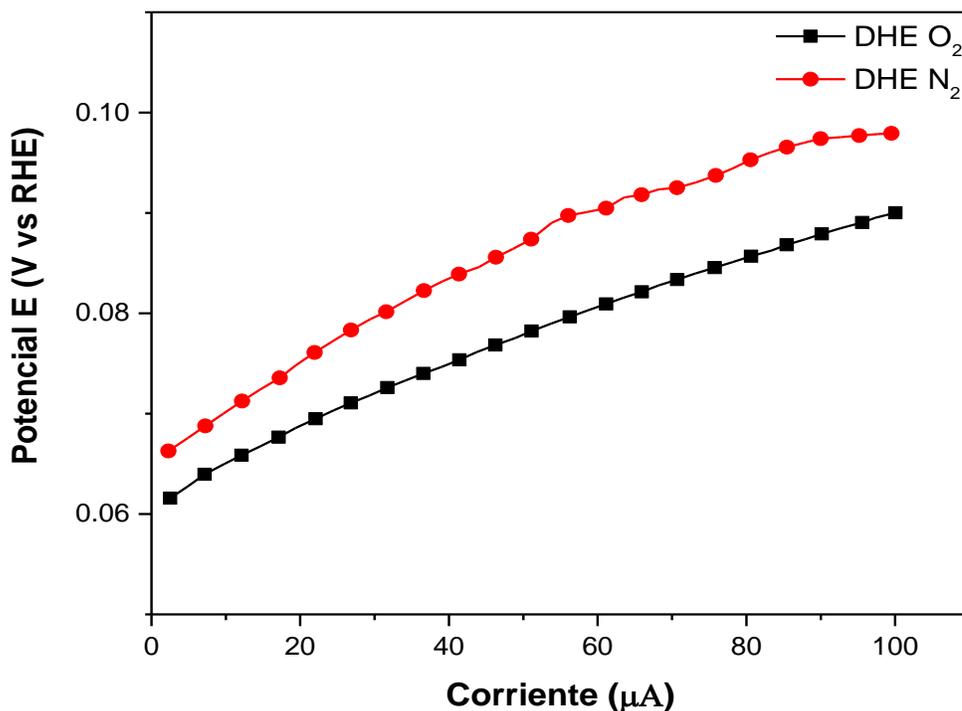


Figura 4.1. Caracterización mediante LSVG del DHE a condiciones de ambiente de N₂ y O₂.

De las voltamperometrías lineales se encontró que se necesitaban al menos 10 µA de corriente reductora para que el DHE mantuviera un potencial estable, por lo tanto, se realizó una caracterización mediante crono-voltamperometrías (CVA) para confirmar la estabilidad en el potencial promedio de 0.07 y 0.065 V en ambiente de N₂ y O₂ respectivamente, para determinar su aplicabilidad del lado del ánodo o cátodo de los prototipos considerando como factor de influencia al tiempo. Se aprecia en la figura 4.2 que en un ambiente de O₂ se obtiene un menor potencial que en condiciones de N₂. Sin embargo, en ambas pruebas, el potencial se mantiene constante durante un lapso de 300 s con una diferencia entre ambas de aproximadamente 137.6 mV.

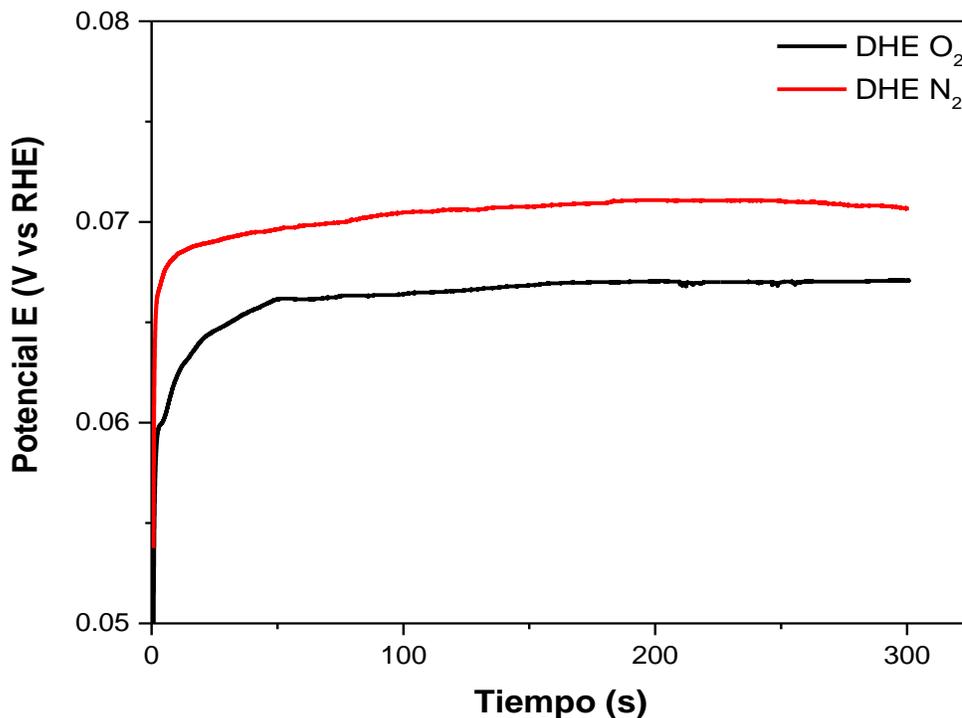


Figura 4.2. Caracterización mediante CVA del DHE en ambiente de O₂ y N₂.

4.1.2 Pruebas preliminares DHE en celda completa

En la figura 4.3 a) se muestran las primeras mediciones in-situ realizadas a una monocelda con el DHE alimentado con una fuente de voltaje. La diferencia entre los potenciales catódicos y anódicos da como resultado el potencial de la celda con un error menor a 100 mV en la región de concentración (0.58 a 0 V). La inestabilidad presentada en las mediciones realizadas con el DHE es atribuida a la dificultad para generar una corriente estable durante el funcionamiento de la celda. La resistencia de la membrana cambia de modo que mantener un potencial particular no permite utilizar una corriente estable y una cobertura continua de hidrógeno en el DHE. La figura 4.3 b) es una representación de las curvas de polarización después del uso de una fuente de corriente para el control galvanoestático. La diferencia entre los potenciales catódicos y anódicos corresponde ahora al potencial de la celda con un error inferior a 1 mV. La corriente utilizada para la electrólisis de aproximadamente 10 μ A demuestra que el potencial anódico en OCV (Open-circuit voltage) está cerca de 0 V vs DHE lo que significa que el potencial de referencia es muy cercano al del RHE.

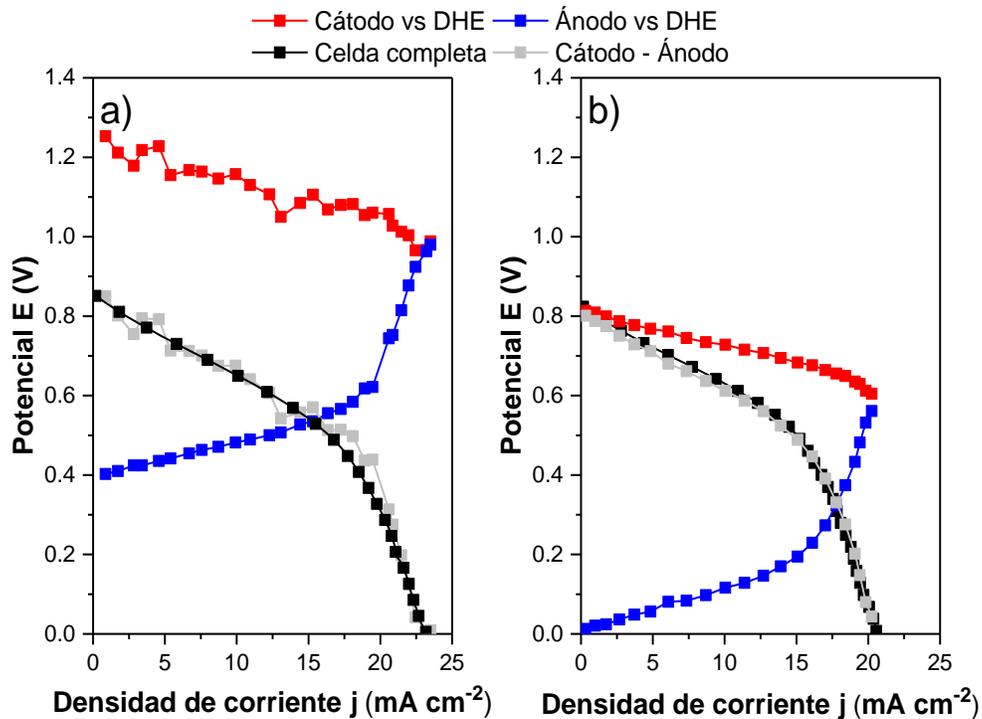


Figura 4.3 Curva de polarización preliminares con DHE de una monocelda con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min^{-1} y 100% HR: a) DHE alimentado con fuente de potencial y b) DHE alimentado con fuente de corriente.

4.2. Curvas de polarización

Para determinar las condiciones apropiadas para realizar las pruebas EIS en los dos prototipos OC-PEMFC, se efectuaron curvas de polarización I-V manipulando los flujos de hidrógeno y convección del aire. Los flujos empleados fueron de 30, 40 y 50 mL min^{-1} . La convección forzada del aire fue impuesta con la ayuda de un ventilador de 5 V el cual se operó a un potencial de 4.5 V para evitar daños permanentes debido al calentamiento. El ventilador y las OC-PEMFC fueron colocados de manera que el flujo del aire sea paralelo a los canales de flujo del cátodo y procurando que se encuentre a una misma distancia de la OC-PEMFC en la realización de cada una de las pruebas. En la figura 4.4 y 4.5 se observan las respuestas eléctricas de los prototipos en arreglo de celda completa (sin DHE), para MP-0.19 y PA-4.0, respectivamente.

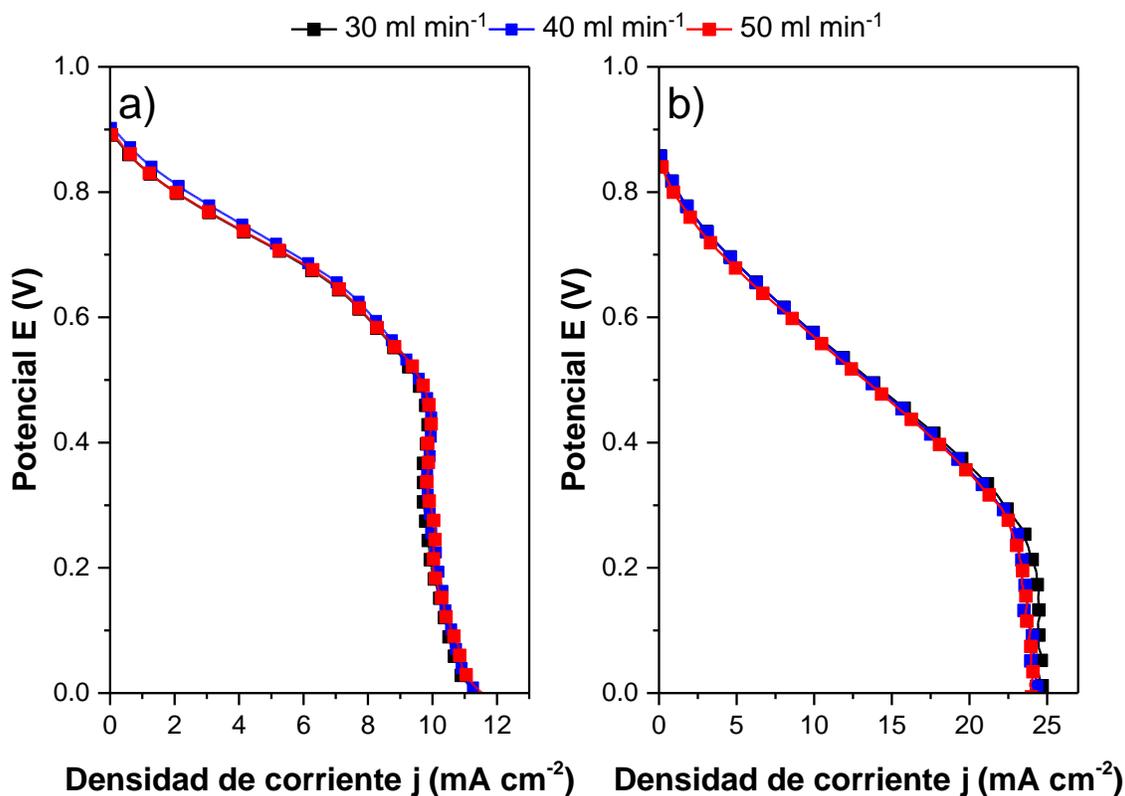


Figura 4.4 Curvas de polarización de una monocelda del prototipo MP-0.19 con cambio en el flujo de hidrógeno y convección del aire: a) convección natural y b) convección forzada

De la figura 4.4 se observa que el cambio en el flujo de hidrógeno en el rango establecido de 30 a 50 mL min⁻¹ no afecta de manera significativa el rendimiento del prototipo MP-019, sin embargo, al someter al prototipo a convección forzada el rendimiento aumenta, pasando de valores de densidad de corriente limite a convección natural de 11.3 mA cm⁻² a 25 mA cm⁻² en convección forzada. Por otro lado, se aprecia, que a convección natural los efectos del transporte de masa se presentaron a partir de 0.6 V, mientras que a convección forzada se presentó después de los 0.28 V. Los resultados indicaron que el diseño del cátodo para el prototipo MP-019 no permite un adecuado flujo de oxígeno a través de los canales de flujo produciendo un transporte de masa deficiente y afectando el rendimiento del prototipo debido a los efectos del agotamiento del reactivo.

