



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.



Posgrado en Energía Renovable

OPTIMIZACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UN STACK
DE BAJA POTENCIA DE CELDAS DE
COMBUSTIBLE TIPO PEM

Tesis que presenta

I.E. ROMEO IVÁN MORENO FLORES

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México. Febrero 2015

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo 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.

Mérida, Yucatán; 09 de febrero de 2015.



I.E. Romeo Iván Moreno Flores

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado "Optimización del desempeño de un stack de baja potencia de celdas de combustible tipo PEM" fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección de la Dra. Mascha Afra Smit, dentro de la Opción Maestría en Ciencias en Energía Renovable, perteneciente al Programa de Posgrado en Energía Renovable.



Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

En dedicatoria:

*A mis padres Ronay (+) y Elsa,
A mis hermanas Esther y Mayra,
A mi Abuelita Nichita,
y a mi Lupita.*

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por la beca nacional con número 275218 y mixta para el extranjero brindada para llevar a cabo mis estudios de maestría.

Al CICY y a la Unidad de Energía Renovable por las facilidades otorgadas para realizar este trabajo.

A la empresa Nedstack por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en sus instalaciones.

A mi directora de tesis la Dra. Mascha Afra Smit, por su importante colaboración y ayuda para la realización de esta tesis y sobre todo su valiosa amistad. A mis tutores Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán y Dr. Félix Loyola Morales, por su dedicación, tiempo y paciencia para alimentar generosamente de conocimientos a este trabajo. A mis revisores de tesis la Dra. Beatriz Escobar Morales y Dr. Romeli Barbosa Pool, por las sugerencias y críticas que ayudaron a enriquecer este trabajo.

A Enrique Escobedo Hernández, por ser uno más de mis asesores y principalmente por su amistad.

A Tanit Toledo Thompson, por la ayuda con las Microscopias electrónicas de barrido.

A Julia González Montilla, por facilitar los trámites en el laboratorio, su gran sentido del humor y su amistad.

A mis compañeros de laboratorio y generación: Brenda, Daniel, Eder, Elda, Harbey, Jalsen, José Manuel, Karyl, Martin, Muriel, Vladimir, Ismael, Harvey, Kevin, Erika y Felipe, a todos gracias por su amistad y por hacer muy gratas las horas de laboratorio.

Agradezco especialmente a mi familia, a mis papás, a mis hermanas, mi cuñado, mis sobrinos, mis tíos y mis amigos, por haber hecho posible la llegada hasta esta línea de meta, estar siempre conmigo incondicionalmente y ser el motivo de superarme siempre. A mi Lupita, por su persistente paciencia, comprensión, apoyo durante esta nueva etapa, y sobre todo, por ser una razón importante por el cual continúan los esfuerzos.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	3
OBJETIVOS	3
Capítulo I ANTECEDENTES	5
1.1 Principios básicos	5
1.2 Tipos de celdas de combustible	6
1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico PEMFC	7
1.4 Estructura de la PEMFC	7
1.4.1 Ensamble membrana-electrodo	7
1.4.2 Placa bipolar	9
1.4.3 Placa colectora de corriente	10
1.5 Funcionamiento de la PEMFC	10
1.6 Stack de PEMFC	11
1.7 Irreversibilidades de la PEMFC	12
1.7.1 Pérdidas por activación de transferencia de carga	12
1.7.2 Pérdidas óhmicas por transporte de iones y electrones	12
1.7.3 Pérdidas por concentración o transferencia de masa	12
1.7.4 Permeabilidad de combustible o corrientes internas	12
1.8 Técnicas de caracterización electroquímicas	13
1.8.1 Curvas de polarización	13
1.8.2 Voltamperometría cíclica	14
1.8.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	17
Capítulo II METODOLOGÍA	21
2.1 Pruebas preliminares	22
2.1.1 Estrategia experimental	22
2.1.2 Elaboración de MEAs	24
2.1.3 Caracterización electroquímica de las MEAs	26

2.2 Estudio del comportamiento en la variación de los materiales y técnicas para elaboración de las celdas	29
2.2.1 Tela y papel como difusores.....	29
2.2.2 Goteo y electrospray para depósito de tinta catalítica	29
2.2.3 Escalamiento del área geométrica de la celda.....	31
2.2.4 Comparación de dos métodos de ensamble membrana-electrodo por prensado con calentamiento.....	31
2.2.5 Efecto de la razón de contacto eléctrico de los campos de flujo de los platos de grafito	32
2.3 Construcción, ensamble y caracterización del stack	33
2.3.1 Caracterización electroquímica.....	33
2.3.2 Cálculo de flujo de gases para el stack	34
Capítulo III RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	39
3.1 Pruebas preliminares.....	39
3.2 Variación de los materiales y técnicas para elaboración de las celdas	46
3.2.1 Comparación de tela y papel como difusores.....	46
3.2.2 Comparación de método de deposición de tinta catalítica, goteo y electrospray.....	47
3.2.3 Efecto del escalamiento del área geométrica de la celda	53
3.2.4 Comparación de dos métodos de ensamble membrana-electrodo por prensado con calentamiento.....	58
3.2.5 Efecto de la razón de contacto eléctrico de los campos de flujo de los platos de grafito	64
3.3 Caracterización del stack construido.....	69
CONCLUSIONES.....	77
REFERENCIAS	79
ANEXOS	83
Anexo 1a.....	84
Anexo 1b.....	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla I.1 clasificación de las CCs[1]	6
Tabla II.1 configuración para comparar los resultados de las pruebas electroquímicas. ..	23
Tabla II.2 materiales y reactivos necesarios para la elaboración de los MEAs	24
Tabla II.3 cantidades de compuestos para elaboración de electrodos de 1 y 4 cm ²	25
Tabla II.4 materiales y equipos para pruebas electroquímicas	27
Tabla III.1. resumen de datos obtenidos de las curvas de polarización, PEIS y GEIS de las MEAs caracterizadas en pruebas preliminares.	45
Tabla III.2. datos obtenidos de la VC de MEA-GOTA y MEA-ELEC.....	52
Tabla III.3. tabla resumen de los datos obtenidos de la curva de polarización, PEIS, GEIS y VC de las MEAs 1 y 4 cm ²	58
Tabla III.4 potenciales del stack y de las celdas a tres distintas densidades de corriente representativas de las zonas de pérdidas (activación, óhmica y concentración) de la curva de polarización.	72

LISTADO DE FIGURAS

Figura I.1 estructura y funcionamiento de la PEMFC[1]	5
Figura I.2 esquema de la estructura química del Nafion®[5]	8
Figura I.3 curva de desempeño ideal y real.[3].....	14
Figura I.4 potencial aplicado (a) y voltograma en una prueba de voltamperometria cíclica (b).[14]	15
Figura I.5 voltograma típico de adsorción y desorción de la monocapa de hidrógeno sobre el catalizador.	16
Figura I.6 ejemplo de un circuito equivalente representando los procesos para una celda simple, Z_{ind} , R_{Ohm} , Z_W , R_{tc} , C_{dcc} y CDG son: impedancia inductiva, resistencia óhmica, elemento Warburg, resistencia a la transferencia de carga, capacitancia de la doble capa capacitiva, y capa difusora de gases; respectivamente.[19]	18
Figura I.7 a la izquierda, diagrama Nyquist para un sistema con una sola constante de tiempo y a la derecha, un circuito Randles simple a una frecuencia de 1 MHz a 1mHz ($R_1=50 \Omega$, $R_2=100 \Omega$ y $C=0.001F$). [12]	20
Figura II.1 diseño experimental para la evaluación electroquímica las CCs.	23
Figura III.1 curvas de polarización (I-V) y densidad de potencia de las monoceldas de; a) 1 cm^2 , y b) 4 cm^2 , operadas a 50 y 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, a 25 y 60°C de temperatura de la celda.	40
Figura III.2. diagrama de Nyquist de las PEIS a circuito abierto de las monoceldas de 1 cm^2 , a) y 4 cm^2 , b) operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 25 y 60°C de temperatura de la celda.	41
Figura III.3. mediciones de los difusores de tela de 1 cm^2 , a) y 4 cm^2 , b) después de desmontar las MEAs del hardware.	43
Figura III.4. diagrama de Nyquist para las GEIS a 500 mA/cm^2 de las monoceldas de 1 cm^2 , a) y 4 cm^2 , b) operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 25 y 60°C de temperatura de la celda.	44
Figura III.5 curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas de 1 cm^2 con difusor de tela y con papel, operadas bajo 50 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.	46
Figura III.6. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-potencia de las monoceldas de 1 cm^2 elaboradas por las técnicas de goteo y electrospray para el	

depósito de tinta catalítica, operadas bajo 50 smL/min de FG (H ₂ /O ₂) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.	48
Figura III.7. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm ² , b) de las monoceldas de 1 cm ² , operadas bajo 50 smL/min de FG (H ₂ /O ₂) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.....	49
Figura III.8 voltagramas de las MEA-GOTA Y MEA-ELEC de 1 cm ² , pruebas realizadas bajo flujos de H ₂ /agua-desionizada de 50/1 mL·min ⁻¹ , a 60°C a 100% de HR.....	51
Figura III.9 microscopia electrónica de barrido (MEB) para los difusores de papel con depósito de tinta catalítica. a), método de goteo a 100 X, y b) método de electro spray a 250 X.	52
Figura III.10 curvas de densidad de corriente- potencial y densidad de corriente- densidad de potencia de las monoceldas de 1 cm ² y 4 cm ² operadas bajo 50 y 200 smL/min, respectivamente; FG (H ₂ /O ₂) al 100% de HR, a 60°C de temperatura de la celda.	53
Figura III.11. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm ² , b) de las monoceldas de 1 y 4 cm ² , operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H ₂ /O ₂), respectivamente; a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.....	55
Figura III.12 voltagrama de las MEA-CICY-1cm ² Y MEA-CICY-4cm ² , pruebas realizadas bajo flujos de H ₂ /agua-desionizada de 50/1 smL·min ⁻¹ , a 60°C a 100% de HR.	57
Figura III.13. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas constituidas por las MEAs MEA-OKUR y MEA-EROSA, operadas bajo 200 smL/min de FG (H ₂ /O ₂) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.	60
Figura III.14. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm ² , b) de MEA-OKUR y MEA-EROSA, operadas a 200 smL/min de FG (H ₂ /O ₂); a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.....	61
Figura III.15. voltagrama de las MEA-EROSA Y MEA-OKUR de 4 cm ² , pruebas realizadas bajo flujos de H ₂ /agua-desionizada de 50/1 smL·min ⁻¹ , a 60°C a 100% de HR.	64
Figura III.16. diseños de campos de flujo tipo serpentin simple de platos difusores de gases; plato de la izquierda, RCE 0.2, y a la derecha, RCE 0.5.....	65
Figura III.17. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas constituidas con los dos diseños de platos difusores, RCE 0.2 y RCE 0.5, operadas bajo 200 smL/min de FG (H ₂ /O ₂) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.	66

Figura III.18. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm ² , b) de las monoceldas conformados con los platos difusores RCE0.2 y RCE 0.5, operadas a 200 smL/min de FG (H ₂ /O ₂); a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda	67
Figura III.19 diseño del stack construido de tres celdas de 4cm ² de AGA	70
Figura III.20 curvas de polarización medidas al stack y sus tres celdas simultáneamente. Las pruebas fueron realizadas bajo O ₂ /H ₂ a 235 smL/min y 60°C de temperatura del stack.	71
Figura III.21 diagrama de Nyquist para PEIS del stack y sus celdas obtenido simultáneamente, FG de 235 smL/min de O ₂ /H ₂ a 100% HR, 60°C de temperatura del stack; espectro completo, a), y acercamiento en las altas frecuencias, b).	73
Figura III.22 diagrama de Nyquist para GEIS del stack y sus celdas obtenido simultáneamente, FG de 235 smL/min de O ₂ /H ₂ a 100% de HR, 60°C de temperatura del stack.	74

GLOSARIO

AFC	Celda de combustible Alcalina
AG	Área geométrica
CC	Celda de combustible
CE	Contra electrodo
CMP	Capa microporosa
DMFC	Celda de combustible de metanol directo
ECSA	Área electroquímicamente activa
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
FG	Flujo de gases
GEIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica galvanostática
HR	Humedad relativa
i_{DC}	Corriente de la doble capa
I-P	Densidad de potencia – densidad potencia
I-V	Densidad de corriente – potencial
i_{xo}	Corriente de permeabilidad de combustible
MCFC	Celda de combustible de carbonato fundido
MEA	Ensamble membrana-electrodo
OCP	Potencial a circuito abierto
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica potencioestática
PEMFC	Celda de combustible de membrana intercambio protónico
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflon®)
RAC	Razón de área de canal
RCE	Razón de contacto eléctrico
RE	Electrodo de referencia
R_{ohm}	Resistencia óhmica
R_{tc}	Resistencia a la transferencia de carga
R_{tm}	Resistencia a la transferencia de masa
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
UER-CICY	Unidad de energía renovable del CICY
VC	Voltamperometria cíclica
WE	Electrodo de trabajo

RESUMEN

Para una PEMFC en funcionamiento, existen diferentes causas de la pérdida de rendimiento, que puede aumentar cuando el sistema se escala para una mayor potencia. En este trabajo se optimiza el rendimiento eléctrico de los stacks de baja potencia elaborados en la Unidad de Energía Renovable del CICY mediante estudios del comportamiento y rendimiento para las monoceldas y stacks construidos, y comparados con comerciales. Se usan técnicas electroquímicas como curvas de polarización, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica, que permiten conocer el desempeño de la monocelda y stack en operación, así mismo, las distintas causas que provocan las pérdidas como son las resistencias (óhmica, transferencia de carga y concentración) y la permeabilidad de combustible; adicional a estas técnicas, se evalúa morfológicamente a los ensambles membrana-electrodos por medio de SEM para evaluar los ajustes en las técnicas de deposición de la tinta catalítica y observar la homogeneidad de la superficie de dicha capa. En la primera etapa de este trabajo, se realizaron pruebas preliminares para conocer los puntos claves que afectan el escalamiento; en la segunda, se analizó detalladamente los efectos de la variación de algunos materiales y métodos para elaborar los componentes de las celdas; en la tercera, se construyó un stack de tres celdas con el diseño de acuerdo a las recomendaciones de la segunda etapa, y finalmente se caracterizó electroquímicamente al stack. Los resultados demostraron que la deposición de la capa catalítica por electrospray aumenta la densidad de potencia máxima de una monocelda, de 208 a 266 mW/cm^2 , en comparación con la técnica de goteo; también, la optimización de los parámetros para el ensamble membrana electrodo por medio de prensado con calor mejoró la densidad de potencia máxima hasta 310 mW/cm^2 y minimizando la razón de contacto eléctrico, de 0.5 a 0.2, con un aumento del 11%. La potencia máxima del stack fue de 762 mW/cm^2 , y la de cada una de sus celdas fue de 270, 254 y 243 mW/cm^2 , respectivamente.

ABSTRACT

For a PEMFC under operation, different causes of performance loss exist, which can increase when the system is scaled to higher power. In this work, the electrical performance of low-power stacks manufactured in CICY is optimized through studies of the behavior and performance of the single cell and stacks of CICY as compared to commercial cells. Several electrochemical techniques are used, such as: polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry. These provide insight into the performance of the cell and stack in operation, as well as into the different causes of losses, such as electrical resistance and fuel crossover. In addition to these techniques, SEM is used to evaluate the morphology and uniformity of the membrane-electrode assemblies, mainly the catalytic layer. In the first stage of work, preliminary tests are carried out to know the key points that affect the scaling. The second stage is analyzed in detail the effects of the variation of some materials and methods for making components of the cells. In the third stage, a three-cell stack with the design according to the recommendations of the second stage was built and characterized electrochemically. The results show that the deposition of catalyst layers by electrospray increases the maximum power density of the single FC, from 208 to 266 mW/cm^2 , compared to the technique of dripping; also, optimization of parameters for hot-pressing manufacture of MEA improved the maximum power density until 310 mW/cm^2 and minimizing the rib ratio, from 0.5 to 0.2, increased about 11%. Stack maximum power was 762 mW/cm^2 , and each one of its cells was 270, 254 and 243 mW/cm^2 .

INTRODUCCIÓN

La humanidad ha ido evolucionando junto con sus necesidades energéticas, hace aproximadamente dos siglos atrás se produjo la revolución industrial donde los conocimientos acumulados permitieron el desarrollo tecnológico en el sistema de transporte basados en el carbón y posteriormente el petróleo, que eran las fuentes de energía para las maquinas de vapor y los motores de combustión interna.

Actualmente, la humanidad demanda un alto consumo de energía para el uso industrial, residencial y de transporte; provocando un consumo desmedido de los combustibles convencionales que causan un severo daño al medio ambiente por las emisiones de contaminantes a la atmósfera, principalmente por emisiones de CO₂. Por esto se ha retomado el uso de tecnologías amigables al medio ambiente para la generación de energía renovable.

Una de las tecnologías a la que se le ha tomado gran interés en las últimas décadas es la de celdas de combustibles de membrana intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), debido a su alta eficiencia en la transformación de energía química del hidrógeno a energía eléctrica; el hidrógeno es un elemento de mayor contenido de energía por unidad de masa que cualquier otro compuesto conocido por el hombre, con aproximadamente tres veces más que la gasolina. Esta transformación de la energía es amigable con el medio ambiente, porque es eficiente, confiable, sin partes mecánicas en movimiento, ni emisiones de contaminantes a la atmósfera, ya que su producto final es energía eléctrica, calor y agua.

Por sus cualidades de dicha tecnología es conocida como la energía del futuro, se espera que sea una alternativa prometedora, importante para abastecer a la demanda del sector energético y ayudar a tener una generación de la energía eléctrica descentralizada. Aunque actualmente, las celdas de combustible (CC) ya han sido implementadas en algunos sectores de la sociedad pero aún no es una tecnología completamente madura, por tanto, esta tecnología se encuentra en una fase de desarrollo.

El estudio de las CCs abarca muchas disciplinas, tales como: la electroquímica, química, mecánica, electrónica, matemáticas; para conocer su comportamiento y buscar mejorar el funcionamiento de estas. Hay muchos aspectos en la etapa de investigación que se buscan perfeccionar, tales como: el diseño, materiales, técnicas de elaboración de los

componentes, modelados, desarrollos de sistemas de simulación, sistemas de cogeneración de energía eléctrica, empleo en prototipos y sistemas reales para aplicaciones estacionarias, móviles y portátiles.

Actualmente en México, varias instituciones buscan tecnología propia para fabricar estos dispositivos. En el CICY, se han investigado y creado métodos para fabricar CC con buen desempeño, sin embargo, al escalarlas se presenta una gran caída de la eficiencia. Este es el motivo por el cual en este trabajo se aborda el estudio las CC con métodos de fabricación propios, tomando como referencia a celdas y stacks comerciales.

HIPÓTESIS

A partir del análisis detallado de celdas de combustible y stacks de propia fabricación, así como la comparación con celdas y stacks comerciales, se identificarán los parámetros que influyen en el proceso de fabricación tales como método ensamble membrana-electrodo y diseño de materiales; estos procesos juegan un rol fundamental para mejorar el rendimiento del stack.

OBJETIVOS

General:

Optimizar un stack de baja potencia de celdas de combustibles de membrana intercambiadora de protones reduciendo las pérdidas en el desempeño.

Particulares:

1. Realizar ensambles membrana-electrodo (MEAs, por sus siglas en inglés) mediante la metodología establecida en la Unidad de Energía Renovable del CICY (UER-CICY) y escalarlas. Además, construir los componentes de la CC.
2. Evaluar el desempeño de las MEAs fabricadas en la UER-CICY mediante las siguientes técnicas electroquímicas: curvas de polarización (I-V), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), voltamperometría cíclica (VC); para conocer detalladamente las características de las CC e identificar causas de las pérdidas por el escalamiento. Asimismo, compararlas con CC comerciales.
3. Caracterizar las MEAs de fabricación propia mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, respectivamente por sus siglas en inglés)
4. Ajustar el método de fabricación de las MEAs y el uso de materiales para los demás componentes de la celda.
5. Proponer un diseño nuevo y mejorado de un stack de celdas de combustible tipo PEM de baja potencia y fabricarlo.
6. Evaluar el desempeño del stack propuesto

Capítulo I ANTECEDENTES

1.1 Principios básicos

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de una reacción a energía eléctrica. Está principalmente conformada por dos electrodos, ánodo y cátodo, que son separados por un electrolito encargado de facilitar la transferencia iónica. A diferencia de lo que ocurre en una batería convencional, el funcionamiento de las CC no se agota con el tiempo, sino que se prolongan mientras el combustible y el oxidante sigan fluyendo.

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico son abastecidas por dos gases, del lado del ánodo fluye el hidrógeno que es el combustible y del lado del cátodo fluye el oxígeno que es el oxidante de la reacción, al hacer contacto estos dos gases con el electrodo permite que surja la oxidación del hidrógeno, formándose dos protones que serán conducidos por el electrolito y dos electrones que se conducirán por medio del circuito externo para llegar al cátodo donde surgirá la reducción del oxígeno formándose agua y calor. De acuerdo a estas reacciones, el electrodo negativo es el ánodo y el positivo el cátodo.[1] En la Figura I.1 se muestra la estructura y el funcionamiento de la PEMFC.

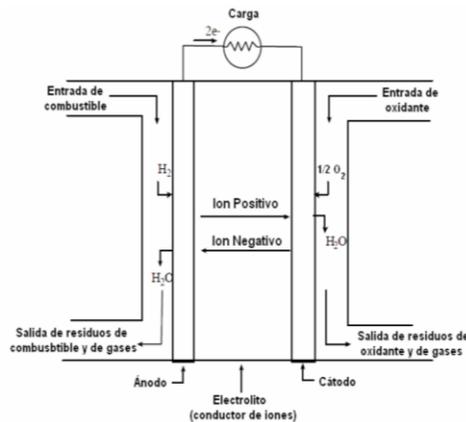


Figura I.1 estructura y funcionamiento de la PEMFC[1]

La diferencia de potenciales entre los electrodos de la CC es relativamente muy pequeña, la diferencia teórica máxima de las CCs de hidrógeno es de 1.23V. En consecuencia de

esto para aplicaciones prácticas es necesario realizar conexiones de varias celdas en serie, lo que se le conoce como stack, de tal forma que se obtenga una magnitud del potencial adecuado para su aplicación. Más adelante, en la sección 1.5 se explicará con mayor detalle el funcionamiento de esta celda y las reacciones químicas que intervienen.

1.2 Tipos de celdas de combustible

Las diferentes celdas de combustibles se distinguen usualmente por el electrolito que es usado, otra forma de clasificarlas es por el tipo de combustible. A continuación en la tabla 1 se presentan las CCs que han emergido como las más viables para el presente y futuro cercano, también, se presenta el ion transportador de carga, intervalo de temperatura de operación, eficiencia y su aplicación actual.

Tabla I.1 clasificación de las CCs[1]

Tipo	Ión móvil	Temperatura	Eficiencia	Aplicación
Alcalina (AFC)	OH^-	50-200°C	60-70%	Usado en vehículos espaciales.
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H^+	30-100°C	40-60%	Vehículos y aplicaciones móviles. Ciclos combinados de baja potencia.
Metanol directo (DMFC)	H^+	20-90°C		Adecuado para sistemas electrónicos portátiles, de baja potencia
Acido fosfórico (PAFC)	H^+	~220°C	55%	Ciclos combinados de alta potencia.
Carbonato fundido (MCFC)	CO_3^{2-}	~650°C	65%	Ciclos combinados de mediana potencia.
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	500-1000°C	60-65%	Ciclos combinados desde 2 kW hasta multi-MW.

1.3 Celdas de combustible de membrana de intercambio protónico PEMFC

Las PEMFC utilizan un electrolito de polímero conductor iónico sólido, proporcionándole las siguientes ventajas en comparación de los electrolitos en solución: larga duración de operación, altas densidades de corriente y potencia, y la presencia de un ambiente no corrosivo. Típicamente, estas celdas usan hidrógeno, oxígeno o aire para funcionar; operan a bajas temperaturas y son ligeras, es por eso, que son muy atractivas para implementarlas en el sector transporte y para aplicaciones móviles o portátiles.

1.4 Estructura de la PEMFC

Para entender mejor el funcionamiento de las PEMFC, más adelante se detallan cada una de las partes que la conforman.

1.4.1 Ensamble membrana-electrodo

La unión del ánodo-membrana-cátodo se le conoce como ensamble membrana-electrodo, esta parte es el corazón de la celda porque es ahí, en la interface de los electrodos, donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Sobre la superficie del ánodo se oxida el hidrógeno, mientras que el oxígeno se reduce en el cátodo.

En las PEMFC que operan a bajas temperaturas se utilizan catalizadores en los electrodos para incrementar la velocidad de la reacciones. El catalizador más utilizado es el platino, porque es el electrocatalizador más activo que se conoce hasta la actualidad y presenta una alta corriente de intercambio para ambas reacciones, oxidación y reducción.[2] Los electrodos constan de las siguientes partes:

1.4.1.1 Membrana de intercambio protónico como electrolito

Un electrolito es una sustancia que permite el transporte de iones. Tradicionalmente, es una solución que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, debido a que consiste en iones en solución se le conocen como soluciones iónicas, esta solución se convierte en un conductor de electricidad debido al movimiento de los iones. Además es posible encontrar estos electrolitos en forma sólida, como lo son las membranas de intercambio protónico.

La función principal de la membrana de intercambio protónico es ofrecer un camino conductivo de protones, al mismo tiempo separar los gases reactantes y aislar eléctricamente ambos lados de la celda. Como resultado de esto, los protones son

conducidos por medio de grupos iónicos de la estructura de membrana polimérica, el transporte de iones en los sitios activos de las membranas están fuertemente ligados al agua.[3]

Para las PEMFC los electrolitos más usados son los electrolitos sólidos, que son polímeros perfluorados como el Nafion®, Aciplex® y Flemion®. En la actualidad el más usado en las PEMFC es el Nafion® fabricado por la empresa DuPont®.[4]

Las membranas de Nafion® tienen una alta estabilidad química y térmica, y son resistentes contra el ataque químico en bases fuertes, oxidantes fuertes y ácidos reductores a temperaturas hasta 125°C. El Nafion® consiste de una columna vertebral de fluoropolímero similar al teflón®, sobre la cual, grupos de ácidos sulfónicos están químicamente enlazados. Usando estas membranas en las PEMFC, se ha demostrado un tiempo de duración de hasta 50 000 horas.[3]

El Nafion® es un polímero orgánico compuesto por ácido poliperfluorosulfónico, en la estructura del Nafion® consta de tres zonas bien definidas, la zona hidrófoba compuesta por la cadena principal de fluorocarbonos (Teflón®) y la zona hidrófila que consta de cadenas laterales que conectan con los grupos sulfónicos, como se muestra en la Figura I.2.

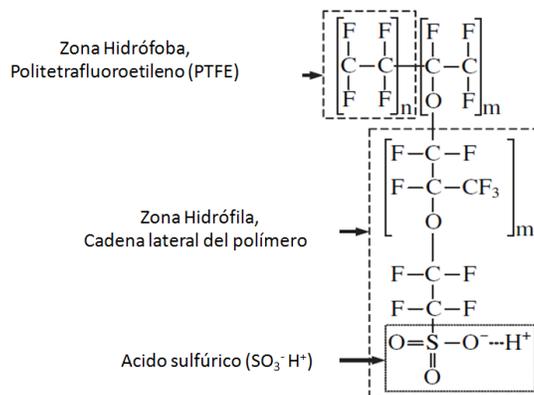


Figura I.2 esquema de la estructura química del Nafion®[5]

El politetrafluoroetileno (PTFE), mayormente conocido como Teflón® es la parte de la estructura de la membrana que sirve para eliminar el agua producida en las reacciones de la celda, pero también es necesario que la membrana este hidratada y tenga conductividad iónica, para esto tiene una fase adicional, cadenas laterales que conectan con grupos sulfónicos. Estas características son las que le dan al Nafion® la importancia para su uso en las celdas de combustible.[5]

1.4.1.2 Capa catalítica

La capa catalítica básicamente es la unión de un catalizador, un soporte carbonoso y el conductor iónico. El catalizador es el encargado de acelerar la reacción de la celda de óxido reducción; el soporte carbonoso tiene dos funciones: dar soporte a la capa catalítica y el de conducir los electrones producidos por las reacciones; mientras que el conductor iónico es una extensión de conducción iónica que se encarga de llevar a los protones producidos en la capa catalítica del ánodo hacia la membrana y posteriormente a la capa catalítica del cátodo.[5] Además debe ser poroso, para permitir el transporte de gases.

Típicamente esta capa puede ser aplicada sobre la membrana o sobre el difusor de gas, este último se une a la membrana para así formar un ensamble de la membrana con el electrodo. Usualmente cuando se trata de platino, se aplican cargas del catalizador alrededor de 0.5 mg/cm^2 para cada uno de los electrodos.[3]

1.4.1.3 Capa difusora de gas

La capa difusora de gas es una capa porosa, se encuentra entre la capa catalítica y los canales de flujo del las placas de grafito, sirve para distribuir uniformemente a los gases que provienen de los canales de flujo a la capa catalítica, remueven los productos de las reacciones (calor y agua) y conducen a los electrones de la capa catalítica a la placa de grafito. Cuando la capa catalítica es depositada en el difusor, éste sirve de soporte mecánico. Los materiales comúnmente empleados para las PEMFC son tela de carbón y papel carbón, los cuales son tratados con Teflón® para darle la característica hidrófoba al difusor.[6]

1.4.2 Placa bipolar

Los arreglos de conexiones de las CCs en serie son para elevar una diferencia de potencial y acondicionar ese potencial para un uso práctico. Dichas conexiones se facilitan y son mejoradas mediante placas bipolares. Otras funciones de las placas son:

llevar los gases reactantes a todas las celdas y por toda su superficie de trabajo, ser un medio por donde se elimine el calor y el agua, producto de las reacciones, proporcionar un soporte mecánico a las celdas y proveer un contacto térmico entre los líquidos refrigerantes.[7][8]

Generalmente las placas bipolares están hechas de metales o de grafito con canales de flujos de distintas configuraciones para la conducción del combustible u oxidante. Los requisitos que deben de cumplir estos son:[9]

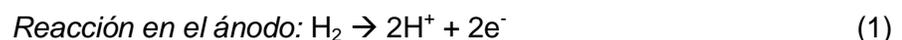
- buena conductividad eléctrica (mayores a 100S/cm),
- alta conductividad térmica (mayores a 20W/cm),
- alta resistencia química y a la corrosión,
- resistencia mecánica a las fuerzas de compresión,
- baja permeabilidad al hidrógeno,
- materiales de bajo costo y de fácil procesamiento que permitan la producción en masa,
- bajo peso y volumen, y
- preferentemente de materiales reciclables.

1.4.3 Placa colectora de corriente

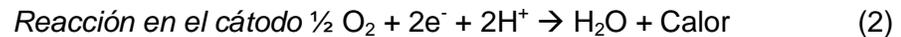
Las placas colectoras de corriente, como su nombre lo indica son placas que colectan los electrones producidos en la CC o el stack de CCs, generalmente se utilizan materiales de alta conducción eléctrica. Estas placas se encuentran situadas en cada costado de las placas finales de grafito o metal y por este medio se conectan las cargas en el circuito externo. Generalmente los materiales más utilizados son: estaño, cobre, latón, aluminio y muchos otros metales.[10]

1.5 Funcionamiento de la PEMFC

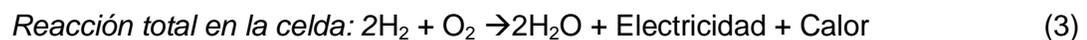
En una PEMFC el combustible ingresa a la celda por medio de los canales de flujos de las placas bipolares, entra el hidrógeno por el ánodo, al hacer contacto con la capa catalítica se adsorbe la molécula de hidrógeno sobre la superficie permitiendo la disociación de la molécula H_2 para posteriormente oxidarse y producir dos protones y dos electrones, la ecuación 1 se muestra esta reacción anódica.



Debido a la membrana electrolítica que es un aislante eléctrico y a la diferencia de potencial existente entre el ánodo y cátodo, los electrones se ven forzados a salir del ánodo por el circuito externo en forma de corriente eléctrica y los protones fluyen a través de la membrana electrolítica hacia el cátodo, donde en presencia del catalizador se combina con el oxidante y en conjunto con los electrones provenientes del circuito externo se forma agua y calor, como se ve en la reacción de la ecuación 2.



Por lo tanto, la operación de la PEMFC está dada por la suma de las dos reacciones, la del ánodo y cátodo, como se aprecia en la ecuación 3.



Como se observa, una PEMFC opera de forma semejante a una batería convencional, pero a diferencia de ésta, mientras la celda de combustible sea abastecida de los gases reactantes, ésta seguirá en operación. De esta manera el combustible y el oxidante pueden estar almacenados fuera de la propia celda.[4]

1.6 Stack de PEMFC

La PEMFC individual se caracteriza por entregar corriente directa a baja diferencia de potencial, relativamente, esto significa que para poder obtener un potencial adecuado para implementarlo a un equipo eléctrico convencional es necesario realizar conexiones en serie de las celdas. Cada celda produce una diferencia de potencial de 1.23V teóricamente, este potencial es ideal, en una celda real existen pérdidas de diversas causas en condiciones estándar de operación y puede incrementarse si se añaden más celdas conectadas en serie.[1]

Como ya se mencionó, a la forma de conectar un conjunto de celdas en serie se le denomina stack, esto se hace conectando por medio de un conductor eléctrico la terminal negativa del ánodo con la terminal positiva del cátodo de la otra celda adyacente y así sucesivamente hasta alcanzar el potencial deseado. Para mejorar el apilamiento, hacer más compacto al sistema y mejorar la conducción eléctrica, se emplean las placas bipolares; mediante las cuales se hace un contacto directo de la superficie del cátodo con el ánodo.[1]

Este sistema de varias celdas interconectadas mediante placas bipolares tiene la ventaja de que el flujo de la corriente eléctrica, la distribución del combustible y el oxidante es más eficiente. La corriente se colecta en la superficie del electrodo (difusor y capa catalítica) y no en la terminal de las placas colectoras. Los electrodos de esta manera están soportados más firmemente y todo el sistema es robusto. Idealmente la placa bipolar debe de ser lo más delgada posible para disminuir el volumen del stack y mejorar la conductividad.[1]

1.7 Irreversibilidades de la PEMFC

1.7.1 Pérdidas por activación de transferencia de carga

Estas pérdidas están presentes cuando existe una lenta reacción en la superficie de los electrodos, una parte del potencial generado se pierde por causa de la actividad electroquímica en los electrodos. También, estas pérdidas dependen del material que se emplee como catalizador y la porosidad de la estructura del electrodo.[1]10]

1.7.2 Pérdidas óhmicas por transporte de iones y electrones

Las pérdidas óhmicas son debido a resistencia eléctrica de los electrodos y los demás conductores eléctricos de la celda, también, se debe a la conducción iónica de las membranas. En casi todas las PEMFC las pérdidas óhmicas son causadas por el electrolito aunque para las celdas interconectadas por placas bipolares, también, puede causar pérdidas considerables.[11]

1.7.3 Pérdidas por concentración o transferencia de masa

Estas pérdidas son producidas por la falta de concentración de los gases reactantes en el interior de la celda durante su operación, principalmente estos problemas para las PEMFC se encuentran del lado del cátodo, debido al tamaño de molécula del oxígeno a éste le cuesta más penetrar la capa catalítica, y las reacciones en la celda es limitada por este oxidante. También puede presentarse estas pérdidas cuando existen bajas presiones de los gases. Otro factor que puede ocasionar estas pérdidas son las bajas temperaturas que hará que la presión en los gases disminuya.[11]

1.7.4 Permeabilidad de combustible o corrientes internas

Ocurren cuando la membrana permite el paso de pequeñas cantidades de hidrógeno a través de ella, de esta forma se transporta directamente el hidrógeno del ánodo al cátodo

teniendo el mismo efecto que el electrón reaccionando con el oxígeno y sin aprovechamiento de una corriente eléctrica por el circuito externo; dependiendo de las propiedades del material que constituye a la membrana es posible soportar una pequeña cantidad de conducción de electrones.[1] [11]

Una forma gráfica de observar las pérdidas mencionadas es por medio de curvas de polarización (I-V) de las CC donde se representan las caídas de potencial de la celda contra una corriente o densidad de corriente. En la Figura I.3 se muestra una curva de polarización típica indicándose las pérdidas representativas en cada zona de la curva.