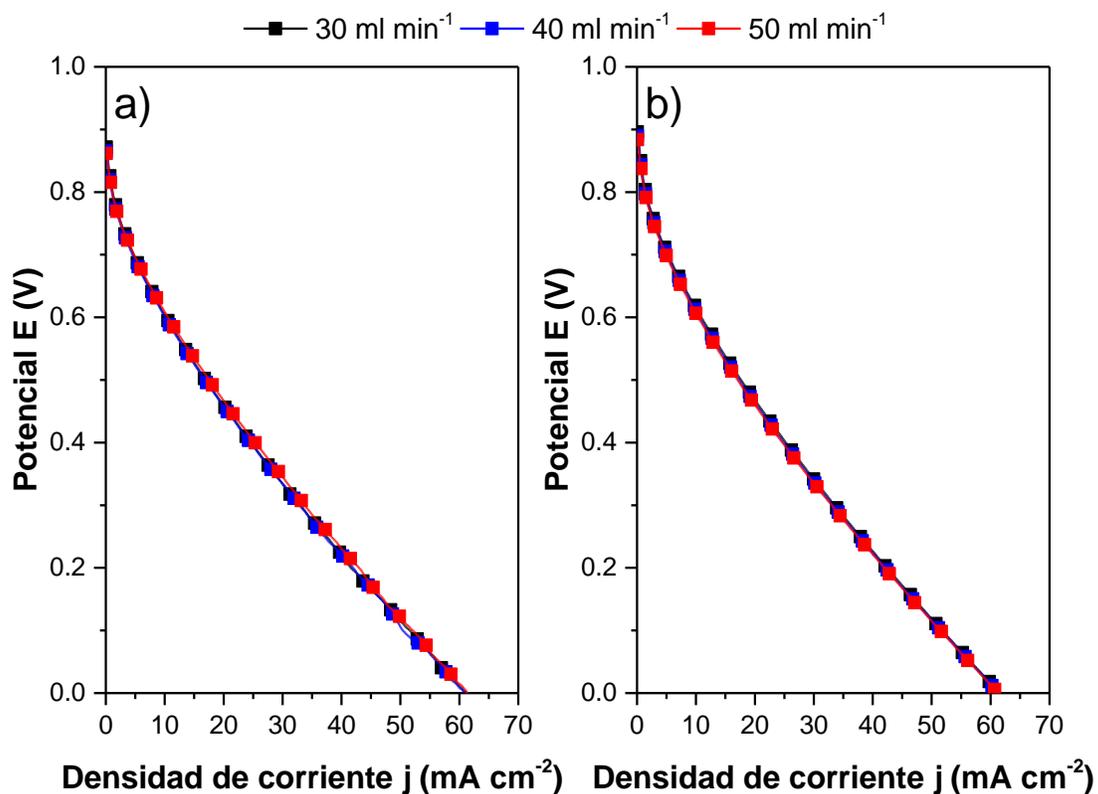


Figura 4.5 Curvas de polarización de la monocelda del prototipo PA-4.0 con cambio en el flujo de hidrógeno y convección del aire: a) convección natural y b) convección forzada.

En la figura 4.5 se aprecia que los rendimientos eléctricos del prototipo PA-4.0 no cambian al someterlo a diferentes condiciones de flujo de hidrógeno y de convección del aire. Se obtuvo corrientes límites de 60 mA cm^{-2} y 0.9 V en OCV. El comportamiento de la curva I-V no presentó la caída abrupta de la corriente característica de la zona de transporte de masa, lo que demuestra que, el diseño de los canales de flujo de hidrógeno minimiza las pérdidas por concentración, convirtiendo a la polarización óhmica como el tipo de pérdidas dominante en el prototipo. La tabla 4.1 resume los resultados promedio más importantes obtenidos de las curvas de polarización anteriores.

Tabla 4.1 Resultados de la caracterización eléctrica mediante curvas de polarización.

| | Potencia Máxima (W) | Potencial a circuito abierto OCV (V) | Potencial Pmax (V) | Corriente Pmax (mA) | Densidad de corriente Pmax (mA/cm²) | Eficiencia (%) |
|---|------------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|---|---------------------------|
| MP-0.19 con convección natural | 0.049 | 0.895 | 0.549 | 89.200 | 8.920 | 44.634 |
| MP-0.19 con convección forzada | 0.073 | 0.851 | 0.401 | 180.664 | 18.066 | 32.602 |
| PA-4.0 con convección natural | 0.098 | 0.866 | 0.391 | 255.460 | 25.546 | 31.789 |
| PA-4.0 con convección forzada | 0.097 | 0.889 | 0.406 | 244.664 | 24.466 | 33.008 |

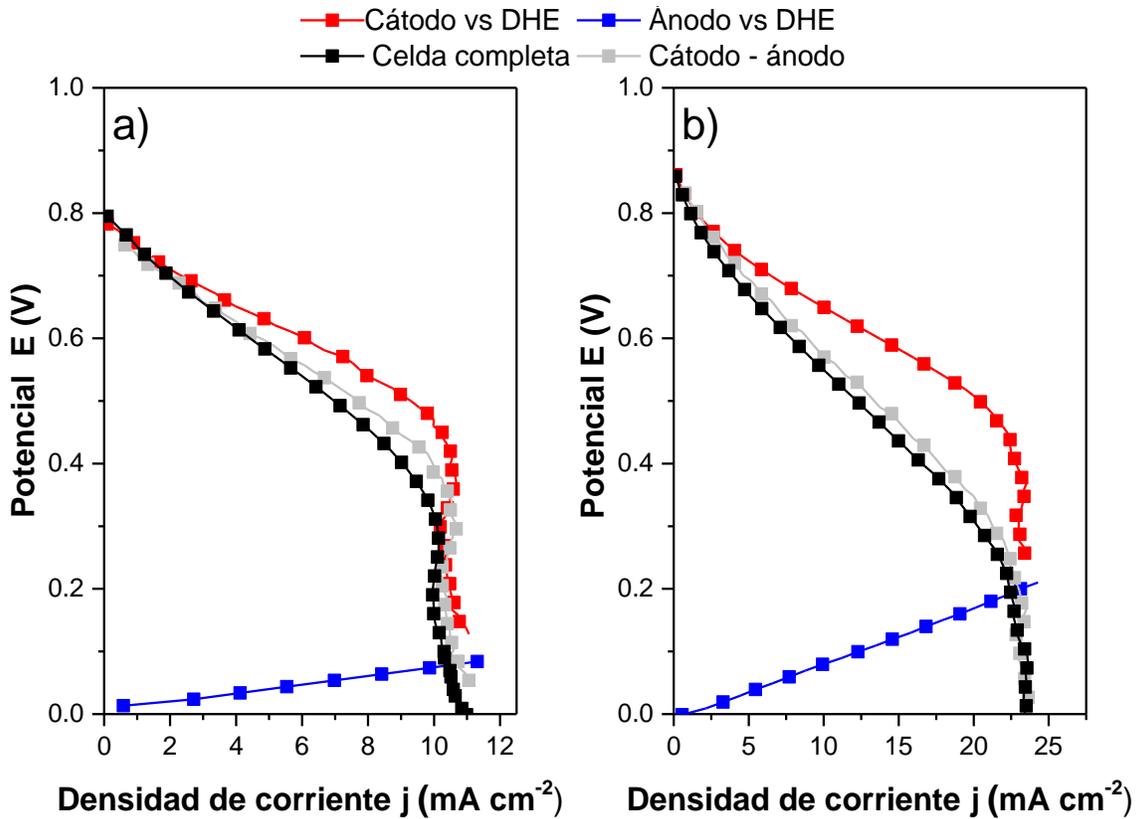


Figura 4.6. Curva de polarización con DHE de la monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min^{-1} y 100% HR: a) convección natural y b) convección forzada.

Se muestra en la figura 4.6 las curvas de polarización en arreglo de media celda del prototipo MP-0.19. La curva de polarización de la FC completa está muy cerca de la diferencia entre las curvas de polarización del cátodo y del ánodo. Sin embargo, la discrepancia que se aprecia en ambos casos es debido a la desviación del potencial del electrodo de referencia ya que los tres potenciales no se midieron simultáneamente. Una característica notable de los resultados mostrados en la figura 4.6 es el comportamiento lineal de la curva de polarización del ánodo aumentando el valor de su sobrepotencial a altas densidades de corriente. Las pendientes anódicas a convección natural y forzada son 0.67277 y $0.8956 \text{ V/mA cm}^{-2}$ respectivamente, indicando que las contribuciones del ánodo en la polarización de las FC no sufren cambios significativos con la modificación en la convección de aire. Tanto a convección natural como a convección forzada, la deficiente difusión del oxígeno se vuelve más limitante que otros fenómenos (transferencia de carga y pérdidas óhmicas), lo que da como resultado una nula contribución del ánodo en las pérdidas globales del prototipo.

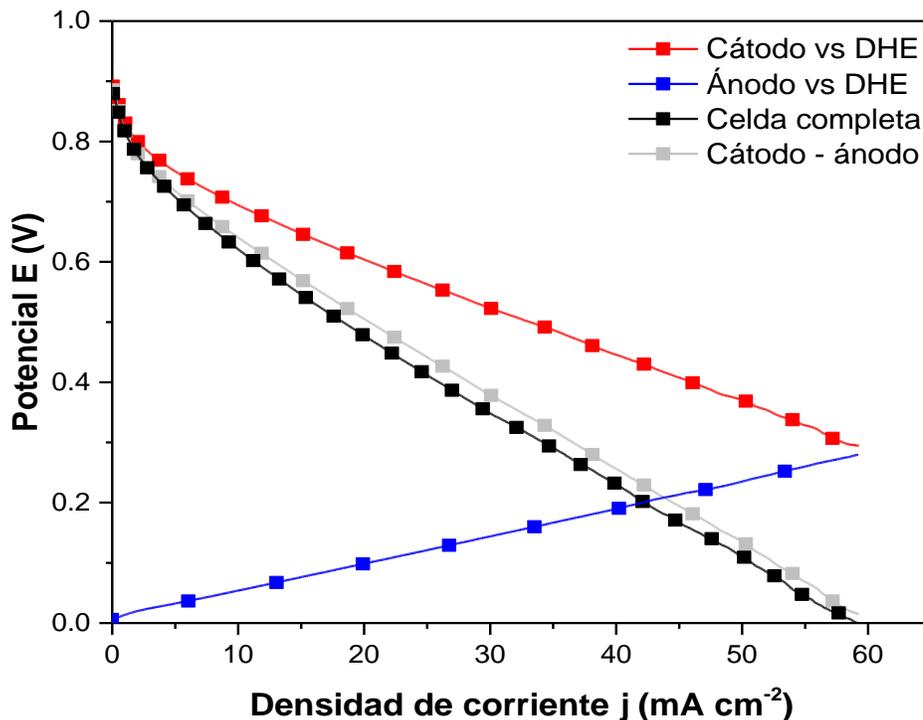


Figura 4.7 Curva de polarización con DHE de la monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 0.30 mL min^{-1} , 100% HR.

Para el caso del rendimiento del prototipo PA-4.0 que se presenta en la figura 4.7, se observó el mismo comportamiento lineal de la curva anódica que el de la figura 4.6, no obstante, con respecto al valor de las pendientes de la figura 4.6 (0.6727 y $0.8956 \text{ V/mA cm}^{-2}$ a convección natural y forzada respectivamente) su pendiente fue de $0.004 \text{ V/mA cm}^{-2}$ indicando que la tasa de cambio del potencial con respecto a la densidad de corriente es mucho menor, es decir la resistencia óhmica es menor. A diferencia del prototipo MP-0.19, en donde el comportamiento lineal solo se presenta en un rango de densidades de corriente específicas de la curva catódica, en el prototipo PA-4.0 el comportamiento lineal se manifiesta en todo el rango de densidad de corriente, evidenciando que el rendimiento del prototipo está limitado únicamente por la polarización de activación y óhmica (la difusión del gas no es el paso limitante).

4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Las pruebas EIS fueron realizadas en modo galvanoestático en el software EC-Lab V11.33 a diferentes densidades de corriente usando 10 frecuencias por década seguido de 1 minuto en la retención galvanoestática para estabilizar el sistema. Para capturar de manera adecuada la señal

del sistema con una baja relación de señal/ruido se agregó un retraso de 0.5 periodos antes de la medición de cada frecuencia junto con un promedio de 3 mediciones por frecuencia. Las condiciones de trabajo que se manipularon fueron las siguientes:

- Arreglos de celda completa y media celda
- Rangos de frecuencia de 10 kHz- 0.1 Hz y 50 kHz-0.1 Hz
- Variación en la convección del aire: convección natural y convección forzada.

Los espectros de impedancia fueron representados en un gráfico de Nyquist (plano complejo) junto con el ajuste de datos realizado en todo el rango de frecuencias de la medición empleando los circuitos equivalentes de Randles y el software Zview para el ajuste. Los parámetros eléctricos de las figuras 4.8, 4.9, 4.13 y 4.14 adquiridos para los circuitos equivalentes por medio del software Zview se presentan en el anexo A.

4.3.1 Arreglo de celda completa

El rango de frecuencia empleado para las pruebas en arreglo de celda completa fue de 10 kHz- 0.1 Hz. Cada medición EIS en el rango de frecuencias fue de aproximadamente 8 minutos.

De acuerdo con el análisis realizado en la sección 4.2, las pruebas EIS a las que se sometió el prototipo MP-0.19 fueron efectuadas tanto a convección natural como a convección forzada y a un mismo flujo de hidrógeno de 30 mL min^{-1} , mientras que para el prototipo PA-4.0, las pruebas fueron exclusivamente a convección natural y al igual que el prototipo MP-0.19, se mantuvo el flujo de hidrógeno de 30 mL min^{-1} . En consecuencia, las densidades de corriente seleccionadas para la caracterización también variaron dependiendo del prototipo. Para el prototipo MP-0.19 y a convección natural las densidades de corriente fueron establecidas en 1, 4, 6 y 8 mA cm^{-2} , a convección forzada las densidades de corriente fueron 4, 8, 10, 20 mA cm^{-2} . Para el prototipo PA-4.0 las densidades de corriente se definieron en 4, 10, 20, 30 y 40 mA cm^{-2} . Con la finalidad de evitar inestabilidades causadas por los efectos de inundación/deshidratación, no se efectuó ninguna medición por encima de los 8 mA cm^{-2} y 20 mA cm^{-2} para el prototipo MP-0.19 y 40 mA cm^{-2} para el prototipo PA-4.0. La figura 4.8 es la representación de los espectros de impedancia obtenidos, así como sus ajustes para una monocelda del prototipo MP-0.19 y la figura 4.9 corresponde al prototipo PA-4.0.

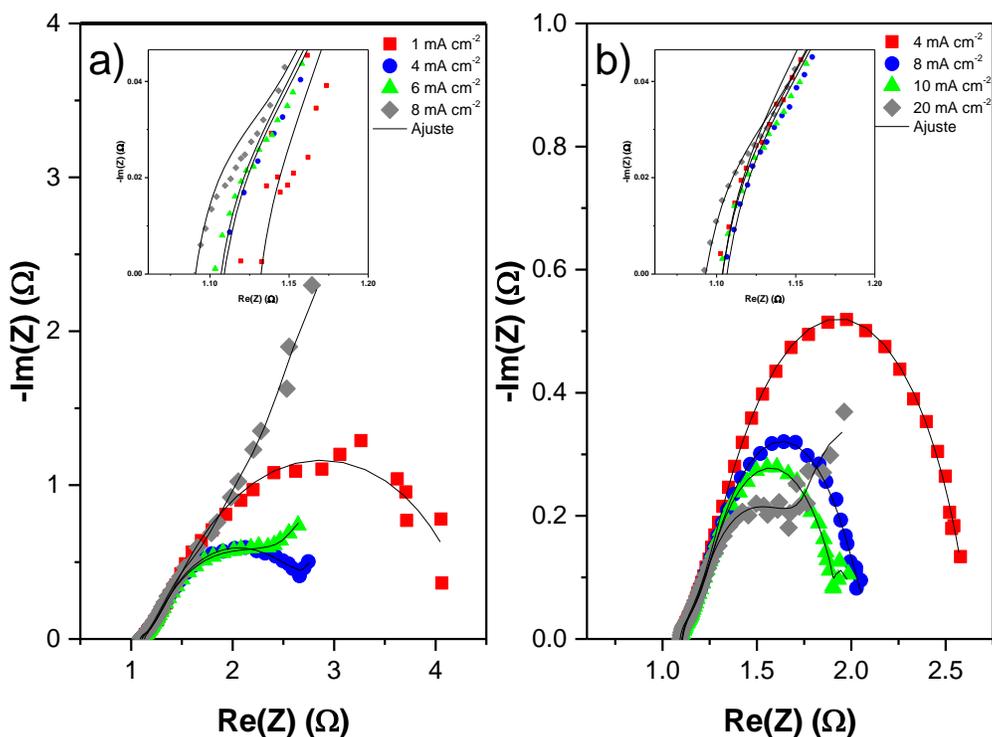


Figura 4.8 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de celda completa para la monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 30 mL min^{-1} . Rango de frecuencia $10 \text{ kHz}-0.1 \text{ Hz}$: a) Rango de corriente de $1-8 \text{ mA cm}^{-2}$ con convección natural y b) Rango de corriente de $4-20 \text{ mA cm}^{-2}$ con convección forzada.

En los espectros presentados en la figura 4.8 se observan 2 arcos de impedancia a alta ($10-0.145 \text{ kHz}$) y media-baja frecuencia ($145 - 0.1 \text{ Hz}$) correspondientes a las aportaciones del ánodo y cátodo de la FC. Se presentó una disminución en el radio de la curvatura del arco de media frecuencia cuando la densidad de corriente aumenta de 1 a 6 mA cm^{-2} . A partir de 4 mA cm^{-2} se manifestó en los espectros de impedancia una línea recta con un ángulo aproximado de 45° indicando una difusión semi-infinita atribuida al fenómeno de transporte de masa por difusión en el electrodo catódico de la FC. A la densidad de corriente de 8 mA cm^{-2} se aprecia la parcial desaparición del arco de media frecuencia siendo sustituido por la línea recta denotando las limitaciones del transporte de masa presentes en el prototipo. Es apreciable en la figura 4.8 b) que al someter al prototipo MP-0.19 a convección forzada existió una disminución en el radio del arco que refleja la combinación de una resistencia de transferencia de carga efectiva asociada con el ORR y una capacitancia de doble capa dentro de la CL [77]. Con el aumento de la corriente, existe una disminución en la intercepción de alta frecuencia y está asociado con la auto hidratación gradual de la membrana electrolítica desde un estado relativamente “seco” en el

potencial de circuito abierto a un estado humidificado [78]. También se aprecia que los efectos del transporte de masa se presentaron a partir de los 10 mA cm⁻².

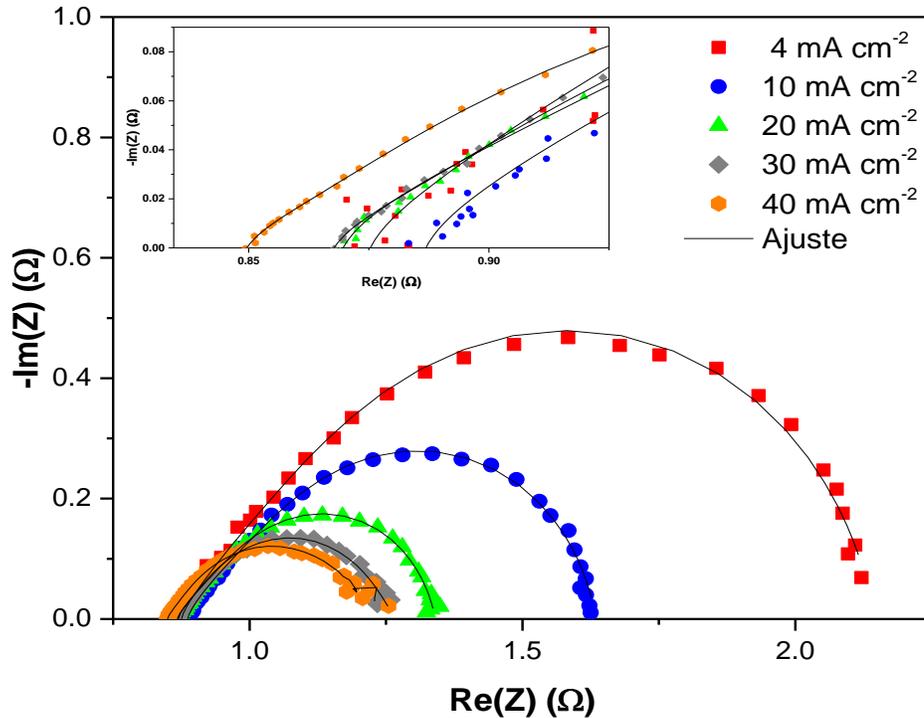


Figura 4.9 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de celda completa para la monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹ y convección natural. Rango de frecuencia 10 kHz-0.1 Hz. Rango de corriente de 4-40 mA cm⁻².

Para el prototipo PA-4.0 se observa en la figura 4.9 que el arco de alta frecuencia prácticamente desaparece en todo el rango de densidades de corriente. Este fenómeno ocurre cuando la pérdida del cátodo es causada solo por la cinética interfacial del proceso ORR [77]. También se observa, que del mismo modo que con el prototipo MP-0.19, que la resistencia a la transferencia de carga adjudicada al arco de media-baja frecuencia disminuye con el aumento de la densidad de corriente hasta llegar a un punto mínimo y luego permanece algo estacionaria. Se atribuye a una mayor demanda de la actividad catalítica de las reacciones electroquímicas que ocurren en el CL produciendo una disminución de esta resistencia [79]. Por otro lado, la línea recta característica de los efectos del transporte de masa se manifestó únicamente a los 40 mA cm⁻².

Es importante recalcar que los espectros de impedancia anteriores, realizados en arreglo de celda completa, no permiten identificar con certeza las contribuciones individuales del ánodo y del

cátodo debido a que se superponen en el dominio de la frecuencia, sin embargo, las suposiciones realizadas fueron con base en lo estipulado en la literatura y tomando en cuenta factores como el diseño y condiciones de operación.

4.3.2 Arreglo de media celda.

Para efectuar las mediciones EIS en arreglo de media celda, se implementó el dispositivo DHE descrito en la sección 3.4. La corriente aplicada al DHE fue de 10 μA en todas las mediciones. Previo a cada caracterización por EIS, se mantuvo una retención galvanoestática de 3 minutos para estabilizar el potencial del DHE. El rango de frecuencia definido fue de 10 kHz-0.1 HZ y al igual que en el caso del arreglo de celda completa, las pruebas se realizaron a diferentes condiciones de operación dependiendo las curvas de polarización presentadas previamente en la sección 4.2. El prototipo MP-0.19 se sometió tanto a convección natural y convección forzada y las densidades de corriente a las que se realizaron las EIS fueron de 1, 4, 6 mA cm^{-2} y 4, 8, 10 y 20 mA cm^{-2} , respectivamente. El prototipo PA-4.0 se sometió solamente a convección natural y las densidades de corriente fueron de 4, 10, 20, 30 y 40 cm^{-2} . Para ambos casos el flujo de hidrógeno se mantuvo en 30 mil min^{-1} . El ajuste de los espectros de impedancia se realizó únicamente para las pruebas realizadas al cátodo de los prototipos OC-PEMFC.