1.8 Técnicas de caracterización electroquímicas

1.8.1 Curvas de polarización

Polarización significa que el potencial de la superficie del electrodo se aleja de su valor de equilibrio, permitiendo que surja una reacción química. En la curva de polarización se registra el potencial (V) de la celda versus la densidad de corriente (mA/cm^2), los cuales son datos importantes para la caracterización del funcionamiento de la CC. Una buena CC debería mostrar en la curva de polarización una alta densidad de corriente a un alto potencial de la celda, indicando así, una mayor potencia de salida.[12]

Cuando una resistencia externa, comúnmente llamada “carga externa”, es aplicada a la celda, el sistema se encuentra en un estado de desequilibrio y una corriente neta fluye a través de la carga. La velocidad neta de una reacción electroquímica es proporcional a la densidad de corriente, el cual es definido como la corriente del sistema electroquímico dividido entre el área geométrica de la CC, el potencial de la celda llega a ser más pequeño conforme la velocidad de la reacción neta incrementa debido a las irreversibilidades de la celda.

Los factores que determinan la relación potencial-densidad de corriente de una CC pueden ser sobreentendidos en términos de los procesos que contribuyen a las pérdidas irreversibles del potencial: resistencia por activación cinética (transferencia de carga), resistencia óhmica (resistencia del conductor y electrolito), resistencia por transporte de masa (concentración de las especies), permeabilidad de combustible y corrientes internas. La relación entre la densidad de corriente-potencial para una CC dada y condiciones de operación es una función de la resistencia de activación cinética, óhmica y

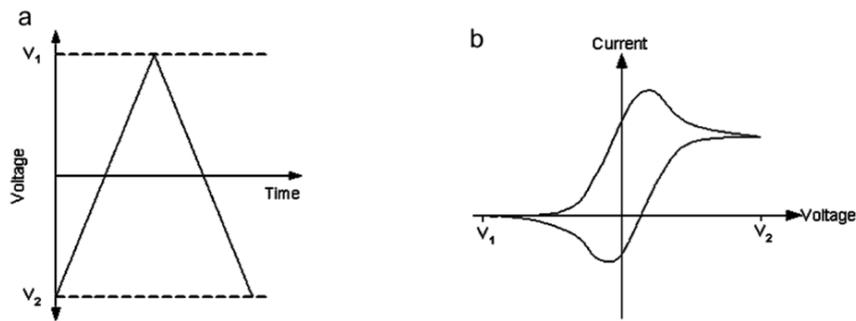


Figura I.4 potencial aplicado (a) y voltograma en una prueba de voltamperometría cíclica (b).[14]

Al iniciar la variación de avance del potencial no se observa corriente eléctrica debido a que no hay reacciones químicas, cuando el potencial se acerca al potencial estándar (E^0) se incrementa la corriente, creando un pico, después de este pico, la corriente se estabilizará una vez que los reactantes disponibles se han consumido casi por completo. En la aplicación del potencial en sentido opuesto (retroceso) puede ser observada la reacción electroquímica inversa (con corrientes en dirección inversa). Las características de esos picos pueden dar información acerca de las velocidades de reacción y difusión en el sistema electroquímico.[15]

La técnica de VC para determinar la ECSA de las PEMFC se ha utilizado por décadas. Como se mencionó anteriormente, el procedimiento involucra un barrido cíclico de potencial dentro de un intervalo donde el número de sitios reactivos superficiales se puede obtener mediante el registro de la carga total requerida para la monocapa de adsorción/desorción. Comúnmente para la caracterización de electrodos de las PEMFCs se emplea la reacción de adsorción y desorción del hidrógeno. La ecuación 4 muestra la reacción completa de interés.[16]



Como se puede observar en la ecuación (4), el proceso de interés es la electro-oxidación y desorción del hidrógeno. La densidad de carga de desorción del hidrógeno es usada

para calcular la ECSA del electrodo de la CC. En la Figura I.5 se muestra un voltagrama típico donde se observa los sitios de interés para el análisis de ECSA (carga del platino, área sombreada), corriente de permeabilidad de combustible (i_{xO}) y corriente de la doble capa (i_{DC}).

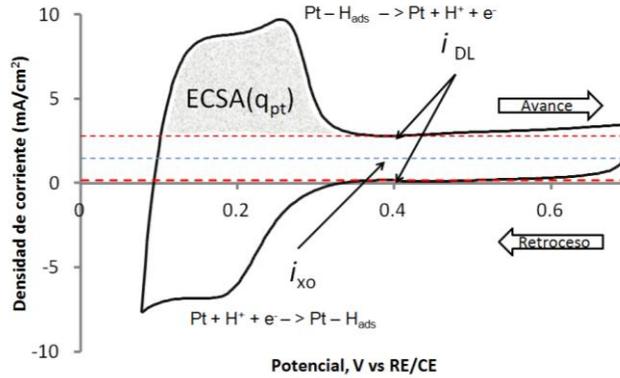


Figura I.5 voltagrama típico de adsorción y desorción de la monocapa de hidrógeno sobre el catalizador.

El voltagrama de la Figura I.5 exhibe múltiples picos relacionados con las reacciones de oxidación y reducción. Cada pico es un indicativo de la adsorción o desorción de un plano en particular de un cristal de platino (e.g. 100 y 110) entre los potenciales 1.5 y 2.5 V Vs ERH. El área sombreada en la Figura I.5 representa la densidad de carga resultante de la desorción del platino durante el avance de la aplicación del potencial. La línea base entre los potenciales 0.4 y 0.6 V es la suma de la corriente capacitiva debida a la carga y descarga de la doble capa y la corriente de permeabilidad de hidrógeno. En la ecuación (5) muestra como calcular la ECSA del electrodo.[16]

$$ECSA(\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{g}_{\text{Pt}}) = \frac{q_{\text{Pt}}}{\Gamma \cdot L} \quad (5)$$

donde Γ es La carga necesaria para reducir una monocapa de protones de hidrógeno en platino ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$), cuya sombra proyectada sobre su soporte, en este caso platino, equivale a un centímetro cuadrado de área. q_{Pt} es la densidad de carga de desorción del hidrógeno (área sombreada de la Figura I.5) y L la carga de platino contenido en el electrodo ($\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{Electrodo}}$).

Una de las ventajas de esta técnica es que permiten realizar experimentos VC *in situ* para caracterizar a las CC bajo condiciones de operación que normalmente son utilizadas, experimentos en los cuales se utiliza la configuración de dos electrodos, en el que uno de los electrodos sirve como contra electrodo y pseudo-referencia (CE/RE). Típicamente en la CC el electrodo de mayor interés es el cátodo, debido a su lenta cinética de reacción de reducción de oxígeno, por lo tanto, el cátodo es utilizado como electrodo de trabajo (WE) y al ánodo como CE/RE, asumiendo que la polarización del ánodo es mucho menor que la del cátodo. Generalmente, para la caracterización *in situ* de la ECSA por VC se alimenta de hidrógeno en el ánodo y agua o nitrógeno en el cátodo, para formar una atmósfera inerte de ese lado de la celda y los potenciales de barridos son de 20 a 50 mV/s.[16]

1.8.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa herramienta de diagnóstico que puede ser utilizada para caracterizar las limitaciones y mejorar el funcionamiento de las PEMFC. Es capaz de distinguir y cuantificar cada una de las tres fundamentales fuentes de polarización (pérdidas óhmicas, por transferencia de carga y por transferencia de masa) en la CC.[13][17]

Esta técnica es usada para medir la respuesta de impedancia del sistema dependiente de la frecuencia aplicando una pequeña perturbación de señal sinusoidal de potencial o corriente, potencioestática (PEIS, por sus siglas en inglés) y galvanostática (GEIS, por sus siglas en inglés) respectivamente, obteniendo como respuesta la impedancia del sistema dentro de un amplio rango de frecuencias. La mediciones de impedancias en las CC pueden ser llevadas a cabo de manera *in situ* o *ex situ*, la primera es ampliamente utilizada para estudiar un sistema completo, mientras que la segunda estudia los componentes de forma separada.[18]

Generalmente las aplicaciones de la EIS en las PEMFCs son *in situ* y son usadas para lo siguiente: proporcionar información microscópica del sistema, permitir que el modelado de sistemas tenga un apropiado circuito equivalente, diferenciar las contribuciones individuales de cada componente y de las contribuciones de cada proceso.[17]

Una ventaja de la técnica de impedancia es que el sistema electroquímico puede ser interpretado por circuitos eléctricos equivalentes, compuesto por resistencias, capacitores, elementos de fase constante e inductores combinados en serie o en paralelo. El circuito eléctrico más popular para una reacción electroquímica simple es el modelo circuito eléctrico equivalente Randles–Ershler, el cual incluye resistencia del electrolito, resistencia a la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, capacitancia de la doble capa y resistencia a la transferencia de masa.[12]

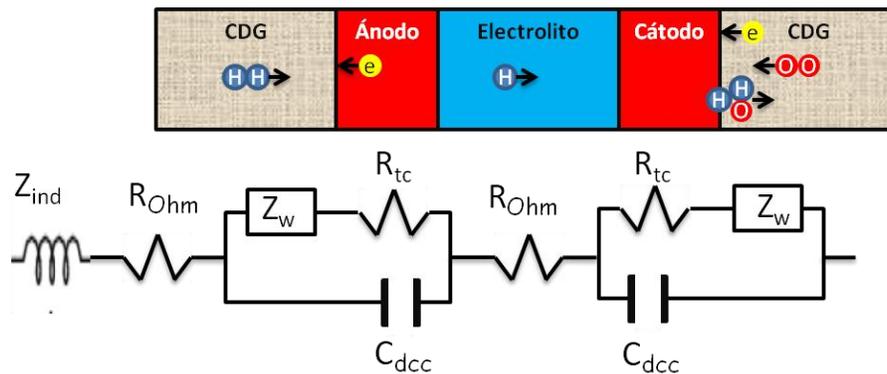


Figura I.6 ejemplo de un circuito equivalente representando los procesos para una celda simple, Z_{ind} , R_{Ohm} , Z_w , R_{tc} , C_{dcc} y CDG son: impedancia inductiva, resistencia óhmica, elemento Warburg, resistencia a la transferencia de carga, capacitancia de la doble capa capacitiva, y capa difusora de gases; respectivamente.[19]

El concepto de impedancia eléctrica o simplemente impedancia, proviene de la resistencia de los circuitos eléctricos de corriente alterna (AC, siglas en inglés), también llamada impedancia AC. La impedancia es una cantidad compleja debido a sus componentes reales e imaginarias, donde las resistencias imaginarias en un circuito eléctrico AC son las inductancias y las capacitancias. Basados en la definición de resistencia por la ley de Ohm, la corriente y potencial se relaciona con la impedancia de la siguiente forma:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (6)$$

donde $V(t)$ e $I(t)$ son mediciones de potencial y corriente en un sistema AC, la impedancia AC de un resistor, Z_R , en un plano complejo se puede expresar como:

$$Z_R = R \quad (7)$$

La impedancia AC de un capacitor depende del tiempo (ω , frecuencia) y de un operador imaginario (j), Z_C , en el plano complejo se expresa como:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (8)$$

y para la impedancia AC de un inductor que también depende de ω y j , Z_L , en el plano complejo se expresa:

$$Z_L = j\omega L \quad (9)$$

En un circuito AC, la impedancia total es la suma de todas sus impedancias

$$Z = Z_R + Z_C + Z_L \quad (10)$$

y para un plano complejo

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} \quad (11)$$

donde Z_{re} (o Z') y Z_{im} (o Z'') son la parte real y la parte imaginaria de Z , respectivamente, y $j = \sqrt{-1}$. Así mismo, Z puede ser expresada de forma polar,

$$Z = |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) \quad (12)$$

donde $|Z|$ es la magnitud de Z .

$$|Z| = \sqrt{(Z_{re})^2 + (Z_{im})^2} \quad (13)$$

y ϕ es el argumento del ángulo de Z :

$$\phi = \tan^{-1} \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (14)$$

Generalmente los datos de impedancia se presentan en diagramas de Nyquist, el cual es una gráfico de Z_{re} versus Z_{im} , para diferentes valores de frecuencia. Aunque la dependencia de la frecuencia se encuentra implícita en el diagrama de Nyquist. En la Figura I.7 se muestra un diagrama típico de Nyquist y su circuito equivalente.

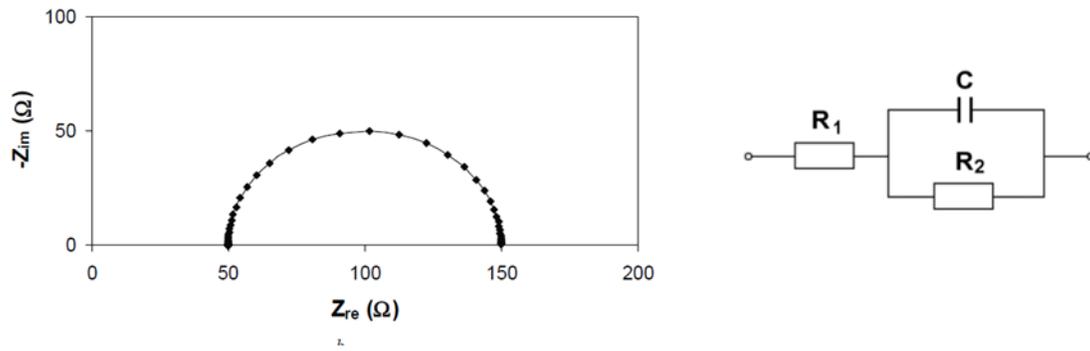


Figura I.7 a la izquierda, diagrama Nyquist para un sistema con una sola constante de tiempo y a la derecha, un circuito Randles simple a una frecuencia de 1 MHz a 1mHz ($R_1=50 \Omega$, $R_2=100 \Omega$ y $C=0.001F$). [12]

Capítulo II METODOLOGÍA

Este trabajo fue realizado bajo tres etapas de experimentación.

Primera etapa: Se realizaron las pruebas preliminares para el análisis de los factores que impedían un buen escalamiento, sirviendo como base para el planteamiento del diseño experimental.

Se seleccionó un método de ensamble de membrana-electrodo, de los trabajos realizados por EROSA (2011)[20], reportado como propio en la unidad de energía renovable del CICY considerando su rendimiento respecto a MEAs comerciales, facilidad de elaboración y escalamiento. Se escaló y fabricó MEAs de uno y cuatro centímetros cuadrados, se diseñaron y construyeron los componentes (sellos, platos difusores de grafito, colectores de corriente y placas finales) de las CCs para los dos tamaños de área geométrica de cada MEA.

Se caracterizaron las MEAs por medio curvas de polarización, EIS potencioestática y galvanostática para determinar y cuantificar las contribuciones de los diferentes procesos electroquímicos e identificar las principales irreversibilidades que ocasionan pérdidas en el rendimiento en la CC.

En la Segunda etapa se realizó el diseño experimental, constituido por tres módulos experimentales: i) variación del material difusor, ii) variación de las técnicas de elaboración de las MEAs, deposición de la tinta catalítica en el difusor, escalamiento del área geométrica, ensamblado de la membrana-electrodo por prensado con calentamiento y iii) variación de las dimensiones de los canales de flujo de los platos difusores de grafito. Por medio de caracterización electroquímica y morfológica, se determinó el efecto sobre el funcionamiento general de la CC causados por las variaciones en los módulos experimentales.

La caracterización electroquímica de las CCs consistió en curvas de polarización, EIS potencioestática y galvanostática, y voltamperometría cíclica. Por su parte, la caracterización morfológica de las MEAs fue llevada a cabo por microscopía electrónica

de barrido (SEM, por siglas en ingles) para conocer la homogeneidad de la capa catalítica en los difusores de gases.

Tercera etapa:

En base a las etapas anteriores, se seleccionaron las variables con mejores rendimientos en densidad de potencia máxima para desarrollar un stack de tres celdas.

Por último, se ensambló el stack seguido de la activación electroquímica de las MEAs y la caracterización electroquímica bajo condiciones de operación (temperatura de operación, flujo de los gases y humedad relativa) apropiadas para el correcto funcionamiento del stack. Las pruebas para caracterización electroquímica de esta etapa fueron las curvas de polarización, y EIS potencioestática y galvanostática.

2.1 Pruebas preliminares

2.1.1 Estrategia experimental

Basado en uno de los objetivos de este trabajo se desarrolló una estrategia experimental para conocer el comportamiento al incrementar área geométrica (A), la cual fue la primera variable para estos experimentos. La segunda variable fue el flujo de los gases reactantes (FG), la cual fue importante para el correcto funcionamiento de la CC debido a que una baja alimentación de los reactantes refleja directamente un bajo rendimiento de la celda de acuerdo a la Ley de Faraday. Con base en los antecedentes y los fundamentos teóricos de las CCs se sabe que la temperatura (T) es una propiedad intensiva de los materiales que caracteriza principalmente a los conductores eléctricos o todo un sistema electroquímico, es por esto que la temperatura es la tercera variable en este trabajo. Por lo anterior, se propuso el diseño experimental como se observa en la Figura II.1:

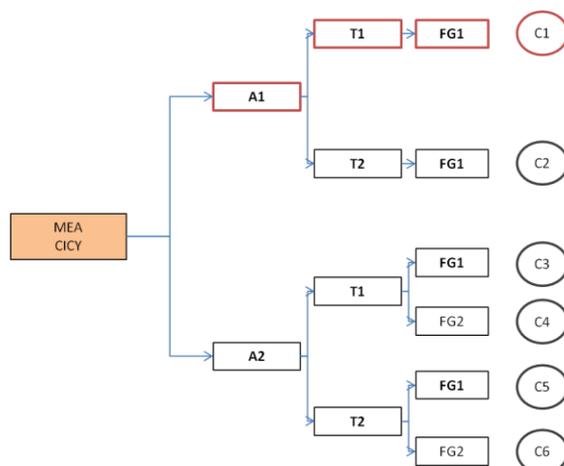


Figura II.1 diseño experimental para la evaluación electroquímica las CCs.

En la Figura II.1 se observa seis distintas configuraciones con las tres variables, las cuales están enumeradas del 1 al 6, esto con el propósito de facilitar más su identificación, por ejemplo C1 (dentro del círculo de color rojo) es la configuración de A1-T1-FG1 (dentro de los rectángulos rojos); por lo tanto, para referirse a la MEA con la configuración C1, será de la siguiente forma: MEA-CICY-C1.

Este diseño experimental permite comparar los resultados de las pruebas electroquímicas y atribuir los cambios de estos a dichas variables. A continuación se presenta un cuadro que resume estas comparaciones.

Tabla II.1 configuración para comparar los resultados de las pruebas electroquímicas.

Comparaciones	Configuración	Vs	Configuración
A1 Vs A2	C1	Vs	C3
	C2	Vs	C5
T1 Vs T2	C1	Vs	C3
	C2	Vs	C5
	C4	Vs	C6
FG1 Vs FG2	C3	Vs	C4
	C5	Vs	C6

Los valores que tendrán las variables serán: para A1, 1 cm² y para A2, 4 cm²; para T1, 25°C y T2, 60°C; finalmente para FG1 y FG2, 50 smL/min y 200 smL/min, respectivamente. A1 y FG1 son determinados por el trabajo realizado en el CICY por Erosa (2011) [20]; FG2 fue establecido por el escalamiento de A1 a A2 (FG1*4), y T2 se determinó de acuerdo a la literatura, que la mayoría de las CCs comerciales esa es su temperatura de operación.

2.1.2 Elaboración de MEAs

La metodología para elaborar las MEAs fue tomada del trabajo realizado por Erosa (2011) [20], de la cual se tomó la técnica de goteo y prensado con calentamiento para MEAs de 1 cm²; ésta fue escalada para elaborar las MEAs de 4 cm², a continuación se dan los detalles de la elaboración.

Para la preparación de los ensambles membrana-electrodos se usaron los siguientes materiales y procedimientos:

Tabla II.2 materiales y reactivos necesarios para la elaboración de los MEAs

Materiales	Detalles
Difusor	Tela de carbón tratada con teflón El substrato cuenta con una capa de carbón vulcan micro-meso porosa. (BASF Fuel Cell Inc. A6NCV2.1 ELAT).
Electrolito	Nafion® 115 (DuPont)
Tinta catalítica	Catalizador: Pt/C al 20% (Electrochem) Conductor iónico: Solución de Nafion® al 5% (SIGMA ALDRICH) Solvente: 2-propanol (Grado reactivo, Baker)

2.1.2.1 Preparación de la tinta catalítica

Los electrodos fueron fabricados con una carga de 0.5 mg de Pt por cada centímetro cuadrado con base en una tinta catalítica conteniendo Nafion® en solución, el catalizador en dispersión y alcohol isopropílico como solvente.

La misma tinta fue utilizada tanto para el ánodo como para el cátodo, fue depositada sobre el difusor de gas y se realizó de la siguiente forma:

Para depositar 0.5 mg de Pt en la capa catalítica, se preparó tinta catalítica con un 20% en peso de Nafion® líquido. Para un electrodo de 1 cm² el peso del Pt/C al 20% es de 2.5 mg, a este polvo se le agrega 12.82µl de solución de Nafion® al 5% y por último se

agrega alcohol isopropílico como solvente en cantidad proporcional 1:1 en volumen respecto a la solución de Nafion®. Finalmente la solución se agita en baño ultrasónico por 20 min.

Las cantidades de cada uno de los compuestos para elaborar dos electrodos de 1 cm² y dos de 4 cm² se presentan a continuación, contemplando las pérdidas por aplicación de la tinta.

Tabla II.3 cantidades de compuestos para elaboración de electrodos de 1 y 4 cm²

Componentes	Cantidad óptima por cm ²	Cantidad óptima más 25% de pérdidas	Para 2 electrodos de 1cm ²	Para 2 electrodos de 4cm ²
Pt/C al 20% (mg)	2.5	3.125	6.25	25
Nafion® sol (µl)	12.82	16.025	32.05	128.2
Alcohol isopropílico (µl)	12.82	16.025	32.05	128.2

2.1.2.2 Electrodo

Las piezas de tela de carbón se cortaron en cuadros de 1 y 4 cm² por medio de una guillotina. Para eliminar su humedad se dejaron secar en un horno a temperatura de 100°C por 30 min. Antes y después de depositar la tinta, se pesó cada uno de los electrodos para poder determinar la cantidad de tinta depositada.

2.1.2.3 Membrana

Se realizó un tratamiento de limpieza y activación de la membrana, la cual se describe a continuación:

- a) bullir la membrana en solución de peróxido de hidrógeno al 3% por 45 minutos,
- b) enjuagar con agua desionizada en ebullición durante 15 minutos,
- c) se coloca en una solución en ebullición de ácido sulfúrico a 1M durante 45 minutos,
- d) enjuagar con agua desionizada en ebullición por 15 minutos,

e) y por último almacenar en agua desionizada.

2.1.2.4 Método de carga de la tinta

Se colocaron los difusores en una base de vidrio para evitar movimientos y evitar contaminaciones, con una micropipeta se depositaron gotas de tintas de 1 μ L en filas y columnas uniformemente sobre el electrodo (del lado con mayor contenido de carbón), se dejó secar a temperatura ambiente durante 15 minutos; posteriormente se colocó en una estufa de secado por 30 minutos, se pesó y se registró la carga de platino depositada. Estos pasos se repitieron hasta alcanzar 3.125 mg y 12.5 mg para los electrodos de 1 y 4 cm², respectivamente.

2.1.2.5 Elaboración del ensamble membrana electrodo por prensado con calentamiento

Se procedió a ensamblar los electrodos con la membrana polimérica después de la carga de tinta catalítica, para lo cual se utilizó el siguiente material:

- 1) membrana polimérica de intercambio protónico activada, Nafion® 115,
- 2) placas de acero inoxidable con acabado espejo para dar soporte a los componentes durante el prensado, el área de las placas es 25 cm²,
- 3) papel aluminio para envolver al soporte de metal con la membrana,
- 4) prensa con control de temperatura.

Se colocaron los electrodos con la capa catalítica de tal forma que esta última estuviera en contacto con la membrana de intercambio protónico, este ensamble se colocó entre las placas de acero y envueltas en papel aluminio, inmediatamente después se puso en la prensa. A una fuerza de 1814.4 kgf (4000 Lbf) durante 4 minutos a una temperatura de 120°C para los dos ensambles (1 y 4 cm²).

2.1.3 Caracterización electroquímica de las MEAs

Para realizar las pruebas electroquímicas de los ensambles se utilizaron los siguientes materiales y equipos:

Tabla II.4 materiales y equipos para pruebas electroquímicas

Cantidad	Material o equipo
1	MEA CICY 1 cm ²
1	MEACICY 4 cm ²
1	Hardware acondicionado para MEA de 1 y 4 cm ² (elaborado en el CICY)
1	Estación de pruebas (FCT-50, BioLogic)
1	Potenciostato/galvanostato (BioLogic VSP) con booster 10 A – 20 V (BioLogic, VMP3B-10)

Se realizaron curvas de polarización para observar las corrientes obtenidas a diferentes potenciales de trabajo, las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica por el método potenciostático se realizaron para obtener las resistencias presentes en la celda (óhmicas y resistencia transferencia de protones en la membrana); mientras que la espectroscopia de impedancia electroquímica por el método galvanostático permitió determinar las resistencias óhmicas, por transferencia de carga y por transferencia de masa; asimismo se realizó voltamperometría cíclica para determinar el área electroquímicamente activa y corriente de permeabilidad de combustible.

Las pruebas de desempeño y de impedancia electroquímica se realizaron con un potenciostato/galvanostato BioLogic VSP, la estación de pruebas FCT-50 solo se empleó para controlar las condiciones de operación: temperatura, flujos de gases y humedad relativa.

De acuerdo al diseño experimental, se realizaron las pruebas a las dos MEACICY, todas las pruebas se realizaron a humedad relativa al 100% para ambos gases.

Antes de realizar las pruebas electroquímicas se realizó una inspección de seguridad ordinaria, verificación de: correcta conexión de las mangueras de los gases de la estación de pruebas a la celda, que el termopar estuviera conectado a la estación y colocado en la celda, las resistencias para calentar estuvieran conectadas a la estación, los cables del potenciostato estuvieran correctamente conectados a la celda (RE y CE, al ánodo y WE, al cátodo) y no existieran fugas en la celda. Posterior a estas revisiones, se fijaron las temperaturas de los gases y de la celda.

2.1.3.1 Activación electroquímica de las MEAs

Las MEAs se activaron a una temperatura de 60°C con flujos de ambos gases (H_2 y O_2) de 50 y 200 smL/min para celdas de 1 y 4 cm², respectivamente; humedad relativa en ánodo y cátodo al 100%. Una vez estabilizadas las temperaturas de operación y el potencial se procedió con las activaciones de las MEAs, que consistió en operar a las celdas a potencial de circuito abierto y a 0.4 V por 40s repitiéndolo entre 40 a 60 veces hasta alcanzar una estabilidad de la corriente respecto al tiempo, con el fin de limpiar los sitios activos de algunas impurezas.

2.1.3.2 Curvas de polarización (I-V)

Después de la activación electroquímica de los ensambles, las curvas de polarización se realizaron bajo las condiciones de operación según lo indica el diseño experimental, todas las pruebas de curvas de polarización se hicieron bajo humedad relativa al 100%, en un rango de potencial de circuito abierto hasta 0 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, se realizaron gráficas de densidad de corriente contra potencial (I-V) y densidad de corriente contra densidad de potencia (I-P).

2.1.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica potenciostática (PEIS)

Después de realizar la curva de polarización se tuvo un tiempo de espera de 5 minutos, sin detener el flujo de gases. Posterior a este tiempo, se realizó las PEIS bajo las mismas condiciones de operación, los espectros de impedancia fueron medidos a potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencias de 40 kHz a 1 Hz con el fin de determinar las resistencias óhmicas del sistema, observadas en el intercepto en el eje real del gráfico de Nyquist.

2.1.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica galvanostática (GEIS)

Posteriormente a la PEIS se realizó la GEIS para determinar las R_{ohm} y R_{tc} . Esta prueba fue realizada sin tiempos de espera después de la PEIS, a las mismas condiciones de operación, a una densidad de corriente de 500 mA/cm², 6% de amplitud de la corriente total e intervalo de frecuencias de 10 kHz – 500 mHz.

2.1.3.5 Voltamperometría cíclica (VC)

Se realizó una VC para calcular la ECSA y corrientes de permeabilidad de hidrógeno, en esta prueba también se mantuvieron las humedades relativas de los gases H₂ y N₂ al 100% y la temperatura de la celda a 60°C. Los flujos de gases de N₂ fueron de 50 smL/min para la purga de ambos electrodos, después de 15 minutos, se aplicó H₂ al ánodo a 50 smL/min y agua desionizada y desaireada al cátodo a 1 smL/min/cm²[16]. Se esperó que el potencial de la celda fuera menor a 100 mV para posteriormente realizar una VC a una velocidad de barrido de 50 mV/s con una ventana de potencial de 0.08 a 0.7 V vs RE/CE, por tres ciclos.

2.2 Estudio del comportamiento en la variación de los materiales y técnicas para elaboración de las celdas

2.2.1 Tela y papel como difusores

Con base en los resultados anteriores de la primera etapa, se planteó variar el material de los difusores de gas de la MEA. Para esto se realizaron dos MEAs de 1 cm² bajo el mismo método de ensamble de la primera etapa de esta metodología. (Ver sección 2.1.2 donde se detalla el proceso de elaboración de la MEA). Se obtuvieron dos MEAs, una con difusor de tela de carbón (A6NCV2.1 ELAT) y la otra con papel carbón (EC-TP1-060T).

Las celdas fueron ensambladas con las MEAs preparadas y platos difusores de grafito de diseño de serpentín simple, sellos de silicón con espesores de un 96% del espesor del electrodo. La experimentación fue llevada a cabo con flujos de H₂ y O₂ de 50 smL/min al 100% de HR y temperatura de la celda de 60°C. El rendimiento de la celda fue evaluado por medio de curvas de polarización (ver sección 2.1.3.2) usando la estación de pruebas FTC-50 para controlar las condiciones de operación y el potencióstato-galvanostato BioLogic VSP para hacer las mediciones.

2.2.2 Goteo y electropray para depósito de tinta catalítica

Se planteó comparar los métodos de deposición de tinta catalítica, goteo y de electropray. El método de goteo fue seleccionado por ser un método sencillo para la aplicación en celdas muy pequeñas[21]. Por su parte, el método de electropray fue propuesto por ser una técnica que aún se está desarrollando en la UER-CICY y por trabajos reportados[22][23][24][25] que mencionan que método de electropray permite

mejorar la estructura de la capa catalítica y optimiza el depósito de la tinta catalítica. Además, la aplicación de la tinta por electro spray es fácil, controlada y rápida.

En este experimento se elaboraron dos MEAs con los dos métodos ya mencionados. Ambas MEAs tuvieron como difusores papel carbón (EC-TP1-060T), fueron ensambladas por el método de prensado con calentamiento con parámetros que reporta como mejores EROSA (2011)[20] (ver sección 2.1.2.5). Las MEAs elaboradas por el método de goteo se describe en la sección 2.1.2 y más adelante, en la sección 2.2.2.1 se detalla el método de depósito de la tinta por electro spray.

Las celdas fueron ensambladas con las MEAs preparadas y platos difusores de grafito de diseño de serpentín simple, sellos de silicón con espesor del 96% respecto al espesor del electrodo. La experimentación fue llevada a cabo con flujos para H₂ y O₂ de 50 smL/min al 100% de HR y temperatura de la celda de 60°C. La caracterización electroquímica se realizó bajo la técnica de activación, curva de polarización (I-V), PEIS, GEIS y VC; mismas que se describen en la sección 2.1.3 , empleando la estación de pruebas FTC-50 para controlar las condiciones de operación y el potenciostato-galvanostato BioLogic VSP para hacer las mediciones.

2.2.2.1 Depósito de tinta catalítica por electro spray

La tinta catalítica para el método de electro spray se prepara de la misma forma como se explica en la sección 2.1.2.1 con la única diferencia que la relación de ionómero–solvente es de 1:3 en volumen.

Para el depósito de la tinta catalítica por electro spray, se prepararon los difusores de papel cortados con áreas de 1 cm², cada difusor fue colocado sobre una base metálica a 70°C; mientras que la tinta fue colocada dentro de una jeringa con aguja metálica, se impuso una diferencia de potencial (10-11 kV) entre la aguja (inyector de la tinta catalítica) y el difusor. El control del depósito de la tinta fue por medio de una máquina de control numérico, al final del depósito se secaron los electrodos por 30 minutos en un horno a 100°C al vacío para medir la diferencia de peso la cual debe de ser 3.125 mg/cm² de capa catalítica o muy aproximado.

2.2.3 Escalamiento del área geométrica de la celda

El escalamiento del área geométrica consistió en elaborar dos MEAs de dos tamaños distintos, 1 y 4 cm²; las cuales fueron realizadas con base en la metodología descrita en la sección 2.1.2 . La diferencia a esa metodología fue el material del difusor y la técnica de deposición de la tinta catalítica. Los difusores fueron de papel carbón (EC-TP1-060T) y el depósito de la tinta catalítica por el método de electrospray (ver sección 2.2.2.1).