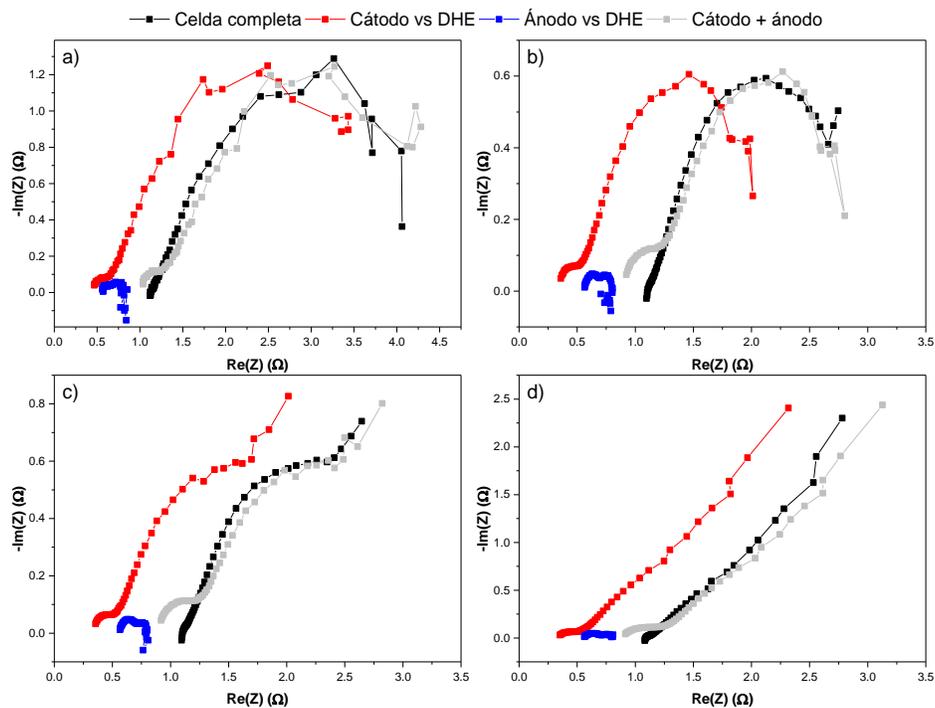


Figura 4.10 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo MP-0.19 a convección natural. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 1 mA cm⁻², b) 4 mA cm⁻², c) 6 mA cm⁻² y d) 8 mA cm⁻²

Se muestra en la figura 4.10 que a pesar de que existe buena concordancia entre la suma de las impedancias individuales del ánodo y cátodo con la impedancia del prototipo en arreglo de celda completa, se presentó un desfase entre la intersección de alta frecuencia de los espectros individuales de los electrodos en todo el rango de densidades de corriente, lo que indica que el electrodo de referencia no detecta el potencial en el punto medio de la membrana [73]. Este resultado fue consecuencia de la dimensión geométrica del DHE y su compleja manipulación y posicionamiento en la FC. Está demostrado en la literatura que la posición del electrodo de referencia en celdas electroquímicas con un electrolito sólido delgado tiene una gran influencia en los espectros de impedancia medidos [80, 81].

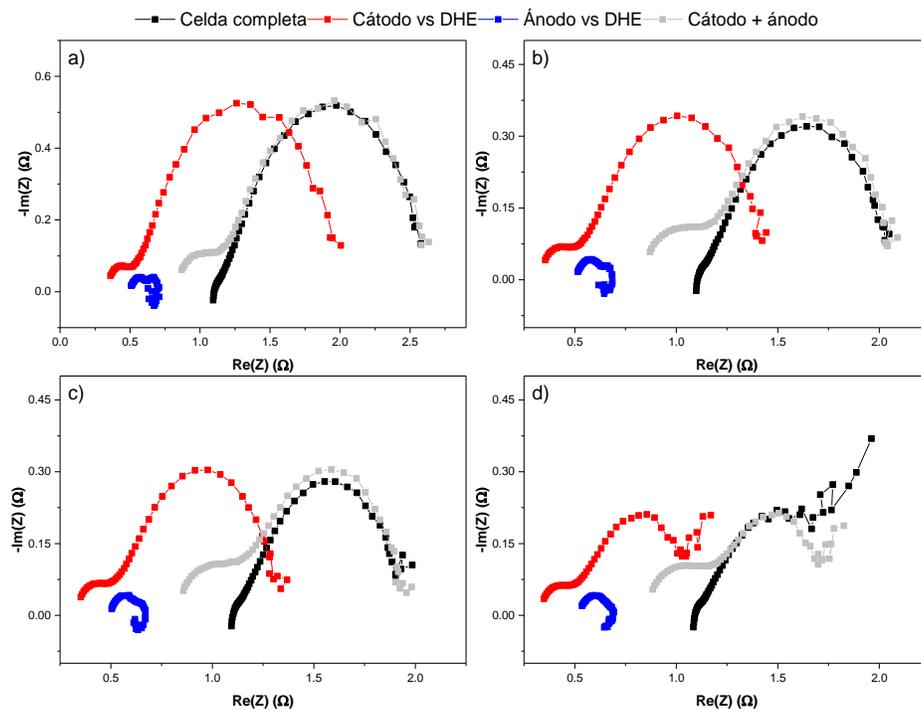


Figura 4.11 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo MP-0.19 a convección forzada. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 4 mA cm⁻², b) 8 mA cm⁻², c) 10 mA cm⁻² y d) 20 mA cm⁻².

Se observa en la figura 4.11 que, a convección forzada, el arco de alta frecuencia es más notorio debido a la magnitud del arco de media-baja frecuencia, y al igual que a convección natural se continúa presentado el desfase entre las impedancias de los electrodos individuales. El arco de alta frecuencia incompleto y deprimido en las exploraciones de celda completa que se ven en la figura 4.10 y 4.11 ha sido objeto de controversia. Malevich *et al.* sugieren que los fenómenos pueden deberse a contribuciones del electrolito [82]. Otros autores han observado que no parece haber una dependencia obvia de la característica con el sobrepotencial [53, 83]. A partir de la evidencia presentada es razonable concluir que la reactancia en la característica de alta frecuencia tiene como mínimo, contribuciones de la membrana. En consecuencia, en este trabajo, este comportamiento es atribuido a la acumulación de agua por el uso de dos piezas adicionales de membrana en la zona donde está dispuesto el DHE.

Debido a que los alcances de la presente tesis son la cuantificación de las resistencias al transporte de carga y masa en el electrodo que contribuyan en mayor medida a las pérdidas totales por concentración en el prototipo, se descartara en el análisis el arco de alta frecuencia

que se observa en los espectros de impedancia de las figuras 4.10 y 4.11, ya que como se menciona Castanon *et al.* [53] la presencia de este arco de alta frecuencia que es independiente del potencial son asociadas a la construcción de la MEA y no influyen en los arcos de media y baja frecuencia adjudicados al transporte de carga y masa.

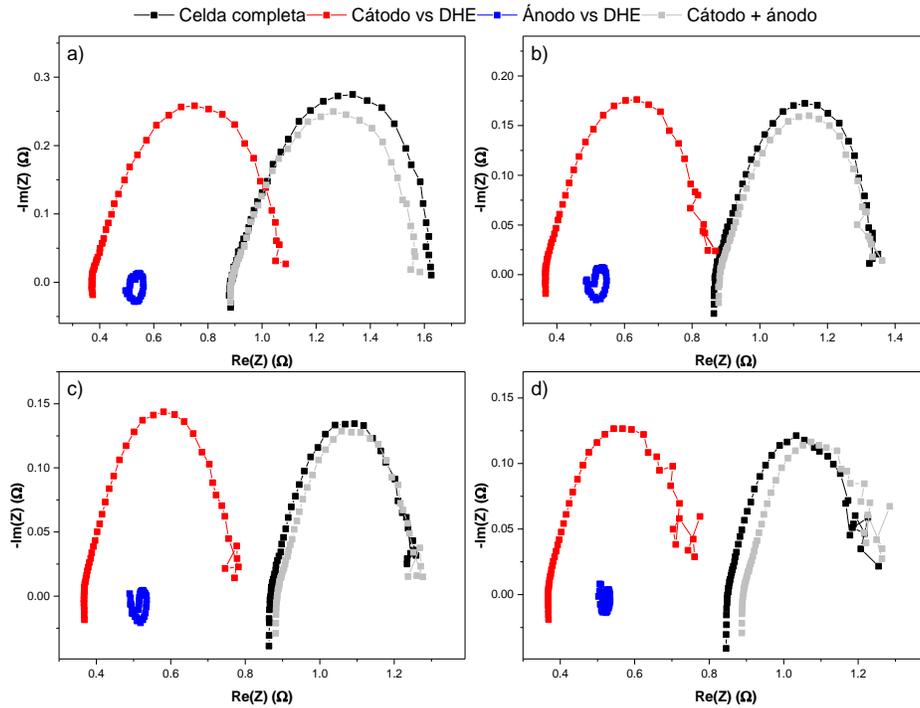


Figura 4.12 Comparación de los espectros de impedancia en arreglo de media y celda completa del prototipo PA-4.0 a convección forzada. Rango de frecuencias 10 kHz-0.1 Hz: a) 10 mA cm⁻², b) 20 mA cm⁻², c) 30 mA cm⁻² y d) 40 mA cm⁻²

La intersección de alta frecuencia para las impedancias del ánodo y el cátodo a la densidad de corriente de 10 mA cm⁻² cercana a OCV que se observa en la figura 4.12 presenta un desfase mínimo de 0.09 Ω y son aproximadamente la mitad de la impedancia de alta frecuencia de la FC. De acuerdo con el análisis realizado por Guangchun *et al.* [73] este sería un resultado aproximado al esperado para un electrodo de referencia introducido entre dos láminas de Nafion donde la conductividad de la membrana no es una función de la posición, lo que implicaría una hidratación uniforme en toda la membrana. A diferencia del comportamiento del prototipo MP-0.019 en donde existió un arco de alta frecuencia en la suma de las impedancias del ánodo y cátodo que no concordaba con la impedancia medida de la celda completa en arreglo de dos celdas, para el prototipo PA-4.0 no se presentó dicho fenómeno. Este comportamiento puede ser atribuido a la

existencia de un mayor flujo de aire por los canales del prototipo, ocasionando que se neutralice el efecto de acumulación de agua en la membrana por el uso del DHE, manteniendo una hidratación óptima en la membrana.

Cuando se comparan los resultados de las mediciones de media celda y los espectros de impedancia de la celda completa, se aprecia que la aportación del ánodo a la impedancia total de la FC es mínima comparada con la del cátodo, por otro lado, los efectos se compensan y no son visibles en los espectros de impedancia de celda completa. Esto es más obvio a medias-bajas frecuencias donde, la impedancia de la celda está gobernada por la limitación de transporte de masa que se produce en el lado del cátodo, por lo que se oculta el comportamiento inductivo del ánodo, que posiblemente sea la absorción y desorción de agua en la superficie del polímero dentro de la CL [59]. Además, se ha observado que las limitaciones de transporte de masa ocurren exclusivamente en el lado del cátodo y, por lo tanto, se concluye que las limitaciones de transporte de masa en el lado del ánodo son un efecto insignificante y no deben considerarse en estas condiciones experimentales.

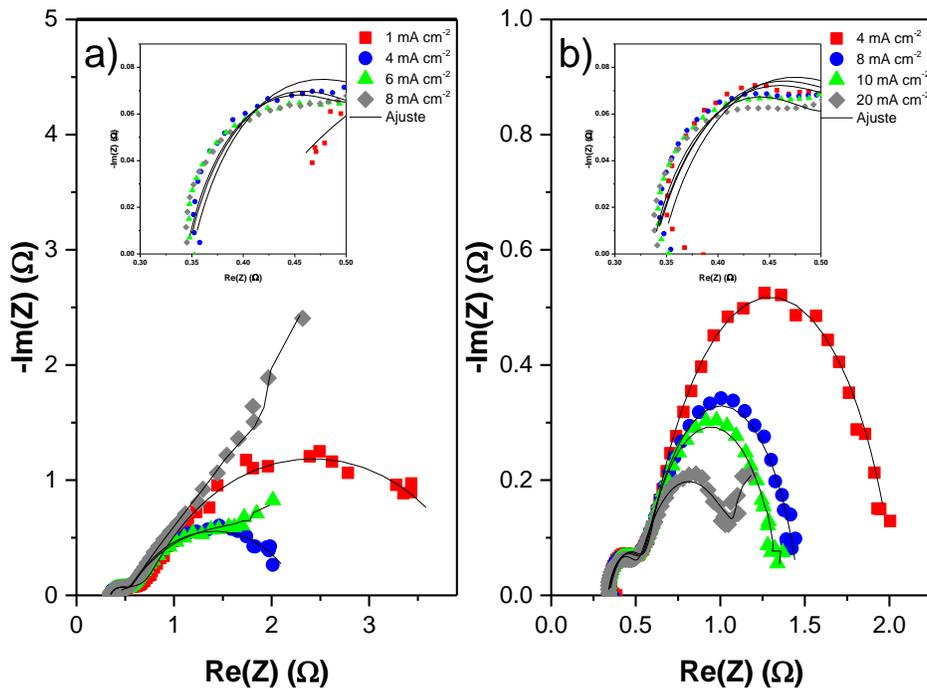


Figura 4.13 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de media celda para el cátodo de una monocelda del prototipo MP-0.19 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹. Rango de frecuencia 10 kHz-0.1 Hz: a) Rango de corriente de 1-8 mA cm⁻² con convección natural y b) Rango de corriente de 4-20 mA cm⁻² con convección forzada.

De los espectros de impedancia del cátodo del prototipo MP-0.19 a convección natural que se muestran en la figura 4.13, se aprecia que el comportamiento de los arcos de media-baja frecuencia tuvieron una tendencia similar a los del escaneo en arreglo de celda completa observados en la figura 3.8, es decir, los efectos del transporte de masa se presentan a las mismas densidades de corriente de 6 y 8 mA cm⁻² a convección natural, así como a 10 y, 20 mA cm⁻². Además de los rangos de la parte imaginaria del arco de media-baja frecuencia correspondientes al fenómeno de transferencia de carga en el rango de 0-2.5 Ω a convección natural y 0-0.55 Ω a convección forzada.