Las celdas fueron ensambladas con las MEAs preparadas y platos difusores de grafito con un diseño de serpentín simple, sellos de silicón con espesor del 96% respecto al espesor del electrodo. La experimentación fue llevada a cabo a 60°C de temperatura de la celda, con flujos de gases (H₂ y O₂) de 50 y 200 smL/min al 100% de HR para las celdas de 1 y 4 cm², respectivamente. La caracterización electroquímica se realizó por medio de la técnica de activación, curva de polarización (I-V), PEIS, GEIS y VC; mismas que se describen en la sección 2.1.3 , empleando la estación de pruebas FTC-50 para controlar las condiciones de operación y el potencióstato-galvanostato BioLogic VSP para hacer las mediciones.

2.2.4 Comparación de dos métodos de ensamble membrana-electrodo por prensado con calentamiento

Presión, temperatura, y tiempo son los parámetros importantes para el ensamble membrana-electrodo por prensado con calentamiento. En la experimentación se utilizaron dos metodologías para elaborar las MEAs, la sugerida por EROSA (2011)[20] y por OKUR (2013)[26]. Se elaboró una MEA de 4 cm² de área geométrica para cada metodología, los difusores empleados fueron de papel carbón. En los 4 difusores (dos para cada MEA) se depositó la tinta catalítica por medio del método de electrospray (ver sección 2.2.2.1).

Para la MEA elaborada por el método de EROSA (2011)[20] se emplearon los parámetros de 1814.4 kgf (4000 lbf) para el área de 4 cm² (1000 lbf/cm²) y 120°C de temperatura por 4 minutos de prensado. Mientras que en la MEA hecha por el método de OKUR (2013)[26] se emplearon los parámetros de 66 kgf/cm² (145.5051 lbf/cm²), 97°C por 3.6 minutos, ambos métodos reportan estos tres parámetros (P,T y t) con los cuales se obtiene la mayor densidad de potencia en cada trabajo.

Las celdas fueron ensambladas con las dos MEAs preparadas y platos difusores de grafito con un diseño de serpentín simple, sellos de silicón con espesor del 96% respecto

al espesor del electrodo. La experimentación fue llevada a cabo con flujos de H₂ y O₂ de 200 smL/min al 100% de HR y temperatura de la celda de 60°C. La caracterización electroquímica se realizó bajo la técnica de activación, curva de polarización I-V, PEIS, GEIS y VC; mismas que se describen en la sección 2.1.3 , empleando la estación de pruebas FTC-50 para controlar las condiciones de operación y el potencióstato-galvanostato BioLogic VSP para hacer las mediciones.

2.2.5 Efecto de la razón de contacto eléctrico de los campos de flujo de los platos de grafito

Trabajos realizados de construcción y optimización de platos difusores de gases mencionan que los diseños de serpentín para los campos de flujo de las CCs son mejores que los de diseños en paralelo[27]. Los diseños de serpentín simple (un solo canal a lo largo de toda la trayectoria del serpentín) se recomiendan para áreas geoméricamente activa menores a los 15 cm² [28], debido a que la reducción de la razón de contacto eléctrico y ancho del canal de flujo incrementa la densidad de potencia máxima[27-29].

Con base en lo anterior, la razón de contacto eléctrico (RCE) y razón de área del canal (RAC) fueron dos parámetros que se consideraron en el diseño para la construcción de los platos difusores de gases que en esta parte se evaluaron. Se construyeron dos diseños de platos difusores de grafito de serpentín simple para áreas geoméricamente activas de 4 cm², con distintas RCE. Para la primera CC se construyó el diseño con RCE de 0.5 y para la segunda de 0.2.

Se realizó una MEA de 4 cm² con el método de electrospray para el depósito de tinta catalítica sobre la membrana, se utilizó papel carbón como difusor, para ser utilizadas y evaluadas en ambos diseños de platos difusores.

Las celdas fueron ensambladas con la MEA preparada y los platos difusores de grafito ya mencionados, sellos de silicón con espesor del 96% respecto al espesor del electrodo. Para poder comparar ambos diseños de platos se reemplazaron los difusores de papel por otros nuevos al inicio de cada caracterización. La experimentación fue llevada a cabo con flujos para H₂ y O₂ de 200 smL/min al 100% de HR y temperatura de la celda de 60°C. La caracterización electroquímica fue bajo la técnica de activación, curva de polarización, PEIS, GEIS y VC; mismas que se describen en la sección 2.1.3 , empleando

la estación de pruebas FTC-50 para controlar las condiciones de operación y el potencióstato-galvanostato BioLogic VSP para hacer las mediciones.

2.3 Construcción, ensamble y caracterización del stack

Se diseñaron y construyeron los platos difusores de grafito (dos platos finales y dos platos bipolares), se elaboraron tres MEAs para el stack y los demás componentes de acuerdo a los resultados obtenidos en las dos primeras etapas de esta metodología.

Todos los componentes de la celda fueron preparados para ser ensamblados en el siguiente orden: dos guías en el primer plato final (soporte del stack), lámina aislante (entre plato final y colector de corriente), colector de corriente, plato final de grafito, sello, MEA1, sello, plato bipolar, sello, MEA2, sello, plato bipolar, sello, MEA3, sello, plato final de grafito, colector de corriente, lámina aislante, plato final y tornillos que unen a los dos platos finales. Finalmente, se sujetó el stack con tornillos y la ayuda de un torquímetro.

2.3.1 Caracterización electroquímica

Armado todo el stack se continuó con la caracterización electroquímica de la siguiente forma:

Las MEAs se activaron electroquímicamente a una temperatura de 60°C, los flujos de ambos gases para alimentar a todo el stack (H_2 y O_2) fueron calculados como se muestra en la sección 2.3.2 ; humedad relativa en ánodo y cátodo al 100%. Una vez estabilizadas todas las temperaturas de operación y el potencial se procedió a la activación de las tres MEAs, que consistió en operar al stack (de manera simultánea a todas las celdas) a potencial de circuito abierto y a 1.2 V (0.4 V por celda teóricamente) por 40 segundos repitiéndolo entre 40 a 60 veces hasta alcanzar una estabilidad de la corriente respecto al tiempo, con el fin de limpiar los sitios activos de algunas impurezas.

Después de la activación electroquímica de los ensambles, las curvas de polarización se realizaron de manera simultánea para todas las celdas del stack, bajo 60°C de temperatura, con los mismos flujos de gases utilizados en la activación electroquímica y humedad relativa al 100%. El rango de potencial fue circuito abierto hasta 0 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, se realizaron gráficas de densidad de corriente contra potencial (I-V).

Después de realizar la curva de polarización se tuvo un tiempo de espera de 5 minutos, sin detener el flujo de gases. Posterior a este tiempo, se realizaron las PEIS de las celdas individuales y del stack de manera simultánea bajo las mismas condiciones de operación, los espectros de impedancia fueron medidos a potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencias de 40 kHz a 1 Hz con el fin de determinar las resistencias óhmicas del sistema, observadas en el intercepto del espectro con el eje real del gráfico de Nyquist.

Posteriormente a la PEIS, se realizó la GEIS para todas las celdas del stack para determinar las R_{ohm} y R_{tc} . Esta prueba fue realizada sin tiempos de espera después de la PEIS, a las mismas condiciones de operación, a una densidad de corriente de 500 mA/cm², 6% de amplitud de la corriente total e intervalo de frecuencias de 10 kHz – 500 mHz.

2.3.2 Cálculo de flujo de gases para el stack

El cálculo de las velocidades del flujo volumétrico de los gases para el stack de 3 celdas de 4 cm² de AGA fue hecho de acuerdo al siguiente procedimiento, tomado del libro de trabajo elaborado por Scribner Associates, Inc.[30]

La fracción de reactante que es consumido relativo a la cantidad total de reactante suministrado es la utilización, U , la razón estequiometría, S , es la inversa a la utilización.

$$U = \frac{1}{S} = \frac{\dot{V}_{\text{reactante consumido}}}{\dot{V}_{\text{reactante total alimentado a la celda}}} \quad (15)$$

donde \dot{V} es la velocidad de flujo volumétrico (L/min) de reactante. A la inversa, el total de la velocidad del flujo requerido puede ser determinada por una razón estequiométrica predefinida o una utilización deseada. La utilización y la razón estequiométrica provienen de la ley de Faraday.

$$\dot{N} = \frac{I}{nF} \quad (16)$$

donde:

\dot{N} = velocidad de consumo de reactante o generación de productos, (mol/s)

I = corriente, A (Coulomb/segundo)

n = mol de electrones intercambiado por mol de especies, equivalente/mol

F=constante de Faraday, 96485 Coulomb/equivalente

La tasa de consumo molar de H₂ ($n=2$ eq/mol de H₂) es:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} \quad (17)$$

Y la tasa de consumo molar de O₂ ($n=4$ eq/mol de O₂) es:

$$\dot{N}_{O_2} = \frac{1}{2} \dot{N}_{H_2} = \frac{I}{4F} \quad (18)$$

La tasa de consumo de H₂ a $I=1.5$ A es:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{I}{2F} = \frac{1.5 \text{ A}}{(2 \text{ eq/mol})(96485 \text{ C/eq})} \cdot \frac{\text{C}}{\text{A s}} = 7.77 \times 10^{-6} \text{ mol/s} = 4.66 \times 10^{-4} \text{ mol/min} \quad (19)$$

De acuerdo a la ley de gases ideales

$$PV=NRT \quad (20)$$

donde

P =presión, atm

V =volumen, L

N =moles

R =constante universal de los gases ideales, 0.08202 L atm/mol K

T = temperatura, K

La ley de los gases ideales establece que el volumen de un gas es proporcional a la temperatura (a presión constante). Tal como, para velocidades de flujo molares equivalente, la razón de las velocidades de flujo volumétrico a diferentes temperaturas es igual a la razón de las temperaturas expresadas en K.

$$\frac{\dot{V}_{T2}}{\dot{V}_{T1}} = \frac{T2}{T1} \quad (21)$$

La dependencia de temperatura (y dependencia de la presión) del volumen de un gas y su velocidad de flujo volumétrico requiere que se defina la temperatura (y la presión) para los cuales la velocidad de flujo es calculada. Por lo tanto, el volumen por mol de gas ideal a 60°C, 1 atm de presión es:

$$\frac{V}{N} = \frac{RT}{P} = \frac{(0.08202 \text{ L}\cdot\text{atm/mol}\cdot\text{K})(273.15+60 \text{ K})}{1 \text{ atm}} = 27.3250 \text{ L/mol} \quad (22)$$

La velocidad de consumo volumétrico de H₂ a 60°C, 1 atm a 1.5 A es:

$$\dot{V}_{H_2 \text{ consumido}} = (27.3250 \text{ L/mol})(4.66 \times 10^{-4} \text{ mol/min}) = 0.0127 \text{ L/min} = 12.7 \text{ mL/min} \quad (23)$$

Y la velocidad de volumen de O₂ consumido a 60°C, 1 atm a 1.5 A es:

$$\dot{V}_{O_2 \text{ consumido}} = \frac{1}{2} \dot{V}_{H_2 \text{ consumido}} = 6.36 \text{ mL/min} \quad (24)$$

Esos flujos son requeridos para llevar una velocidad de reacción de 1.5 A. Sin embargo, solo una fracción del gas que entra a la celda es realmente consumido, y lo demás pasa por la celda sin reaccionar. Por lo tanto, para el 66.66% de utilización de H₂ (estequiometría de 1.5), la velocidad de flujo requerida es:

$$\dot{V}_{H_2 \text{ total}} = S \cdot \dot{V}_{H_2 \text{ consumido}} = (1.5)(12.7 \text{ mL/min}) = 19.5 \text{ mL/min} \quad (25)$$

Y, para el 33.33% de utilización de O₂ (estequiometría de 3), la velocidad de flujo requerida es:

$$\dot{V}_{O_2 \text{ total}} = S \cdot \dot{V}_{O_2 \text{ consumido}} = (3)(6.36 \text{ mL/min}) = 19.08 \text{ mL/min} \quad (26)$$

Finalmente, para una celda de 4 cm² operando a esas utilidades a 1.5 A/cm², la velocidad de flujo total requerida de H₂ es:

$$\dot{V}_{H_2 \text{ total}} = (19.5 \text{ mL/min}) \cdot (1 \text{ A/cm}^2) \cdot (4 \text{ cm}^2) = 78 \text{ mL/min} \quad (27)$$

Y, para O₂ es:

$$\dot{V}_{O_2 \text{ total}} = (19.08 \text{ mL/min}) \cdot (1 \text{ A/cm}^2) \cdot (4 \text{ cm}^2) = 76.36 \text{ mL/min} \quad (28)$$

La velocidad de flujo total de H₂ para un stack de tres celdas es:

$$\dot{V}_{H_2 \text{ stack}} = (78 \text{ mL/min})(3) = 234 \text{ mL/min} \quad (29)$$

Y para O₂ es:

$$\dot{V}_{O_2 \text{ stack}} = (76.36 \text{ mL/min})(3) = 229 \text{ mL/min} \quad (30)$$

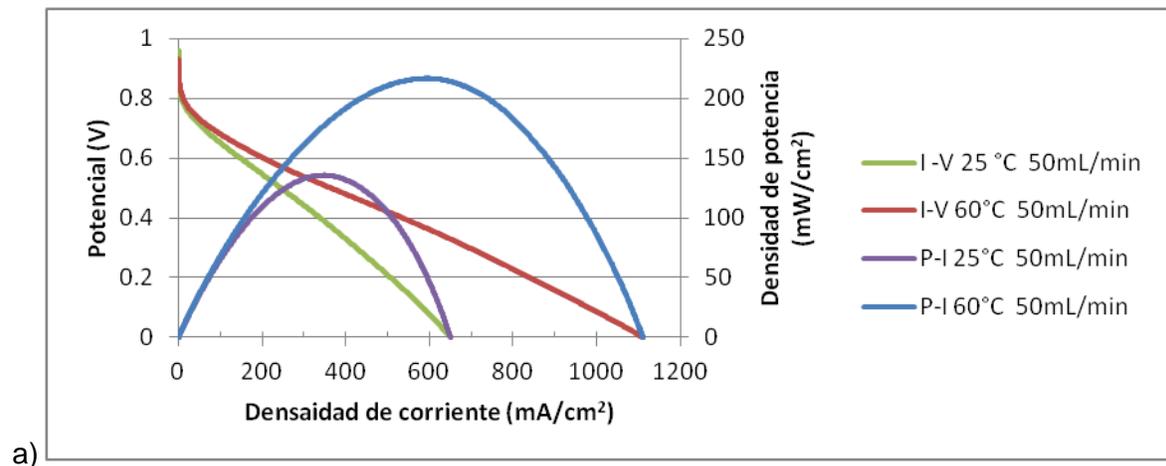
Capítulo III RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Pruebas preliminares

La primera parte de este trabajo se enfocó a la identificación de los parámetros que afectan la respuesta de la densidad de potencia máxima de la CC al ser escalada. La temperatura de operación de la celda y el flujo de gases fueron estudiados: 25 y 60°C para las temperaturas, 50 y 200 smL/min para los flujos de los gases reactantes (H_2 y O_2).

Los experimentos se llevaron a cabo bajo el diseño experimental mostrado en el diagrama de la Figura II.1 con las MEAs CICY de 1 y 4 cm^2 , ambas MEAs elaboradas por el método de deposición de tinta catalítica por goteo en difusor de tela y ensambladas con los parámetros establecidos por el método EROSA (2011)[20]. Se realizaron curvas de polarización, PEIS, y GEIS a los ensambles.

Las curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia para las dos MEAs ya mencionadas se muestran a continuación en la Figura III.1 a y b. En a) se muestra la curva I-V e I-P de la MEA-CICY-1 cm^2 en la cual se varía la temperatura para observar su comportamiento; en b) se muestra la I-V e I-P de la MEA-CICY-4 cm^2 donde se varía el flujo de los gases y la temperatura.



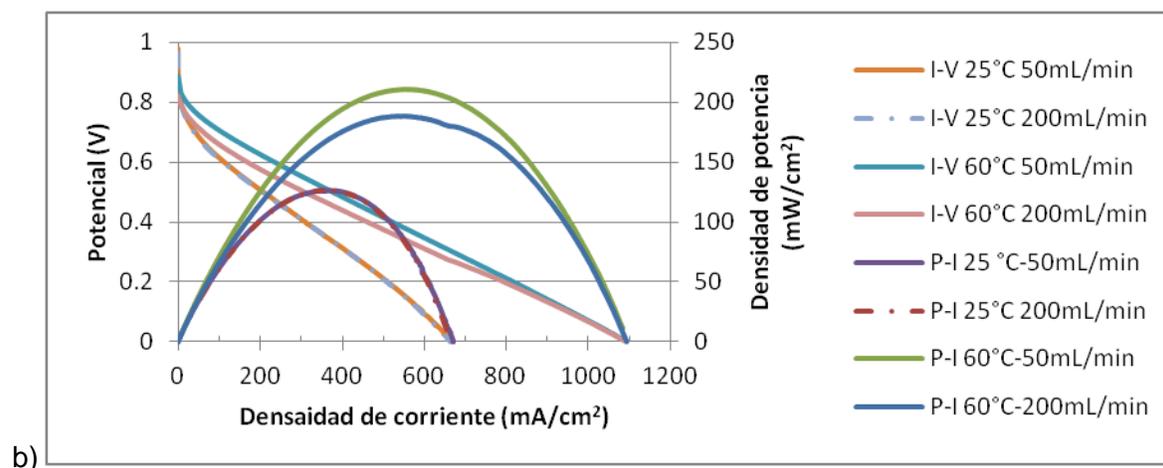


Figura III.1 curvas de polarización (I-V) y densidad de potencia de las monoceldas de; a) 1 cm², y b) 4 cm², operadas a 50 y 200 mL/min de FG (H₂/O₂) al 100% de HR, a 25 y 60°C de temperatura de la celda.