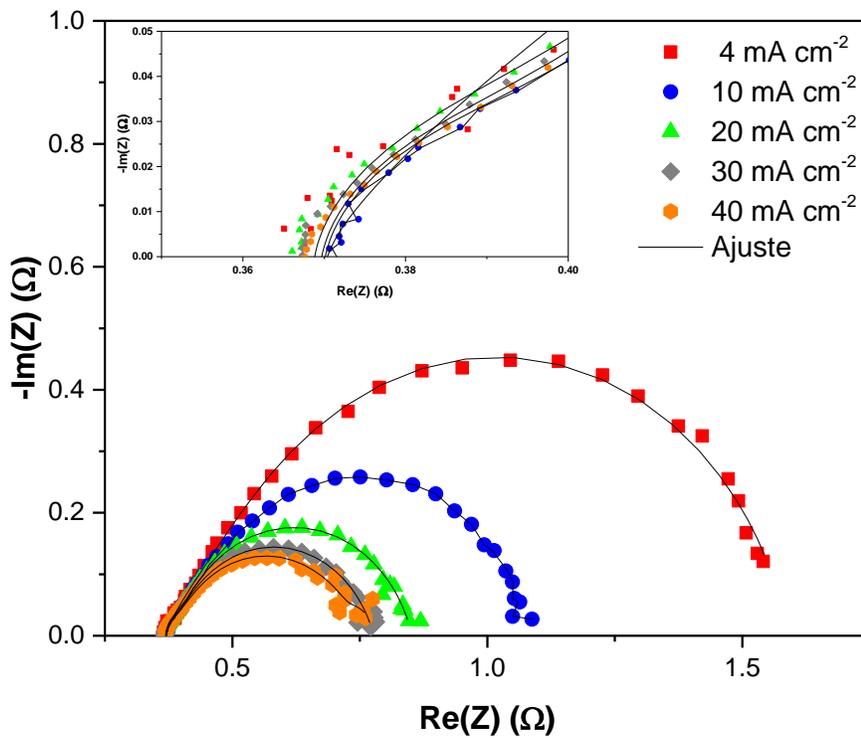


Figura 4.14 Gráficos de Nyquist y ajuste de curvas en arreglo de media celda para el cátodo de una monocelda del prototipo PA-4.0 con flujo de hidrógeno de 30 mL min⁻¹ y convección natural. Rango de frecuencia 50 kHz-0.1 Hz. Rango de corriente de 4-40 mA cm⁻².

De igual modo que con el prototipo MP-0.19, los espectros de impedancia de la figura 4.14 correspondientes al prototipo PA-4.0 demuestran que la impedancia del cátodo es la impedancia dominante en la FC, ya que tiene el mismo comportamiento que los espectros presentados en la figura 4.9. Al igual que en el caso las impedancias medidas en arreglo de celda completa, los

efectos del transporte de masa se presentan únicamente a la densidad de corriente de 40 mA cm⁻².

4.4 Cuantificación de las resistencias a la transferencia de carga y al transporte de masa

Las resistencias a la transferencia de carga y al transporte de masa se presentan en las figuras 4.15 y 4.16, obtenidas de los resultados del ajuste de curvas mediante el software de Zview y también reportadas en el anexo A.

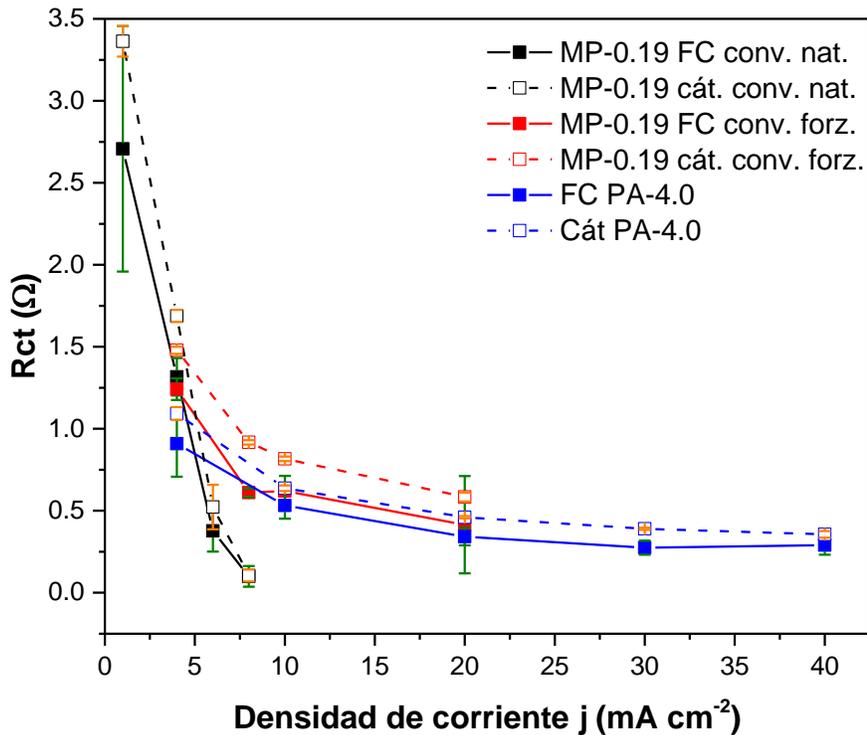


Figura 4.15 Resistencias a la transferencia de carga en arreglo de celda completa y del cátodo de los prototipos OC-PEMFC a diferentes densidades de corriente y condiciones de convección del aire.

De manera general se puede notar en la figura 4.15 el decremento en la resistencia a la transferencia de carga conforme aumenta la densidad de corriente, además de que su magnitud es ligeramente mayor en los escaneos en arreglo de media celda. Para el prototipo MP-0.19, tanto en el escaneo en arreglo de celda completa como para el cátodo, existe una caída abrupta en la resistencia en el rango de 0 a 7 mA cm⁻². A convección forzada, cuando aumenta la producción de corriente en la FC, se observa que la resistencia a la transferencia de carga tiende a permanecer constante en 0.5 Ω . Para el prototipo PA-4.0, el valor de la resistencia es de menor

magnitud en todos los casos y se aprecia una mayor estabilidad en la resistencia de transferencia de carga a partir de 20 mA cm⁻², mintiéndose alrededor de los 0.34 Ω en celda completa y 0.44 para el cátodo.

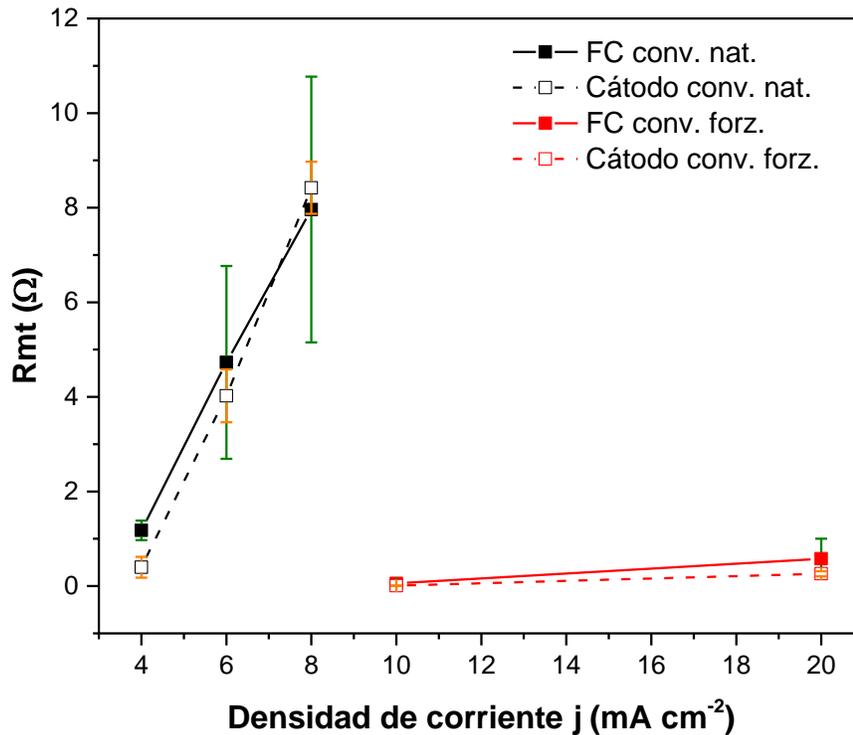


Figura 4.16 Resistencias Warburg en arreglo de celda completa y del cátodo del prototipo MP-0.19 a diferentes densidades de corriente y condiciones de convección del aire.

En la figura 4.16 se observa que el valor de la resistencia correspondiente al transporte de masa y modelada con la impedancia Warburg aumenta su magnitud conforme la densidad de corriente se incrementa. Sin embargo, es a convección natural en donde existe una pendiente más pronunciada indicando una mayor tasa de cambio en la resistencia. Estos resultados establecen claramente que la presencia de canales de flujo más amplios en el cátodo reduce en gran medida las pérdidas por concentración.

CONCLUSIONES

1. La caracterización del DHE indicó que el dispositivo desarrollado en este trabajo es adecuado para su implementación en PEMFCs. Se encontró que se necesitaban al menos 10 μA para mantener un potencial estable. Las pruebas en ambiente de N_2 y O_2 demostraron que el DHE es apto para su implementación en el electrodo catódico.
2. En las pruebas en celda completa, al emplear una fuente de corriente para alimentar al DHE en lugar que una fuente de potencial, se obtiene un potencial anódico en OCV (Open-circuit voltage) cercano a 0 V vs DHE lo que significa que el potencial de referencia es muy cercano al del RHE.
3. Las curvas I-V de polarización indicaron que para ambos prototipos OC-PEMFC el rango establecido de flujo de hidrogeno no afecta de manera significativa el rendimiento eléctrico. Para el prototipo MP-019, el cambio en la convección del aire sí influye en los efectos ocasionados por el transporte de masa. Por otro lado, para el prototipo PA-4.0 el cambio en la convección del aire no afecta el desempeño de la FC y demuestra que, el diseño de los canales de flujo de hidrógeno minimiza las perdidas por concentración, convirtiendo a la polarización óhmica como el tipo de perdidas dominante en el prototipo.
4. Se demostró mediante los espectros de impedancia que existe buena concordancia entre la suma de las impedancias individuales del ánodo y cátodo con la impedancia de los prototipos en arreglo de celda completa indicando que el dispositivo DHE es adecuado para su uso en OC-PEMFC's.
5. Mediante el análisis de los espectros de impedancia en arreglo de media celda, se evidenció por primera vez en el grupo de trabajo que el diseño de los canales de flujo del ánodo no contribuye a las perdidas por transporte de masa de la celda y no deben considerarse en estas condiciones experimentales, lo que permite atribuir dichas perdidas únicamente al electrodo catódico.
6. El arco de alta frecuencia incompleto y deprimido obtenido en las exploraciones de media celda en el prototipo MP-0.19 y su no dependencia obvia con el sobrepotencial, son asociadas a la acumulación de agua por el uso de dos piezas adicionales de membrana en la zona donde está dispuesto el DHE y no influyen en los arcos de media y baja frecuencia atribuidos al transporte de carga y masa.
7. La ausencia del arco de alta frecuencia en el prototipo PA-4.0 se adjudica a la existencia de un mayor flujo de aire por los canales del prototipo, ocasionando que se neutralice el efecto de acumulación de agua en la membrana por el uso del DHE, manteniendo una hidratación óptima en la membrana.

8. Las pendientes presentadas en los valores de las resistencias al transporte de masa establecen claramente que la presencia canales de flujo más amplios en el cátodo reduce en gran medida las pérdidas por concentración

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Group H. L. (2003) *Hydrogen Energy and Fuel Cells. A Vision of Our Future*. Luxembourg.
- [2] Hirschenhofer J. H., Stauffer D. B., Engleman R. R., Klett M. G. (1998) *Fuel cell handbook* (DOE/FETC-99/1076), 10.2172/14997.
- [3] Tang Z., Huang Q.-A., Wang Y.-J., Zhang F., Li W., Li A., et al. (2020) Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance, *Journal of Power Sources*. 468, 10.1016/j.jpowsour.2020.228361.
- [4] Fabian T., Posner J. D., O'Hayre R., Cha S.-W., Eaton J. K., Prinz F. B., et al. (2006) The role of ambient conditions on the performance of a planar, air-breathing hydrogen PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*. 161, 168-82. 10.1016/j.jpowsour.2006.03.054.
- [5] Kuhn H., Wokaun A., Scherer G. G. (2007) Exploring single electrode reactions in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*. 52, 2322-7. 10.1016/j.electacta.2006.03.108.
- [6] Abe J. O., Popoola A. P. I., Ajenifuja E., Popoola O. M. (2019) Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 44, 15072–86. 10.1016/J.IJHYDENE.2019.04.068.
- [7] Banerjee R., Benson S. M., Bouille D. H., Brew-Hammond A., Cherp A., Coelho S. T., et al. (2012) *Toward a Sustainable Future*, 113. 10.1017/CBO9780511793677.
- [8] Ball M., Weeda M. (2015) The hydrogen economy - Vision or reality?, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40, 7903–19. 10.1016/j.ijhydene.2015.04.032.
- [9] Marchenko O. V., Solomin S. V. (2015) The future energy: Hydrogen versus electricity, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40, 3801–5. 10.1016/j.ijhydene.2015.01.132.
- [10] Das M. K. (2009) *Fuel Cells, Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*. 1–32. 10.1016/B978-0-444-53563-4.10002-1.
- [11] Sundén B. (2019) Fuel cell types - overview, *Hydrogen, Batteries and Fuel Cells*. 123–44. 10.1016/b978-0-12-816950-6.00008-7.
- [12] Spiegel C. (2007) *Designing and Building Fuel Cells*.
- [13] Pei P., Chen H. (2014) Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review, *Applied Energy*. 125, 60–75. 10.1016/j.apenergy.2014.03.048.
- [14] Wilberforce T., Alaswad A., Palumbo A., Dassisti M. (2016) Advances in stationary and portable fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 16509–22. 10.1016/J.IJHYDENE.2016.02.057.
- [15] (2008) *Mini - Micro Fuel Cells. Fundamentals and Applications*. 1 ed: Springer Netherlands.

- [16] Albarbar A., Alrweq M. (2017) Proton exchange membrane fuel cells: Design, modelling and performance assessment techniques.
- [17] Barbosa R. (2007) Construcción y evaluación de un generador de alta densidad de potencia eléctrica mediante celdas de combustible. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [18] Antunes R. A., de Oliveira M. C. L., Ett G., Ett V. (2011) Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *Journal of Power Sources*. 196, 2945–61. 10.1016/J.JPOWSOUR.2010.12.041.
- [19] Antunes R. A., Oliveira M. C. L., Ett G., Ett V. (2010) Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review.
- [20] Wilberforce T., El Hassan Z., Ogungbemi E., Ijaodola O., Khatib F. N., Durrant A., et al. (2019) A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (PEM) fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 111, 236–60. 10.1016/J.RSER.2019.04.081.
- [21] Vasquez L. (2007) Fuel cell research trends. New York, NY: Nova Publishers.
- [22] Park J., Oh H., Ha T., Lee Y. I., Min K. (2015) A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation, *Applied Energy*. 155, 866–80. 10.1016/J.APENERGY.2015.06.068.
- [23] Park S., Lee J.-W., Popov B. N. (2006) Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, *Journal of Power Sources*. 163, 357–63. 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.09.020.
- [24] Secanell M., Jarauta A., Kosakian A., Sabharwal M., Zhou J. (2019) PEM Fuel Cells: Modeling. *Fuel Cells and Hydrogen Production*. New York, NY: Springer New York; p. 235–93.
- [25] Park S., Lee J. W., Popov B. N. (2012) A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, *International Journal of Hydrogen Energy*. 37, 5850–65. 10.1016/j.ijhydene.2011.12.148.
- [26] Heidary H., Jafar Kermani M., Khajeh-Hosseini-Dalasm N. (2016) Performance analysis of PEM fuel cells cathode catalyst layer at various operating conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 22274–84. 10.1016/j.ijhydene.2016.08.178.
- [27] Bonifácio R. N., Paschoal J. O. A., Linardi M., Cuenca R. (2011) Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*. 196, 4680–5. 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.01.010.

- [28] Zuber R., De G., De N., Fehl K., De B., De O. (2010) United States Patent.
- [29] Kim Y. S., Lee K. S. (2015) Fuel cell membrane characterizations, *Polymer Reviews*. 55, 330–70. 10.1080/15583724.2015.1011275.
- [30] Zhang H., Shen P. K. (2012) Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells, *Chemical Reviews*. 112, 2780–832. 10.1021/cr200035s.
- [31] Javid Zaidi S. M., Matsuura T. (2009) Polymer membranes for fuel cells, *Polymer Membranes for Fuel Cells*. 1–431. 10.1007/978-0-387-73532-0.
- [32] Dhathathreyan K. S., Rajalakshmi N., Jayakumar K., Pandian S. (2012) Forced Air-Breathing PEMFC Stacks, *International Journal of Electrochemistry*. 2012, 1–7. 10.1155/2012/216494.
- [33] Kim M., Lee D. G. (2016) Optimum design of the carbon composite bipolar plate (BP) for the open cathode of an air breathing PEMFC, *Composite Structures*. 140, 675–83. 10.1016/j.compstruct.2015.12.061.
- [34] Isanaka S. P., Sparks T. E., Liou F. F., Newkirk J. W. (2016) Design strategy for reducing manufacturing and assembly complexity of air-breathing Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC), *Journal of Manufacturing Systems*. 38, 165–71. 10.1016/j.jmsy.2015.10.004.
- [35] Meyer Q., Himeur A., Ashton S., Curnick O., Clague R., Reisch T., et al. (2015) System-level electro-thermal optimisation of air-cooled open-cathode polymer electrolyte fuel cells: Air blower parasitic load and schemes for dynamic operation, *International Journal of Hydrogen Energy*. 40, 16760–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.040>.
- [36] Yang T., Shi P. (2008) A preliminary study of a six-cell stack with dead-end anode and open-slits cathode, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, 2795–801. 10.1016/j.ijhydene.2008.03.025.
- [37] Rosa D. T. S., Pinto D. G., Silva V. S., Silva R. A., Rangel C. M. (2007) High performance PEMFC stack with open-cathode at ambient pressure and temperature conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 4350–7. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.05.042>.
- [38] Dicks A., David A., Rand J. (2018) Efficiency and Open-Circuit Voltage. *Fuel Cell Systems Explained*: John Wiley & Sons, Ltd; p. 27–41.
- [39] Incropera F. P., DeWitt D. P., Bergman T. L., Lavine A. S. (2007) *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*(6th edition).
- [40] Lutz A. E., Larson R. S., Keller J. O. (2002) Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle, *International Journal of Hydrogen Energy*. 27, 1103–11. 10.1016/S0360-3199(02)00016-2.
- [41] Bejan A. (2016) *Advanced Engineering Thermodynamics*.

- [42] Li X. (2007) Chapter One Thermodynamic Performance of Fuel Cells and Comparison with Heat Engines.
- [43] Wu J., Yuan X. Z., Wang H., Blanco M., Martin J. J., Zhang J. (2008) Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33, 1735–46. 10.1016/j.ijhydene.2008.01.013.
- [44] Barbir F. (2005) PEM Fuel Cells.
- [45] Wang W., Wei X., Choi D., Lu X., Yang G., Sun C. (2015) Electrochemical cells for medium- and large-scale energy storage: Fundamentals, *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*. 3–28. 10.1016/B978-1-78242-013-2.00001-7.
- [46] Wang J. (2006) *Analytical Electrochemistry*, Third Edition.
- [47] Yuan X.-Z., Song C., Wang H., Zhang J. (2010) PEM Fuel Cells and their Related Electrochemical Fundamentals, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. 1–37. 10.1007/978-1-84882-846-9_1.
- [48] Kamat A., Huth A., Klein O., Scholl S. (2010) Chronoamperometric investigations of the electrode-electrolyte interface of a commercial high temperature PEM fuel cell, *Fuel Cells*. 10, 983–92. 10.1002/fuce.201000014.
- [49] Asghari S., Mokmeli A., Samavati M. (2010) Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy, *International Journal of Hydrogen Energy*. 35, 9283–90. 10.1016/j.ijhydene.2010.03.069.
- [50] Yuan X., Sun J. C., Wang H., Zhang J. (2006) AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack. Part II: Individual cell impedance, *Journal of Power Sources*. 161, 929–37. 10.1016/j.jpowsour.2006.07.020.
- [51] Rezaei Niya S. M., Hoorfar M. (2013) Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review, *Journal of Power Sources*. 240, 281–93. 10.1016/j.jpowsour.2013.04.011.
- [52] Eikerling M., Kornyshev A. A. (1999) Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 475, 107–23. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00335-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00335-6).
- [53] Romero-Castañón T., Arriaga L. G., Cano-Castillo U. (2003) Impedance spectroscopy as a tool in the evaluation of MEA's, *Journal of Power Sources*. 118, 179–82. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00085-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00085-5).
- [54] Dhirde A. M., Dale N. V., Salehfar H., Mann M. D., Han T. (2010) Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy, *IEEE Transactions on Energy Conversion*. 25, 778–86. 10.1109/TEC.2010.2049267.

- [55] Mainka J. (2018) Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) : Theoretical and experimental investigations. Université Henri Poincaré - Nancy 1.
- [56] Jeppesen C., Araya S. S., Sahlin S. L., Andreasen S. J., Kær S. K. (2017) An EIS alternative for impedance measurement of a high temperature PEM fuel cell stack based on current pulse injection, *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 15851-60. 10.1016/j.ijhydene.2017.05.066.
- [57] Laribi S., Mammari K., Sahli Y., Koussa K. (2018) Air supply temperature impact on the PEMFC impedance, *Journal of Energy Storage*. 17, 327-35. 10.1016/j.est.2018.03.020.
- [58] Mousa G., Golnaraghi F., DeVaal J., Young A. (2014) Detecting proton exchange membrane fuel cell hydrogen leak using electrochemical impedance spectroscopy method, *Journal of Power Sources*. 246, 110-6. 10.1016/j.jpowsour.2013.07.018.
- [59] Meyer Q., Pivac I., Barbir F., Zhao C. (2020) Detection of oxygen starvation during carbon corrosion in proton exchange membrane fuel cells using low-frequency electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*. 470, 228285. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228285>.
- [60] Obermaier M., Bandarenka A. S., Lohri-Tymozhynsky C. (2018) A Comprehensive Physical Impedance Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes in Oxygen-free Atmosphere, *Sci Rep*. 8, 4933. 10.1038/s41598-018-23071-5.
- [61] Maranzana G., Mainka J., Lottin O., Dillet J., Lamibrac A., Thomas A., et al. (2012) A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve, *Electrochimica Acta*. 83, 13-27. 10.1016/j.electacta.2012.07.065.
- [62] Kulikovskiy A. (2020) PEM fuel cell distribution of relaxation times: a method for the calculation and behavior of an oxygen transport peak, *Phys Chem Chem Phys*. 22, 19131-8. 10.1039/d0cp02094j.
- [63] Bevilacqua N., Schmid M. A., Zeis R. (2020) Understanding the role of the anode on the polarization losses in high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells using the distribution of relaxation times analysis, *Journal of Power Sources*. 471, 10.1016/j.jpowsour.2020.228469.
- [64] Kadyk T., Hanke-Rauschenbach R., Sundmacher K. (2009) Nonlinear frequency response analysis of PEM fuel cells for diagnosis of dehydration, flooding and CO-poisoning, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 630, 19-27. 10.1016/j.jelechem.2009.02.001.
- [65] Fasmin F., Srinivasan R. (2017) Review—Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of The Electrochemical Society*. 164, H443-H55. 10.1149/2.0391707jes.

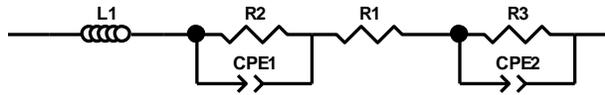
- [66] Pacheco C. A. (2017) Diseño y validación experimental de una celda de combustible de tamaño milimétrico. Tesis de Maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mexico.
- [67] Kuo K.-W. (2016) Diseño y validación experimental de una celda de combustible de alta densidad de potencia eléctrica. Licenciatura, Universidad de Quintana Roo.
- [68] Barbosa R. (2007) Construcción y evaluación de un generador de alta densidad de potencia eléctrica mediante celdas de combustible. Universidad Nacional Autónoma de México
- [69] Taghiabadi M. M., Zhiani M., Silva V. (2019) Effect of MEA activation method on the long-term performance of PEM fuel cell, *Applied Energy*. 242, 602-11. 10.1016/j.apenergy.2019.03.157.
- [70] Andre J., Guillet N., Petit J. P., Antoni L. (2010) Development of a Reference Electrode for a PEMFC Single Cell Allowing an Evaluation of Plate Potentials, *Source JOURNAL OF FUEL CELL SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 7, 10.1115/1.4000674.
- [71] Guzmán C., Álvarez Lopez A., Gándara S., Duron-Torres S., Chávez-Ramírez A., Ledesma-García J., et al. (2013) Development of a Dynamic Hydrogen Electrode coupled to Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *International Journal of Electrochemical Science*. 8, 8893-904.
- [72] Gandomi Y. A., Aaron D. S., Zawodzinski T. A., Mench M. M. (2015) In Situ Potential Distribution Measurement and Validated Model for All-Vanadium Redox Flow Battery, *Journal of The Electrochemical Society*. 163, A5188-A201. 10.1149/2.0211601jes.
- [73] Li G., Pickup P. G. (2004) Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*. 49, 4119-26. 10.1016/j.electacta.2004.04.005.
- [74] O'Hayre R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz. (2016) Chapter 5: Fuel Cell Mass Transport. *Fuel Cell Fundamentals* p. 167-202.
- [75] Warburg E. (1899) Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom, 303, 493-9. <https://doi.org/10.1002/andp.18993030302>.
- [76] Lvovich V. F. (2012) Impedance Representation of Bulk-Material and Electrode Processes. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena* p. 59-96.
- [77] Yuan X.-Z., Song C., Wang H., Zhang J. (2010) EIS Diagnosis for PEM Fuel Cell Performance. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. London: Springer London; p. 193-262.
- [78] Meyer Q., Ronaszegi K., Pei-June G., Curnick O., Ashton S., Reisch T., et al. (2015) Optimisation of air cooled, open-cathode fuel cells: Current of lowest resistance and electro-thermal performance mapping, *Journal of Power Sources*. 291, 261-9. 10.1016/j.jpowsour.2015.04.101.