El funcionamiento de ambas celdas mostradas en la Figura III.1 a) y b) es claramente mejorada al incrementarse únicamente la temperatura de la celda. La teoría menciona que el rendimiento de la CC es incrementado al elevarse la temperatura del sistema electroquímico. La conductividad iónica del Nafion® depende directamente de la cantidad de agua contenida y la temperatura[31], asimismo, el aumento en el rendimiento puede deberse a una disminución de las pérdidas por activación (resistencia por transferencia de carga).

En relación a los flujos de los gases de la celda que se muestra en la Figura III.1 b) no se observa grandes cambios a 25°C al variar los FG, gráficamente se observan dos curvas sobrepuestas. Pero vemos que a 60°C al variar los FG el potencial cae en la zona de pérdidas óhmicas (500 mA/cm²) de la curva I-V, esto probablemente debido que un mayor flujo de gases puede afectar la hidratación de la celda, es decir, que al aumentar el flujo de gas aumente el arrastre del agua hacia el exterior de la celda provocando así una reducción en la cantidad de agua en el electrolito; pero al observar la curva de polarización a altas densidades de corriente, hay más generación de agua, la cual permite alcanzar el mismo nivel de hidratación en ambas pruebas con distintos FG.

Las pérdidas mencionadas de las celdas son cuantificadas por PEIS y GEIS como se muestra a continuación en los siguientes diagramas de Nyquist.

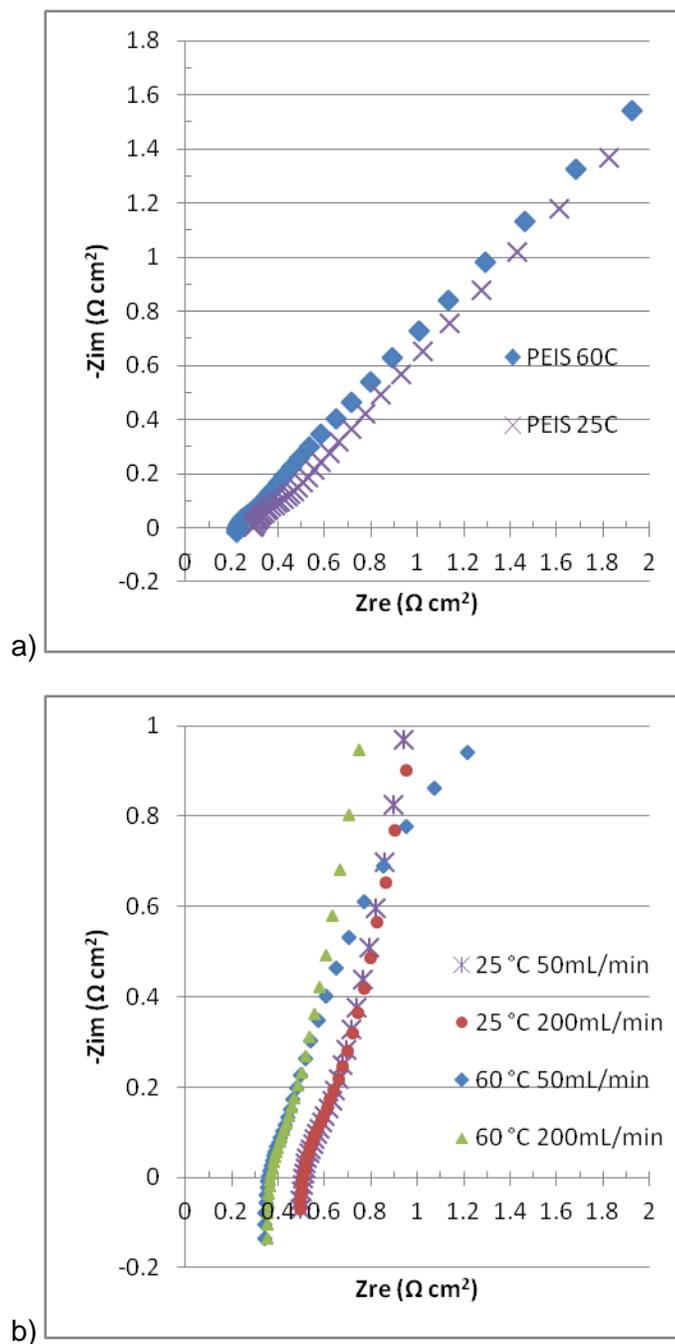


Figura III.2. diagrama de Nyquist de las PEIS a circuito abierto de las monoceldas de 1 cm², a) y 4 cm², b) operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H₂/O₂) al 100% de HR, 25 y 60°C de temperatura de la celda.

En los diagramas a) y b) de la Figura III.2 se observan las resistencias óhmicas (R_{ohm}) de la celda en el intercepto de los puntos de las impedancias con el eje real, Las resistencias óhmicas para la MEA-CICY-1cm² operada a 25°C muestra un valor de 0.29 Ω -cm², y al incrementar la temperatura de la celda, la R_{ohm} disminuye a 0.22 Ω -cm², del mismo modo sucede con la MEA-CICY-4cm².

Los resultados de las PEIS demuestran en todos los casos que al incrementar la temperatura disminuye la R_{ohm} del sistema. Generalmente en las CCs, las resistencias óhmicas se atribuyen en gran medida a la resistencia iónica de la membrana y a veces en menor medida a la resistencia eléctrica de los materiales y de contacto entre éstos[32]. Dicha reducción de resistencia óhmica de la membrana se atribuye a la disminución de las fuerzas de enlace de los grupos sulfónicos que componen a la membrana que permite disociar mejor los protones (H⁺).[33][34]. Por lo observado en las PEIS y lo antes mencionado se puede interpretar que la reducción de la R_{ohm} se debe al incremento en la conductividad iónica de la membrana al incrementar la temperatura.

La R_{ohm} a OCP de ambas MEAs a 25°C y 50 smL/min se muestran con una diferencia de 0.22 Ω -cm², de la misma forma a 60°C y 50 smL/min la diferencia es 0.13 Ω -cm² (ver más adelante la Tabla III.1). De manera ideal, al escalar las dimensiones de una celda, se espera tener valores escalados en los rendimientos, asimismo, los valores en todas sus características como las pérdidas óhmicas, es decir, que la diferencia entre los valores de R_{ohm} de ambas celdas deberían de ser muy cercanas a cero, pero para este caso no es así y es probable que esa diferencia de R_{ohm} se deba a alguna variación en la elaboración de la celda que provoque una variación en el contacto eléctrico entre los componentes, cabe destacar que el posible factor que provoca esto sea una diferencia entre la geometría del difusor de la MEA de 1 cm² y 4 cm².

Las mediciones de los difusores después de haberse realizado las pruebas demostraron que el área geométrica de los difusores aumenta después de ser prensados cuando se elaboran los ensambles membrana-electrodo. Los difusores de 1 cm² incrementan su superficie 39%, más de la inicial, y los de 4 cm², 12% más, como se muestra en las fotografías de la Figura III.3.

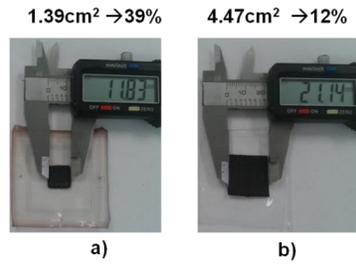
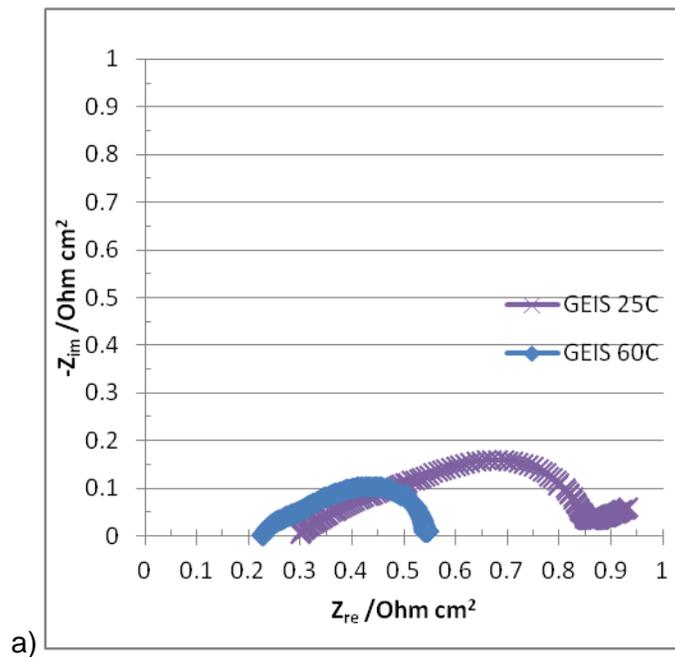


Figura III.3. medición de los difusores de tela de 1 cm², a) y 4 cm², b) después de desmontar las MEAs del hardware.

Existe una lógica en el comportamiento de ambas celdas, la R_{ohm} por centímetro cuadrado de la MEA-CICY-1cm², como ya se mencionó, es más pequeña que la MEA-CICY-4cm² debido a que en la primera tenemos una mayor expansión del difusor y la MEA de 1 cm² en realidad no es de ese tamaño, sino, 39% más. Al ser el difusor un sistema “no continuo” que representa una resistencia entre la frontera de un medio poroso (electrodo) y un medio continuo (colector de grafito), un aumento del área geométrica del difusor podía contribuir a una disminución de la resistencia por contacto eléctrico.

Las pruebas de GEIS llevadas a cabo a 500 mA/cm² fueron realizadas para cuantificar las pérdidas por transferencia de carga. A continuación se muestran los diagramas de Nyquist para estas pruebas realizadas.



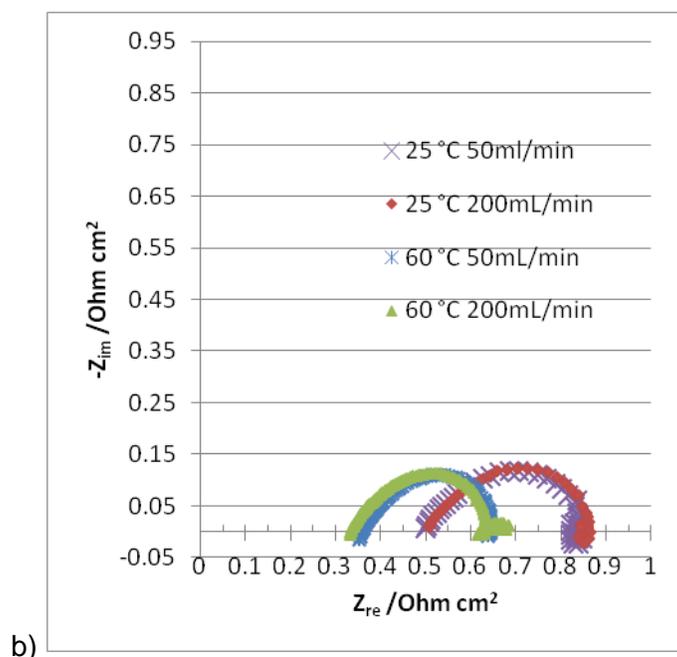


Figura III.4. diagrama de Nyquist para las GEIS a 500 mA/cm^2 de las monoceldas de 1 cm^2 , a) y 4 cm^2 , b) operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 25 y 60°C de temperatura de la celda.

En estas gráficas se puede cuantificar las resistencias óhmicas y por transferencia de carga de las celdas en operación, el primer punto del espectro que intercepta con el eje real (de izquierda a derecha) nos da el valor de la R_{ohm} de la celda a ciertas densidades de corriente y la diferencia que hay entre los puntos del semicírculo del espectro de impedancia que interceptan con el eje real muestra el valor de la resistencia por transferencia de carga R_{tc} . Cabe mencionar que la R_{ohm} en la celda variará de acuerdo a varios factores, uno de ellos el nivel de hidratación de la membrana, es por eso que la R_{ohm} calculada con GEIS a 500 mA/cm^2 se espera que no sea igual a la calculada con PEIS a OCP (0 mA/m^2).

Las pérdidas por activación están exponencialmente ligadas a la temperatura de acuerdo a la ecuación de Butler-Volmer, al aumentar en gran medida la temperatura de la CC podría disminuir casi por completo las perdidas por activación[32]; también, la estructura de la capa catalítica influye en el funcionamiento de la CC[35] debido a la porosidad que permite que aumente el rendimiento porque existe una mejor difusión de los gases a través de los sitios catalíticos[25][36].

Tabla III.1. resumen de datos obtenidos de las curvas de polarización, PEIS y GEIS de las MEAs caracterizadas en pruebas preliminares.

MEA			Datos de IV				Datos de PEIS y GEIS		
Nombre	T (°C)	Flujo (smL/min)	P _{max} (mW/cm ²)	I @ P _{max} (mA/cm ²)	P@500mA/cm ² (mW/cm ²)	E _{CA} (V)	R _{Ohm} @CA (Ωcm ²)	GEIS @500mA/cm ²	
								R _{Ohm} (Ωcm ²)	R _{ic} (Ωcm ²)
MEACICY 1 cm ²	60	50	214	605	210	0.93	0.22	0.22	0.325
	25	50	134	350	105	0.96	0.29	0.29	0.55
MEACICY 4 cm ²	60	200	189	547	188	0.82	0.36	0.33	0.29
	60	50	211	557	208	0.88	0.35	0.35	0.28
	25	200	127	365	104	0.96	0.51	0.50	0.35
	25	50	127	356	105	0.98	0.51	0.50	0.34

En los diagramas de la Figura III.4 se aprecia cómo afecta la temperatura a la resistencia por transferencia de carga, vemos en todos los casos que al incrementar la temperatura, la R_{ic} disminuye. En la MEA-CICY-1cm² disminuyó la R_{ic} 0.225 Ω-cm², la MEA-CICY-4cm² a 50 smL/min y 200 smL/min disminuyó 0.06 Ω-cm² en ambos casos de flujos de gases (ver Tabla III.1). En lo anterior se observan distintos valores entre las dos celdas, posiblemente este comportamiento sea debido a la deformación diferente que sufrieron ambos electrodos; al ser más expandido el difusor de 1 cm² es posible que recibiera más presión al momento de la elaboración de la MEA que el de 4 cm², por lo tanto, la primer MEA fue más comprimida y por ende tiene menos porosidad, se puede señalar que esta variación en la deformación del difusor no fue controlada, como ya se demostró en la Figura III.3, probablemente por un mal escalamiento de la fuerza de prensado en la elaboración del ensamble membrana-electrodo (más adelante se analiza con más detalle el método de elaboración de las MEAs). Podemos interpretar que a una mayor porosidad mejorará el transporte de cationes debido a que los gases penetran por más poros de la capa catalítica[24][25], es decir, hay más sitios catalíticos disponibles incrementando así la corriente de intercambio de las reacciones presentes. El análisis a nivel microestructural, que podría validar estas interpretaciones está fuera del alcance de este trabajo de maestría.

3.2 Variación de los materiales y técnicas para elaboración de las celdas

3.2.1 Comparación de tela y papel como difusores

Después de observar los resultados de la etapa anterior, se decidió variar los materiales de los difusores de gases para la preparación de las MEAs, buscando reducir modificaciones indeseadas del área geométrica de los difusores, y así poder realizar comparaciones más confiables. Para esto se caracterizaron dos MEAs de 1 cm^2 bajo el método de EROSA (2011)[20], una MEA con difusor de tela de carbón (A6NCV2.1 ELAT), y la otra de papel carbón (EC-TP1-060T).

Las características de los difusores de tela únicamente se conocen que tienen tratamiento de Teflón®, una capa microporosa (CMP) de carbón vulcan y su espesor medido de 0.36mm. El papel carbón (sin tratamiento de CMP) tiene un tratamiento de 30% de Teflón® y espesor de 0.19mm, estos datos son dados por el fabricante.[37]

Las MEAs obtenidas se colocaron en el hardware y se operaron ambas bajo las mismas condiciones, 60°C , 50 smL/min de flujos de gases (H_2/O_2) a 100% de HR, se utilizaron estas condiciones para continuar con la estrategia experimental de la primera etapa. La caracterización electroquímica fue por medio de una curva de polarización. Las curvas de densidades de corriente-potencial y densidades de corriente-densidad de potencia son mostradas en la Figura III.5.

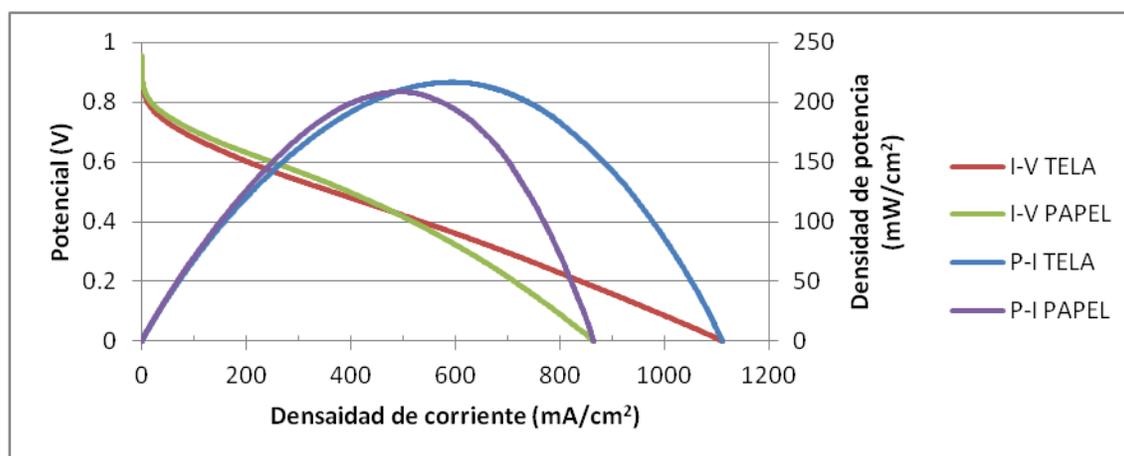


Figura III.5. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas de 1 cm^2 con difusor de tela y con papel, operadas bajo 50 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

La Figura III.5 muestra el funcionamiento de las MEAs fabricadas usando los dos tipos de difusores. En ella puede observarse también, que la MEA fabricada con difusor de tela presentó un mejor desempeño que la MEA con difusor de papel, mostrando que la densidad de potencia máxima de la MEA con tela y la MEA con papel fue de 214 y 208 mW/cm^2 , respectivamente. Así mismo, puede observarse que el funcionamiento de la MEA con papel cae más rápido que la MEA con tela, especialmente en la región de más alta densidad de corriente. Esto podría indicar un problema de difusión de los gases a través del difusor de la MEA con papel y atribuirse a que la estructura altamente desordenada, irregular y compacta del papel carbón limita gravemente el transporte de masa cuando la celda opera a altas humedades relativas; además, su superficie relativamente lisa hace que la gota de agua sea más difícil de separarse, resultando en una cubierta de agua sobre la superficie, por lo consiguiente incrementa las pérdidas por transferencia de masa[38].