- [79] Santana J., Espinoza-Andaluz M., Li T., Andersson M. (2020) A Detailed Analysis of Internal Resistance of a PEFC Comparing High and Low Humidification of the Reactant Gases, *Frontiers in Energy Research*. 8, 10.3389/fenrg.2020.00217.
- [80] Hashibon A., Raz S., Riess I. (2002) Preferred position for the reference electrode in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*. 149, 167-76. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00177-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00177-7).
- [81] Adler S. B. (2002) Reference Electrode Placement in Thin Solid Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*. 149, E166. 10.1149/1.1467368.
- [82] D. Malevich E. H., B.A. Peppley, J.G. Pharoah, K. Karan. (2008) Effect of Relative Humidity on Electrochemical Active Area and Impedance Response of PEM Fuel Cell, *ECS Meeting Abstracts*. 10.1149/ma2008-02/11/1062.
- [83] Freire T. J. P., Gonzalez E. R. (2001) Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 503, 57-68. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(01\)00364-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00364-3).

ANEXO A. Parametros electricos obtenidos en Zview

Anexo A.1 Monocelda completa con conveccion natural 10 kHz-0.1 Hz. Prototipo MP-0.19

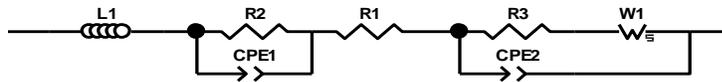
1 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.7373E-07 | 1.7732E-07 | 47.446 |
| R2 | Free(+) | 0.5958 | 0.91985 | 154.39 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.42873 | 0.32637 | 76.125 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.45068 | 0.11804 | 26.192 |
| R1 | Free(+) | 1.117 | 0.013461 | 1.2051 |
| R3 | Free(+) | 2.707 | 0.74793 | 27.629 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.14105 | 0.028471 | 20.185 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.85253 | 0.058934 | 6.9128 |

Chi-Squared: 0.0023554
 Weighted Sum of Squares: 0.21669

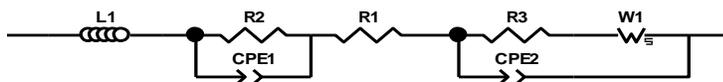
4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.1584E-07 | 4.5794E-08 | 7.436 |
| R2 | Free(+) | 0.7509 | 0.53736 | 71.562 |
| CPE1-T | Free(+) | 1.14 | 0.34711 | 30.448 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.25815 | 0.039907 | 15.459 |
| R1 | Free(+) | 1.057 | 0.01038 | 0.98202 |
| R3 | Free(+) | 1.317 | 0.11415 | 8.6674 |
| W1-R | Free(+) | 1.179 | 0.20711 | 17.567 |
| W1-T | Free(+) | 10.36 | 0.56755 | 5.4783 |
| W1-P | Free(+) | 0.82557 | 0.020168 | 2.4429 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.15565 | 0.0047214 | 3.0333 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.83852 | 0.016615 | 1.9815 |

Chi-Squared: 0.00014422
 Weighted Sum of Squares: 0.012835

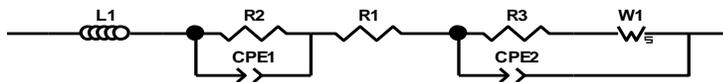
6 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 5.4627E-07 | 3.5362E-08 | 6.4734 |
| R2 | Free(+) | 0.88051 | 0.062001 | 7.0415 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.24493 | 0.0038125 | 1.5566 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.84891 | 0.018319 | 2.1579 |
| R1 | Free(+) | 1.079 | 0.0037687 | 0.34928 |
| R3 | Free(+) | 0.3774 | 0.12659 | 33.543 |
| W1-R | Free(+) | 4.73 | 2.0378 | 43.082 |
| W1-T | Free(+) | 7.914 | 1.3248 | 16.74 |
| W1-P | Free(+) | 0.60628 | 0.056489 | 9.3173 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.66117 | 0.16792 | 25.397 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.36657 | 0.031209 | 8.5138 |

Chi-Squared: 0.00012102
 Weighted Sum of Squares: 0.010771

8 mA cm⁻²

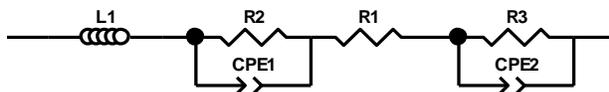


| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.0446E-07 | 1.3127E-07 | 21.717 |
| R2 | Free(+) | 0.099814 | 0.012294 | 12.317 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.031681 | 0.016169 | 51.037 |
| CPE1-P | Free(+) | 3.378 | 0.22454 | 6.6471 |
| R1 | Free(+) | 1.072 | 0.018252 | 1.7026 |
| R3 | Free(+) | 0.099701 | 0.063317 | 63.507 |
| W1-R | Free(+) | 7.961 | 2.8144 | 35.352 |
| W1-T | Free(+) | 8.348 | 1.2953 | 15.516 |
| W1-P | Free(+) | 0.57347 | 0.031775 | 5.5408 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.068339 | 0.15118 | 221.22 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.60269 | 0.28116 | 46.651 |

Chi-Squared: 0.00066404
 Weighted Sum of Squares: 0.059099

Anexo A.2 Monocelda completa con conveccion forzada 10 kHz-0.1 Hz. Prototipo MP-0.19

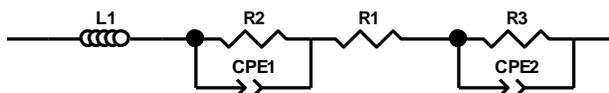
4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 5.878E-07 | 4.0849E-08 | 6.9495 |
| R2 | Free(+) | 0.33422 | 0.091838 | 27.478 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.46655 | 0.13742 | 29.455 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.38245 | 0.039692 | 10.378 |
| R1 | Free(+) | 1.072 | 0.005696 | 0.53134 |
| R3 | Free(+) | 1.241 | 0.065931 | 5.3127 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.12685 | 0.0028021 | 2.209 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.83917 | 0.013164 | 1.5687 |

Chi-Squared: 0.00012984
 Weighted Sum of Squares: 0.011945

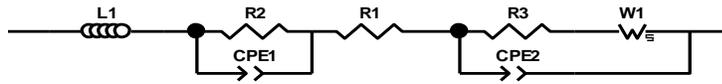
8 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.2685E-07 | 4.4056E-08 | 7.0282 |
| R2 | Free(+) | 0.49949 | 0.031313 | 6.269 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.72405 | 0.055809 | 7.7079 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.31385 | 0.019385 | 6.1765 |
| R1 | Free(+) | 1.063 | 0.0065463 | 0.61583 |
| R3 | Free(+) | 0.61035 | 0.024582 | 4.0275 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.12571 | 0.0022001 | 1.7501 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.89469 | 0.01319 | 1.4743 |

Chi-Squared: 0.00018093
 Weighted Sum of Squares: 0.016646

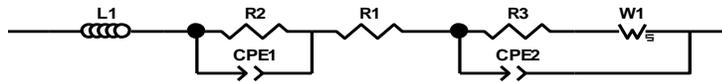
10 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.115E-07 | 5.8797E-08 | 9.6152 |
| R2 | Free(+) | 0.27157 | 0.15067 | 55.481 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.45744 | 0.33451 | 73.127 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.36966 | 0.095409 | 25.81 |
| R1 | Free(+) | 1.068 | 0.013316 | 1.2468 |
| R3 | Free(+) | 0.61992 | 0.092535 | 14.927 |
| W1-R | Free(+) | 0.055305 | 0.019589 | 35.42 |
| W1-T | Free(+) | 2.326 | 0.16532 | 7.1075 |
| W1-P | Free(+) | 0.76449 | 0.048063 | 6.2869 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.12848 | 0.0059223 | 4.6095 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.8536 | 0.033404 | 3.9133 |

Chi-Squared: 0.00024913
 Weighted Sum of Squares: 0.022172

20 mA cm⁻²

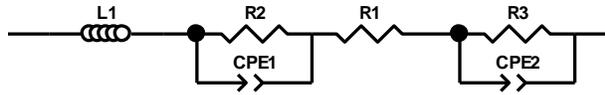


| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.8783E-07 | 1.2908E-07 | 18.766 |
| R2 | Free(+) | 0.38369 | 1.5466 | 403.09 |
| CPE1-T | Free(+) | 1.068 | 3.8224 | 357.9 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.23038 | 0.45926 | 199.35 |
| R1 | Free(+) | 1.025 | 0.12359 | 12.058 |
| R3 | Free(+) | 0.41487 | 0.29665 | 71.504 |
| W1-R | Free(+) | 0.5799 | 0.42178 | 72.733 |
| W1-T | Free(+) | 4.306 | 1.2445 | 28.902 |
| W1-P | Free(+) | 0.54392 | 0.090069 | 16.559 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.20712 | 0.052993 | 25.586 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.8242 | 0.12949 | 15.711 |

Chi-Squared: 0.00072848
 Weighted Sum of Squares: 0.064835

Anexo A.3 Monocelda completa con conveccion natural 10 kHz-0.1 Hz. Prototipo PA-4.0

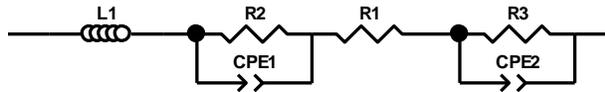
4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 5.6215E-07 | 6.5457E-08 | 11.644 |
| R2 | Free(+) | 0.37165 | 0.21592 | 58.098 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.27651 | 0.057434 | 20.771 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.61058 | 0.041578 | 6.8096 |
| R1 | Free(+) | 0.8694 | 0.0026737 | 0.30753 |
| R3 | Free(+) | 0.90955 | 0.20225 | 22.236 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.16432 | 0.027059 | 16.467 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.93042 | 0.045471 | 4.8871 |

Chi-Squared: 0.00087528
 Weighted Sum of Squares: 0.080525

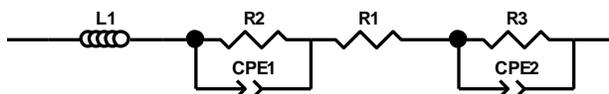
10 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.0082E-07 | 4.0485E-08 | 6.7383 |
| R2 | Free(+) | 0.22243 | 0.085979 | 38.654 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.26571 | 0.061388 | 23.103 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.62516 | 0.040415 | 6.4647 |
| R1 | Free(+) | 0.88132 | 0.0018007 | 0.20432 |
| R3 | Free(+) | 0.53259 | 0.081233 | 15.252 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.1602 | 0.016268 | 10.155 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.9324 | 0.032282 | 3.4622 |

Chi-Squared: 0.00039363
 Weighted Sum of Squares: 0.036214

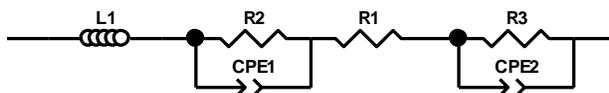
20 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.3801E-07 | 2.9789E-08 | 4.669 |
| R2 | Free(+) | 0.13501 | 0.057137 | 42.321 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.37236 | 0.10776 | 28.94 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.60366 | 0.046575 | 7.7154 |
| R1 | Free(+) | 0.86403 | 0.0014693 | 0.17005 |
| R3 | Free(+) | 0.34223 | 0.05345 | 15.618 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.18303 | 0.015992 | 8.7374 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.92173 | 0.03351 | 3.6356 |

Chi-Squared: 0.00029244
 Weighted Sum of Squares: 0.026904

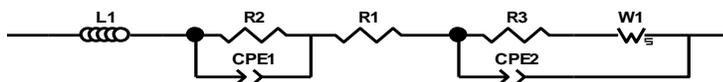
30 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 6.7587E-07 | 3.4775E-08 | 5.1452 |
| R2 | Free(+) | 0.13611 | 0.043818 | 32.193 |
| CPE1-T | Free(+) | 1.259 | 0.49354 | 39.201 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.45594 | 0.062286 | 13.661 |
| R1 | Free(+) | 0.85922 | 0.0025189 | 0.29316 |
| R3 | Free(+) | 0.27479 | 0.043344 | 15.773 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.22908 | 0.014576 | 6.3628 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.85861 | 0.036385 | 4.2377 |

Chi-Squared: 0.00038186
 Weighted Sum of Squares: 0.035131

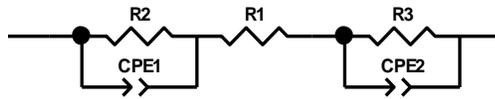
40 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|--------------------------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 7.0004E-07 | 4.9454E-08 | 7.0645 |
| R2 | Free(+) | 0.13097 | 0.044369 | 33.877 |
| CPE1-T | Free(+) | 3.422 | 3.416 | 99.825 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.32267 | 0.17623 | 54.616 |
| R1 | Free(+) | 0.83711 | 0.0087619 | 1.0467 |
| R3 | Free(+) | 0.28984 | 0.057516 | 19.844 |
| W1-R | Free(+) | 0.0088606 | 0.0019926 | 22.488 |
| W1-T | Free(+) | 1.426 | 0.034915 | 2.4485 |
| W1-P | Free(+) | 0.94806 | 0.018699 | 1.9723 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.26395 | 0.016908 | 6.4058 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.79327 | 0.045432 | 5.7272 |
| Chi-Squared: | | 0.00054917 | | |
| Weighted Sum of Squares: | | 0.048876 | | |

Anexo A.4 Cátodo de una monocelda con conveccion natural 50 kHz-0.1 Hz. Prototipo MP-0.19

1 mA cm⁻²

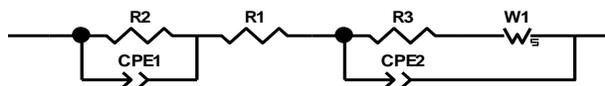


| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|---------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.36713 | 0.058232 | 15.861 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.07753 | 0.035682 | 46.023 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.4431 | 0.066078 | 14.913 |
| R1 | Free(+) | 0.39272 | 0.02308 | 5.877 |
| R3 | Free(+) | 3.363 | 0.093437 | 2.7784 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.13506 | 0.0029642 | 2.1947 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.77694 | 0.014686 | 1.8902 |

Chi-Squared: 0.0021494

Weighted Sum of Squares: 0.1999

4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|----------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.20893 | 0.010284 | 4.9222 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.011263 | 0.003003 | 26.663 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.70456 | 0.031346 | 4.449 |
| R1 | Free(+) | 0.34925 | 0.0032006 | 0.91642 |
| R3 | Free(+) | 1.688 | 0.037052 | 2.195 |
| W1-R | Free(+) | 0.39669 | 0.22091 | 55.688 |
| W1-T | Free(+) | 8.289 | 0.51227 | 6.1801 |
| W1-P | Free(+) | 0.95508 | 0.025254 | 2.6442 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.16159 | 0.0054474 | 3.3711 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.7446 | 0.013422 | 1.8026 |

Chi-Squared: 0.0019742

Weighted Sum of Squares: 0.20532

6 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|------------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.083631 | 0.0088688 | 10.605 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.0015095 | 0.00079712 | 52.807 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.9737 | 0.061444 | 6.3104 |
| R1 | Free(+) | 0.34059 | 0.003168 | 0.93015 |
| R3 | Free(+) | 0.52257 | 0.13557 | 25.943 |
| W1-R | Free(+) | 4.023 | 0.55869 | 13.887 |
| W1-T | Free(+) | 0.19959 | 0.030262 | 15.162 |
| W1-P | Free(+) | 0.67211 | 0.031532 | 4.6915 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.45805 | 0.019942 | 4.3537 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.41287 | 0.019203 | 4.6511 |

Chi-Squared: 0.0018279
 Weighted Sum of Squares: 0.1901

8 mA cm⁻²

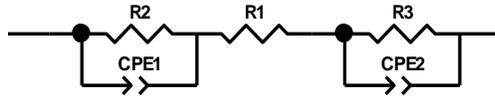


| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.042563 | 0.029821 | 70.063 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.00010286 | 0.00013681 | 133.01 |
| CPE1-P | Free(+) | 1.217 | 0.17243 | 14.168 |
| R1 | Free(+) | 0.35211 | 0.0021056 | 0.59799 |
| R3 | Free(+) | 0.10544 | 0.036585 | 34.697 |
| W1-R | Free(+) | 8.421 | 0.54927 | 6.5226 |
| W1-T | Free(+) | 10.79 | 1.1144 | 10.328 |
| W1-P | Free(+) | 0.54779 | 0.004138 | 0.7554 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.0019916 | 0.0020006 | 100.45 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.99738 | 0.17601 | 17.647 |

Chi-Squared: 0.0015857
 Weighted Sum of Squares: 0.16491

Anexo A.5 Cátodo de una monocelda con conveccion Forzada 50 kHz-0.1 Hz. Prototipo MP-0.19

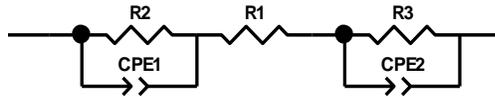
4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.21577 | 0.0092398 | 4.2822 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.0086476 | 0.0022293 | 25.779 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.70662 | 0.029672 | 4.1991 |
| R1 | Free(+) | 0.34448 | 0.0033916 | 0.98456 |
| R3 | Free(+) | 1.479 | 0.021743 | 1.4701 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.1198 | 0.0033515 | 2.7976 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.77652 | 0.010692 | 1.3769 |

Chi-Squared: 0.0019672
 Weighted Sum of Squares: 0.2105

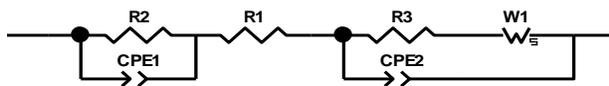
8 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.21251 | 0.0084234 | 3.9638 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.0088895 | 0.0020109 | 22.621 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.70668 | 0.025929 | 3.6691 |
| R1 | Free(+) | 0.33715 | 0.0028267 | 0.83841 |
| R3 | Free(+) | 0.91714 | 0.013566 | 1.4792 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.11757 | 0.0038025 | 3.2342 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.7881 | 0.011821 | 1.4999 |

Chi-Squared: 0.001621
 Weighted Sum of Squares: 0.17344

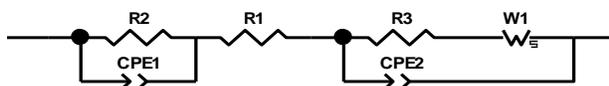
10 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.20402 | 0.0085401 | 4.1859 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.0091972 | 0.0021284 | 23.142 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.71131 | 0.026571 | 3.7355 |
| R1 | Free(+) | 0.33638 | 0.0027069 | 0.80471 |
| R3 | Free(+) | 0.81711 | 0.013866 | 1.697 |
| W1-R | Free(+) | 0.0078063 | 0.0046036 | 58.973 |
| W1-T | Free(+) | 1.802 | 0.14171 | 7.864 |
| W1-P | Free(+) | 0.96873 | 0.045441 | 4.6908 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.12177 | 0.004416 | 3.6265 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.7859 | 0.013168 | 1.6755 |

Chi-Squared: 0.0016392
 Weighted Sum of Squares: 0.17048

20 mA cm⁻²

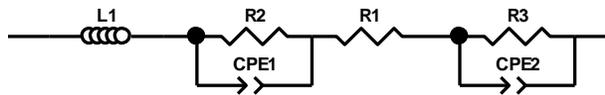


| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|-----------|-----------|---------|
| R2 | Free(+) | 0.17555 | 0.0097744 | 5.5679 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.0069593 | 0.0018974 | 27.264 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.75239 | 0.031126 | 4.137 |
| R1 | Free(+) | 0.33571 | 0.0025308 | 0.75386 |
| R3 | Free(+) | 0.58386 | 0.027212 | 4.6607 |
| W1-R | Free(+) | 0.2619 | 0.053407 | 20.392 |
| W1-T | Free(+) | 3.477 | 0.63455 | 18.25 |
| W1-P | Free(+) | 0.64721 | 0.047144 | 7.2842 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.16381 | 0.013643 | 8.3286 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.73778 | 0.025922 | 3.5135 |

Chi-Squared: 0.0016492
 Weighted Sum of Squares: 0.17152

Anexo A.6 Cátodo de una monocelda con conveccion natural 50 kHz-0.1 Hz. Prototipo PA-4.0

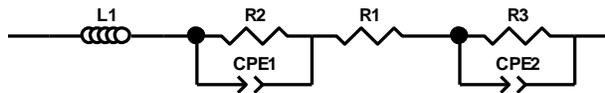
4 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.2705E-07 | 6.8271E-09 | 2.0875 |
| R2 | Free(+) | 0.12993 | 0.034151 | 26.284 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.3194 | 0.071019 | 22.235 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.68505 | 0.040551 | 5.9194 |
| R1 | Free(+) | 0.36798 | 0.00095022 | 0.25823 |
| R3 | Free(+) | 1.093 | 0.038626 | 3.5339 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.17527 | 0.0057754 | 3.2951 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.86056 | 0.013675 | 1.5891 |

Chi-Squared: 0.0008513
 Weighted Sum of Squares: 0.090237

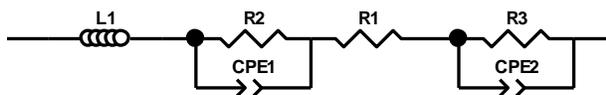
10 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.1537E-07 | 5.7467E-09 | 1.8222 |
| R2 | Free(+) | 0.06761 | 0.015177 | 22.448 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.20009 | 0.059127 | 29.55 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.79382 | 0.052567 | 6.622 |
| R1 | Free(+) | 0.37329 | 0.00073164 | 0.196 |
| R3 | Free(+) | 0.63751 | 0.017254 | 2.7065 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.17225 | 0.0044981 | 2.6114 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.85816 | 0.012151 | 1.4159 |

Chi-Squared: 0.0007289
 Weighted Sum of Squares: 0.077264

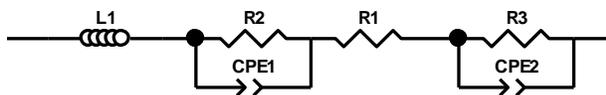
20 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.0988E-07 | 5.7422E-09 | 1.853 |
| R2 | Free(+) | 0.023843 | 0.0053331 | 22.368 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.077662 | 0.046585 | 59.984 |
| CPE1-P | Free(+) | 0.98954 | 0.099321 | 10.037 |
| R1 | Free(+) | 0.36812 | 0.000657 | 0.17847 |
| R3 | Free(+) | 0.46045 | 0.0070635 | 1.534 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.19217 | 0.0040128 | 2.0882 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.82867 | 0.010737 | 1.2957 |

Chi-Squared: 0.00089601
 Weighted Sum of Squares: 0.094977

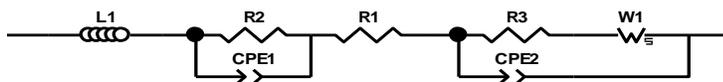
30 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|---------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.1087E-07 | 5.5232E-09 | 1.7767 |
| R2 | Free(+) | 0.018339 | 0.0049726 | 27.115 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.073566 | 0.053445 | 72.649 |
| CPE1-P | Free(+) | 1.023 | 0.12107 | 11.835 |
| R1 | Free(+) | 0.36892 | 0.00062311 | 0.1689 |
| R3 | Free(+) | 0.39005 | 0.0065332 | 1.675 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.21828 | 0.004993 | 2.2874 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.8086 | 0.011645 | 1.4401 |

Chi-Squared: 0.00088699
 Weighted Sum of Squares: 0.09402

40 mA cm⁻²



| Element | Freedom | Value | Error | Error % |
|--------------------------|---------|------------|------------|---------|
| L1 | Free(+) | 3.1285E-07 | 7.1305E-09 | 2.2792 |
| R2 | Free(+) | 0.017313 | 0.0093187 | 53.825 |
| CPE1-T | Free(+) | 0.071129 | 0.077001 | 108.26 |
| CPE1-P | Free(+) | 1.035 | 0.19495 | 18.836 |
| R1 | Free(+) | 0.36929 | 0.00080055 | 0.21678 |
| R3 | Free(+) | 0.35624 | 0.020317 | 5.7032 |
| W1-R | Free(+) | 0.032763 | 0.019517 | 59.57 |
| W1-T | Free(+) | 2.315 | 0.99633 | 43.038 |
| W1-P | Free(+) | 0.59917 | 0.16419 | 27.403 |
| CPE2-T | Free(+) | 0.23886 | 0.016575 | 6.9392 |
| CPE2-P | Free(+) | 0.79428 | 0.031928 | 4.0197 |
| Chi-Squared: | | 0.0014406 | | |
| Weighted Sum of Squares: | | 0.14839 | | |