El aumento del área del difusor de tela fue de 39% y la de papel de 3% al momento de la elaboración de las MEAs; de acuerdo a estos resultados para este trabajo se decidió realizar la MEA con papel carbón con el objetivo de reducir variables indeseadas en este trabajo. Cabe añadir que algunos trabajos reportan que la alta porosidad de los materiales utilizados como difusores son necesarios para mejorar el funcionamiento de la CC[39], otros reportan que difusores con bajas cantidades de Teflón® en su estructura son mejores para el aumentar el desempeño de la celda[40][41][42][43].

3.2.2 Comparación de método de deposición de tinta catalítica, goteo y electrospray

Dos diferentes métodos de depósito de tinta catalítica sobre el difusor fueron utilizados en esta etapa del trabajo, goteo y electrospray. El método de goteo fue seleccionado por ser sencillo para la aplicación en celdas muy pequeñas y electrospray por ser más controlado el depósito. Se elaboraron dos MEAs de 1 cm^2 , una para cada método, mediante los parámetros (temperatura, presión y tiempo) de prensado con calentamiento propuesto por EROSA (2011)[20] con los difusores de papel recomendados en la sección anterior.

a) Desempeño electroquímico

Las dos MEAs obtenidas se colocaron en el hardware y se operaron bajo las mismas condiciones, 60°C , 50 smL/min de flujos de gases (H_2/O_2) a 100% de HR. La caracterización electroquímica fue por medio de una curva de polarización, PEIS, GEIS y

VC. Las curvas de densidades de corriente-potencial y densidades de corriente-potencia obtenidas de la curva de polarización son mostradas en la Figura III.6.

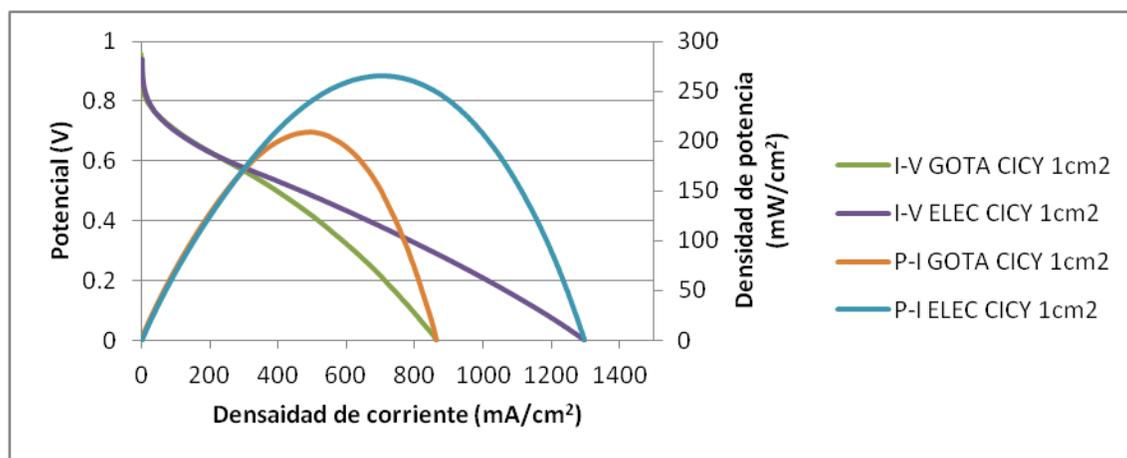


Figura III.6. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-potencia de las monoceldas de 1 cm² elaboradas por las técnicas de goteo y electro spray para el depósito de tinta catalítica, operadas bajo 50 smL/min de FG (H₂/O₂) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

Se puede observar en la Figura III.6 que la MEA elaborada con el depósito de tinta por electro spray exhibe el mejor desempeño con densidad de potencia máxima de 266 mW/cm² en comparación al valor obtenido por el método de goteo que fue de 208 mW/cm². Así mismo, se puede observar que el potencial de la MEA-GOTA cae más rápidamente de la curva de polarización en las zonas de mayores densidades de corriente (a partir de los 400 mA/cm²). Este comportamiento podría deberse a una menor difusión de los gases por más sitios de la capa catalítica, es decir una mayor resistencia por transporte de carga, la porosidad de la estructura de la capa catalítica podría ser un factor que ocasione esta variación del funcionamiento, en otras palabras, es posible que en los depósitos hechos por goteo existan aglomerados que bloquean los sitios activos catalíticos.

En relación a las posibles causas antes mencionadas, se realizaron pruebas de PEIS y GEIS, cuyos resultados son presentados a continuación en la Figura III.7.

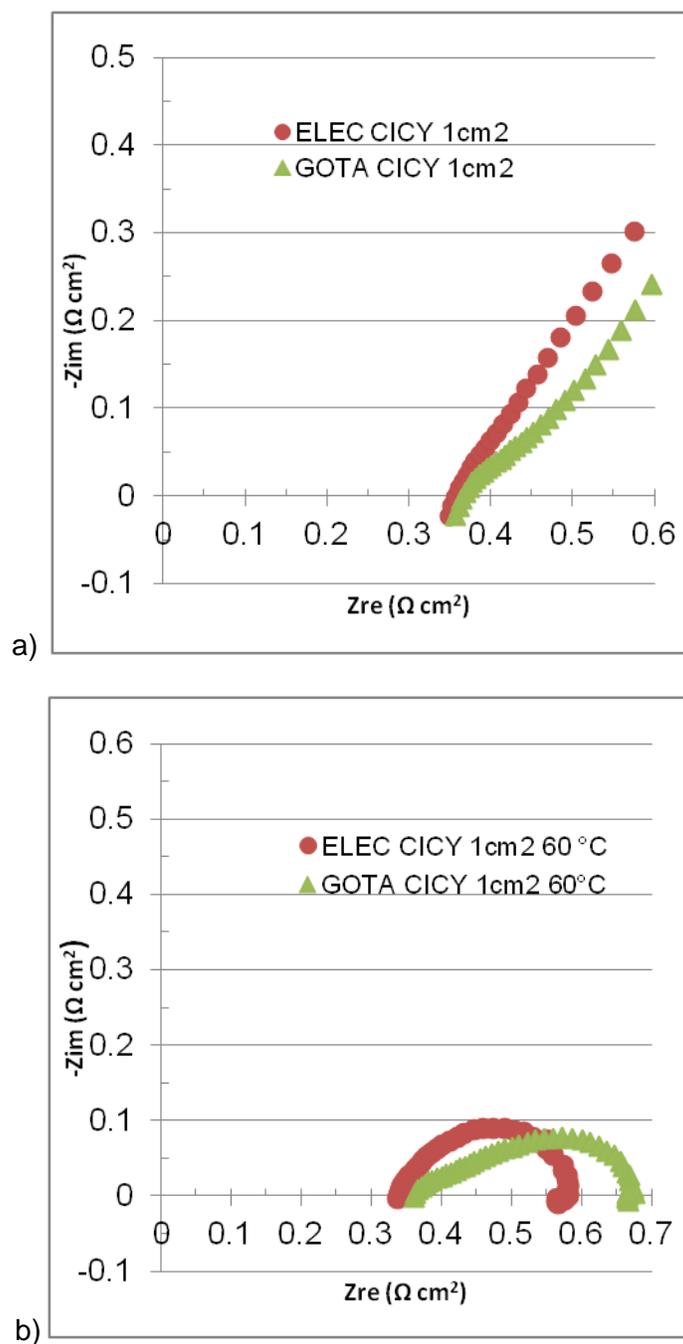


Figura III.7. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm^2 , b) de las monoceldas de 1 cm^2 , operadas bajo 50 mL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

En la Figura III.7 a) se aprecian los espectros de impedancia potenciostática, en el cual los interceptos de estos espectros con el eje real nos indican la resistencia óhmica de la

celda. En este caso, se puede observar que no existe una variación considerable entre los dos métodos de depósito, ya que presentan una resistencia óhmica de 0.33 y 0.36 $\Omega\text{-cm}^2$ para el método goteo y el método de electrospray, respectivamente. Esto quiere decir que debido a que ambas celdas operan bajo las mismas condiciones de flujo de gases, HR, temperaturas; y cuentan con el mismo material y metodología para la elaboración de las MEAs, sellos con los mismos espesores y torque de ensamblado de las celdas, entonces es por esto que no se ve afectada la resistencia iónica de la membrana y de contacto eléctrico. La diferencia entre ambas resistencias óhmicas, con base en la hipótesis que la estructura del electrodo de la MEA-ELEC es más porosa, podría deberse a este aumento de la porosidad que impacta de forma positiva a la transferencia de carga pero reduce la conducción electrónica.

En la Figura III.7 b) se puede apreciar que el arco del espectro de impedancia galvanostática de la MEA-ELEC es más pequeño que la de la MEA-GOTA. Un diámetro del semicírculo más pequeño del espectro de impedancia indica que existe una resistencia por transferencia de carga más pequeña, la R_{tc} de la MEA-ELEC es de 0.24 $\Omega\text{-cm}^2$ y de la MEA-GOTA, 0.31 $\Omega\text{-cm}^2$; la disminución de la resistencia por transferencia de carga podría indicar que se está aumentando la densidad de corriente de intercambio en las reacciones electroquímicas presentes en la CC a causa de un aumento en la porosidad en la estructura de la capa catalítica, el cual ayuda a los reactantes penetrar a más sitios activos[24][25].

Con base en lo anteriormente observado con las PEIS y GEIS, se puede interpretar que la diferencia en el desempeño de las celdas se atribuye más a la resistencia por transferencia de carga que a la resistencia óhmica, dichos datos de EIS nos dan más evidencias que la porosidad es un factor clave en la diferencia del funcionamiento.

Finalmente, se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a las dos MEAs. A continuación se presentan estos resultados.

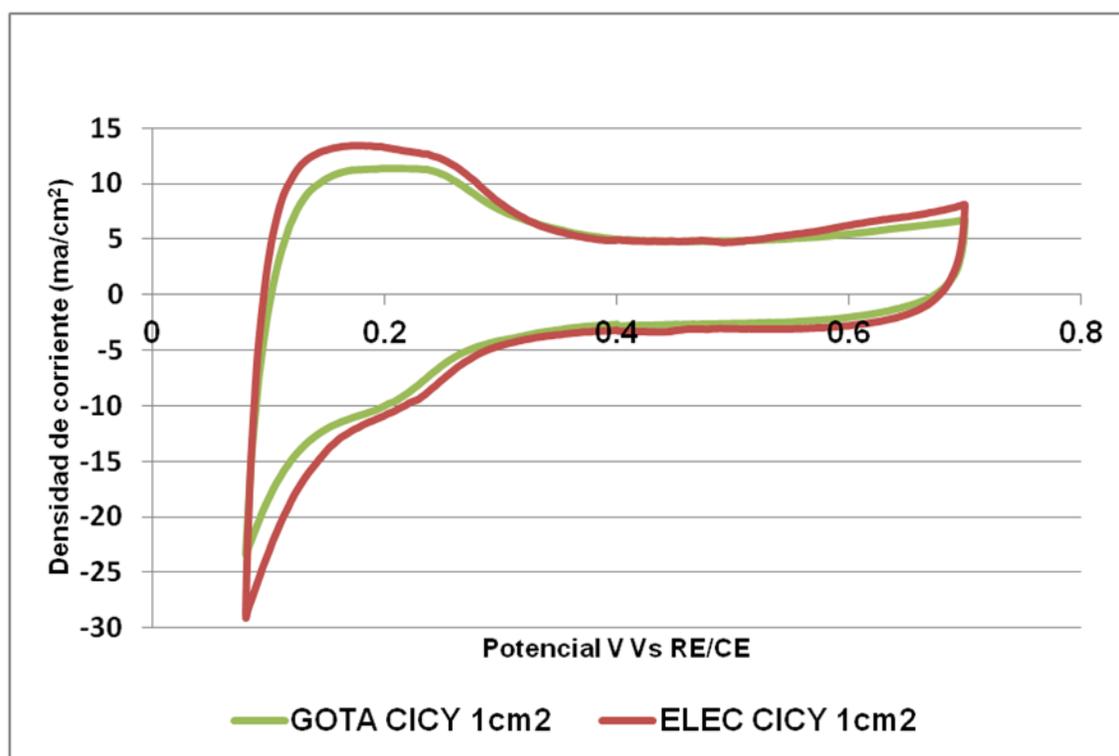


Figura III.8 voltagramas de las MEA-GOTA Y MEA-ELEC de 1 cm², pruebas realizadas bajo flujos de H₂/agua-desionizada de 50/1 mL·min⁻¹, a 60°C a 100% de HR.

Los voltagramas de la Figura III.8 muestran los picos característicos de desorción de H⁺ entre 1.5 y 2.5 V Vs ERH, en dichos voltagramas se presenta la MEA-ELEC con mayor densidad de corriente que la MEA-GOTA, en otras palabras, la densidad de carga de desorción de H⁺ obtenida en la primera fue más alta que la segunda. Esto quiere decir que el método de electro spray provoca un incremento del área electroquímicamente activa de la MEA. En la Tabla III.2 se muestran los datos obtenidos de la VC calculados por medio de la ecuación (5). El incremento en el ECSA es de alrededor del 27%, el cual podría estar influyendo fuertemente en la diferencia de densidades de corriente máxima, alrededor de 44%, observadas en las curvas de polarización de la Figura III.6.

Si la celda opera a densidades de corriente cercanas a las corrientes límite, la caída del potencial será cada vez mayor debido a que la concentración de las especies en el electrodo y la presión parcial de los reactantes disminuyen al ser consumidos dichas especies. Una forma de reducir estas pérdidas es aumentando los sitios activos en el electrodo para tener una mayor disponibilidad de los reactantes por unidad de área.

Tabla III.2. datos obtenidos de la VC de MEA-GOTA y MEA-ELEC.

MEA	ECSA (m ² /gPt)	I permeabilidad de combustible (mA/cm ²)
ELEC 1cm ²	28	0.73
GOTA 1cm ²	22	0.92

b) Estudio morfológico

En la Figura III.9 se muestra unas imágenes tomadas a las superficies de dos difusores con capa catalítica impregnada por ambos métodos, goteo y electro spray.

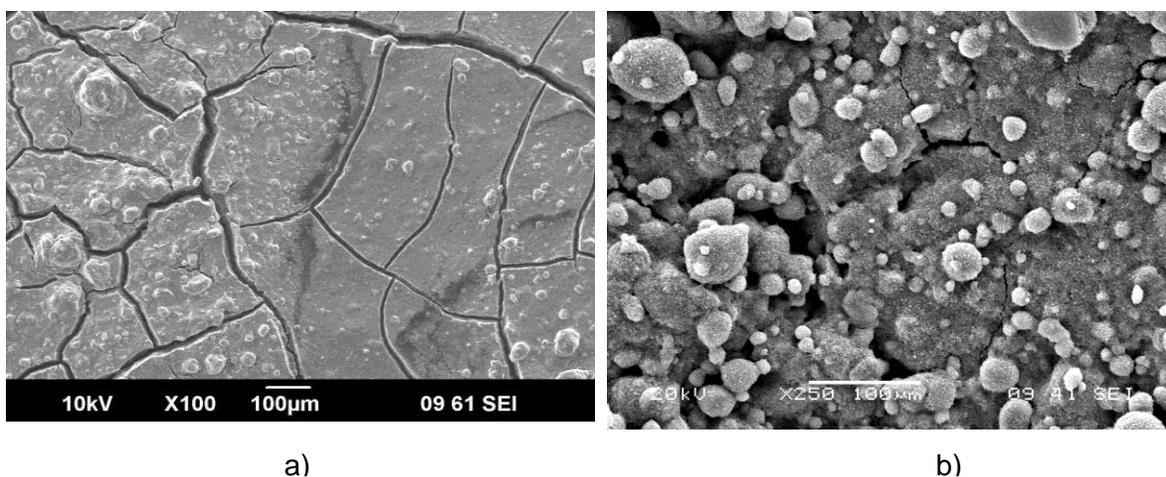


Figura III.9 microscopia electrónica de barrido (MEB) para los difusores de papel con depósito de tinta catalítica. a), método de goteo a 100 X, y b) método de electro spray a 250 X.

La MEB de la Figura III.9 muestra la morfología de la superficie de los difusores de papel a los cuales se les depositó tinta catalítica por goteo (a) y por electro spray (b). En estas imágenes se pueden observar como en la superficie por goteo se forman grietas y en la superficie se presenta un depósito más compacto y liso; mientras que la microscopia del depósito por electro spray se observa la formación de una superficie compuesta de partículas de morfología tipo esferas y poros. Con estas micrografías y los resultados

electroquímicos, es evidente que la microestructura del electrodo influye de manera significativa sobre el desempeño global de la celda.

3.2.3 Efecto del escalamiento del área geométrica de la celda

Con base en los resultados obtenidos de las modificaciones de los materiales y métodos para preparar los ensambles membrana-electrodo en las secciones anteriores, se realizó el escalamiento de las celdas de manera más adecuada para lograr las comparaciones con datos confiables entre un tamaño y otro de área geométrica (AG). Se realizaron dos MEAs de distintas AG, de 1 y 4 cm², utilizando difusores de papel, depósito de tinta por el método de electrospray, y utilizando el método de EROSA (2011)[20] para el ensamble de membrana-electrodo.

Las dos MEAs obtenidas se colocaron en el hardware y se operaron a 60°C, 50 y 200 smL/min, para 1 y 4 cm², respectivamente; los flujos de gases (H₂/O₂) a 100% de HR. La caracterización electroquímica se realizó por medio de una curva de polarización (I-V), PEIS, GEIS y VC. Las curvas de densidades de corriente-potencial y densidades de corriente-potencia obtenidas de la curva de desempeño son mostradas en la Figura III.10.

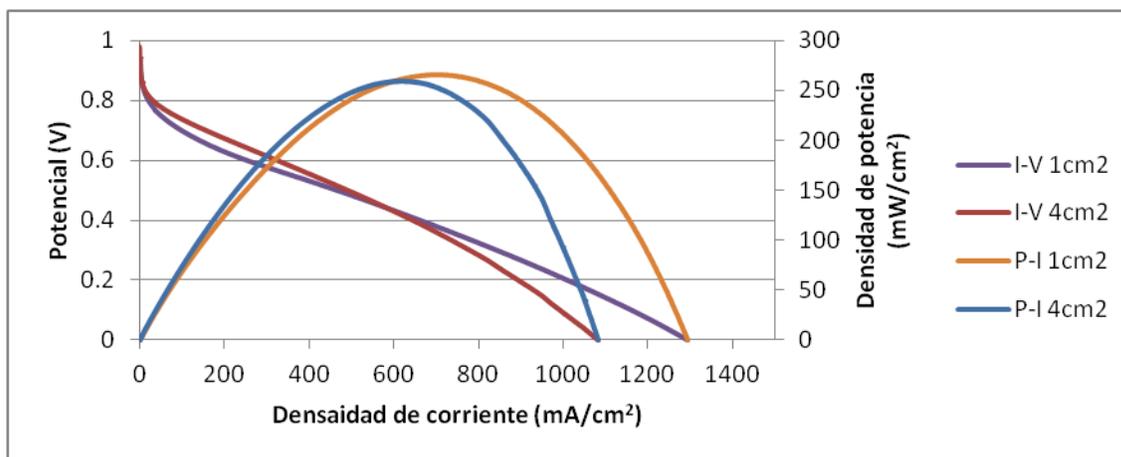


Figura III.10 curvas de densidad de corriente- potencial y densidad de corriente- densidad de potencia de las monoceldas de 1 cm² y 4 cm² operadas bajo 50 y 200 smL/min, respectivamente; FG (H₂/O₂) al 100% de HR, a 60°C de temperatura de la celda.

Las curvas de polarización presentadas en la Figura III.10 presentan comportamientos distintos, un dato que podemos tomar para comparar de forma general a las MEAs es la potencia máxima, en este caso observamos una pequeña diferencia de este dato entre

ambas MEAs, la densidad de potencia máxima de la MEA-1cm² es 266 mW/cm² y la de la MEA-4cm², 259 mW/cm², 7 mW/cm² mayor que la MEA-1cm²; otra diferencia que podemos observar es el potencial de la MEA-1cm² que cae en la zona de bajas densidades de corriente (alrededor de los 100 mA/cm²), es decir, en la zona donde predomina la pérdida por transferencia de carga, para el caso de la MEA-4cm² el potencial cae rápidamente en las zonas de altas corrientes (alrededor de los 700 mA/cm²) y las gráficas de curvas de polarización se cruzan en la zona de medianas densidades de corriente (entre los 400 y 700 mA/cm²).

La diferencia en el rendimiento a bajas densidades de corriente mencionada en el párrafo anterior podría ser atribuida a uno de los factores vistos en sección 1.7.1 donde se menciona que la pérdida por activación depende de la actividad electroquímica del catalizador, la temperatura de operación de la celda y de la estructura del electrodo. La porosidad de la capa catalítica podría haber sido el factor causante de la diferencia en el desempeño de la CC, ya que pudo haber sido mal escalado el proceso de la elaboración de la MEA; esto con el argumento que la temperatura de operación y catalizador en ambas MEAs son las mismas. Es probable que la diferencia en el rendimiento de las MEAs a altas densidades de corriente se deban al mismo factor ya mencionado. Es decir, la MEA-4cm² sea menos porosa que la MEA-1cm², por lo tanto, la polarización a esas densidades de corriente sería mayor en la primera que en la segunda debido a que una mayor porosidad podría ayudar a crear más sitios activos para que los gases puedan reaccionar en el electrodo.

Para determinar porque el funcionamiento de estas MEAs se comporta de distintas formas fue necesario hacerle pruebas de PEIS, GEIS y VC. A continuación en la Figura III.11 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas mencionadas.

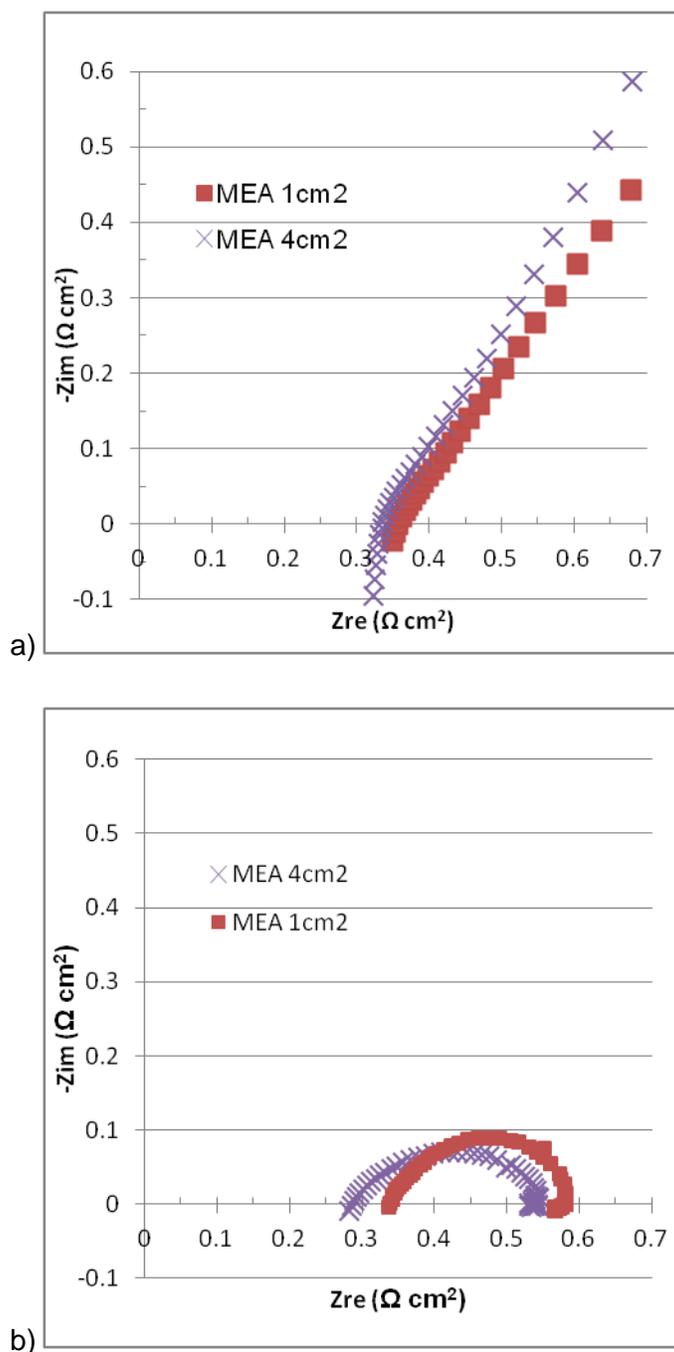


Figura III.11. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm², b) de las monoceldas de 1 y 4 cm², operadas bajo 50 y 200 smL/min de FG (H₂/O₂), respectivamente; a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

Ambas celdas tienen valores muy cercanos de resistencia óhmica a OCP de acuerdo a lo que se puede observar en la Figura III.11 a), 0.36 y 0.34 para 1 y 4 cm², respectivamente

(ver Tabla II.3). Es probable que la pequeña variación de la resistencia óhmica de la MEA-1cm² sea la causante de la caída de potencial en la zona de bajas corrientes de la curva de polarización.

Las resistencias por transferencia de carga (tomadas con el diámetro los semicírculos del espectro de GEIS) que se observan en la Figura III.11 b) se muestran muy similares, 0.24 Ω-cm² para MEA-1cm² y 0.25 Ω-cm² para MEA-4cm². Por su parte, las resistencias óhmicas (tomadas en el intercepto del espectro de GEIS a altas frecuencias con el eje real del diagrama) a esas corrientes tienen una diferencia de 0.03 Ω-cm². Por estos valores muy parecidos obtenidos en la GEIS hace que el rendimiento de ambas MEAs a esas corrientes sean muy cercanos.

Con las pruebas PEIS a OCP y GEIS a 500 mA/cm² no es posible determinar qué es lo que pasa en las zonas de altas densidades de corriente (arriba de 1000 mA/cm²), pero una VC nos podría dar más información acerca de las características del electrodo, como el ECSA. A continuación se presenta los resultados de la voltamperometría cíclica realizada a las celdas.

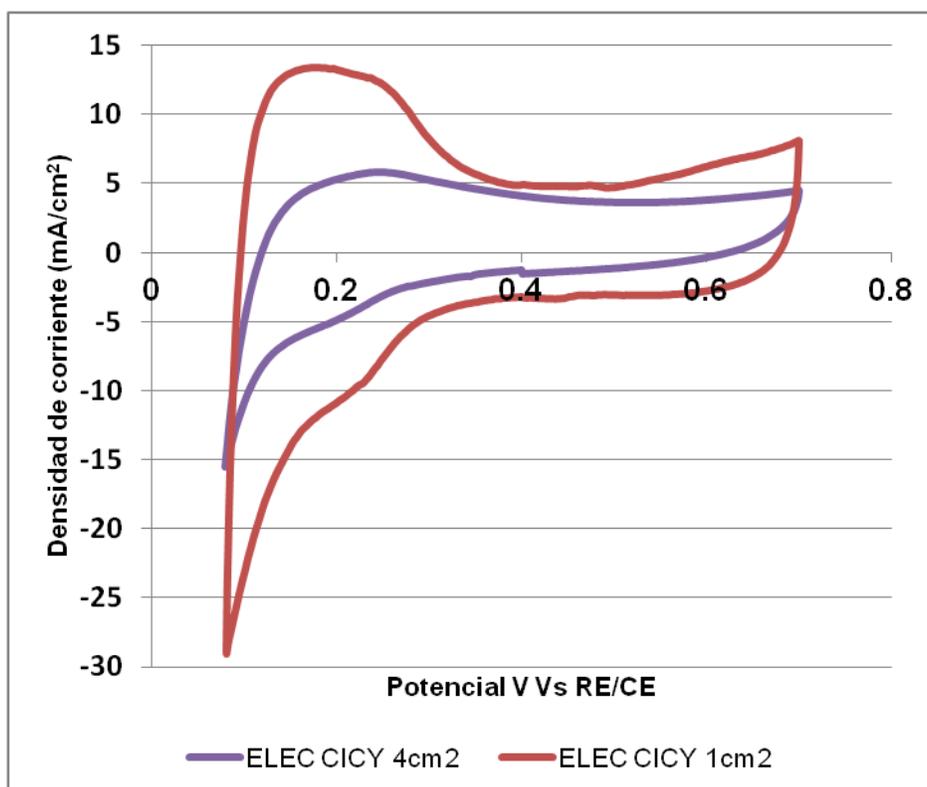


Figura III.12 voltagrama de las MEA-CICY-1cm² Y MEA-CICY-4cm², pruebas realizadas bajo flujos de H₂/agua-desionizada de 50/1 smL·min⁻¹, a 60°C a 100% de HR.

En la Figura III.12 podemos observar las densidades de corriente en los picos característicos de desorción de H⁺ a 1.5 y 2.5 V Vs ERH sobre la monocapa de platino de las MEAs de 1 y 4 cm², la densidad de corriente de la MEA de 4 cm² es menor que la de 1 cm². Las ECSAs de ambas MEAs fueron calculadas con la ecuación (5) de la sección 1.8.2 la de la MEA-4cm² fue de 7 m²/g Pt y la MEA-1cm² de 28 m²/g Pt. Esta diferencia se atribuye a otra variable presente no deseada, a la presión de prensado en la elaboración de la MEA por medio del método de EROSA (2011)[20]. Al momento del prensado para realizar el ensamble membrana-electrodo no se escala la fuerza para mantener la misma presión de prensado en ambas MEAs; esto mismo sucedió en la sección 3.1 donde se observó un aumento en diferentes proporciones del tamaño de los difusores de las MEAs de 1 y 4 cm², 39 y 12 % (Figura III.3), respectivamente. Por esto es necesario saber exactamente cuál es la fuerza requerida por centímetro cuadrado.

Tabla III.3. tabla resumen de los datos obtenidos de la curva de polarización, PEIS, GEIS y VC de las MEAs 1 y 4 cm².

MEA	Datos de IV				Datos de PEIS y GEIS			CV
Nombre	P_{max} (mW/cm ²)	IaP_{max} (mA/cm ²)	P_{500mA/cm^2} (mW/cm ²)	E_{CA} (V)	R_{Ohm} a OCP (Ωcm ²)	a 500mA/cm ²		ECSA (m ² /gPt)
						R_{Ohm} (Ωcm ²)	R_{tc} (Ωcm ²)	
MEA-1cm ²	266	714	240	0.94	0.36	0.34	0.24	28
MEA-4cm ²	259	614	250	0.98	0.34	0.37	0.25	7

En la Tabla III.3 se muestra un resumen de los datos obtenidos por la caracterización electroquímica presentada en esta sección, aquí observamos que los datos obtenidos de la curva de polarización, PEIS y GEIS no son tan diferentes como los obtenidos por la VC. El ECSA de la MEA-4cm² permite concluir que éste es un factor clave que provocó una mayor polarización en la zona de altas densidades de corriente, al operar a la celda a bajos potenciales, ésta no tuvo suficientes sitios activos (ECSA) como la MEA-1cm² para permitir mayores reacciones de combustible y oxidante; por lo tanto, a mayor ECSA, mayores reacciones de las especies.

3.2.4 Comparación de dos métodos de ensamble membrana-electrodo por prensado con calentamiento

En esta etapa, el objetivo principal fue analizar cómo afectó, en el rendimiento y características de las MEAs, la variación en los parámetros de dos métodos de elaboración de MEAs, lo que permitió seleccionar el de mejor resultado en las pruebas electroquímicas. A partir de lo obtenido del escalamiento de las MEAs en la sección anterior (sección 3.2.3), se observó que a altas densidades de corriente, los desempeños de las MEAs se comportaban de diferente manera, también el ECSA no se escalaba al incrementar el área geométrica de la MEA. Los métodos utilizados en esta etapa fueron el método OKUR (2013)[26] y EROSA (2011)[20], cabe resaltar que los parámetros de temperatura y tiempo eran relativamente cercanos en ambos métodos pero la presión de

prensado variaba considerablemente, lo que permite asumir que ésta era necesario controlarla para escalar el ECSA de las MEAs.

Para llevar a cabo esta comparación de los dos métodos, se elaboraron dos MEAs de 4 cm², una con cada método, se utilizó electrospray para aplicar la tinta catalítica al difusor de papel carbón. El método ensamble membrana-electrodo de EROSA (2011) establece los parámetros de 120°C de temperatura, 4 minutos de tiempo de prensado y 1814.4 kgf (4000 lbf) de fuerza de prensado para una MEA de 1 cm², cabe señalar que en este método la fuerza fue aplicada a dos placas delgadas de acero inoxidable de 25 cm², las cuales ejercían la fuerza a la MEA de 1 cm²; para elaborar la MEA de 4 cm² por medio del método de EROSA (2011), se escaló la fuerza de prensado a 7257.6 kgf (16000 lbf), pero con esta fuerza los difusores de papel se destruían, por esta razón sólo se utilizó 1814.4 kgf (4000 lbf) para elaborar el ensamble de 4 cm². Por su parte el método de OKUR (2013) establece 97°C de temperatura, 3.6 minutos y 66 kg/cm² (145.5051 lbf/cm²) de presión de prensado.

Para la caracterización electroquímica de las MEAs obtenidas fue utilizado el mismo hardware, los sellos de silicón fueron de un espesor de 96% respecto al espesor del electrodo. Se caracterizaron electroquímicamente por medio de curvas de polarización, PEIS, GEIS Y VC. A continuación en la Figura III.13 se muestran los resultados de las curvas de polarización y de densidad de potencia de las MEAs ensambladas con los dos diferentes métodos. Las celdas fueron operadas a 60°C, flujo de gases constante de 200 smL/min para ánodo y cátodo (H₂/O₂) y 100% de HR.

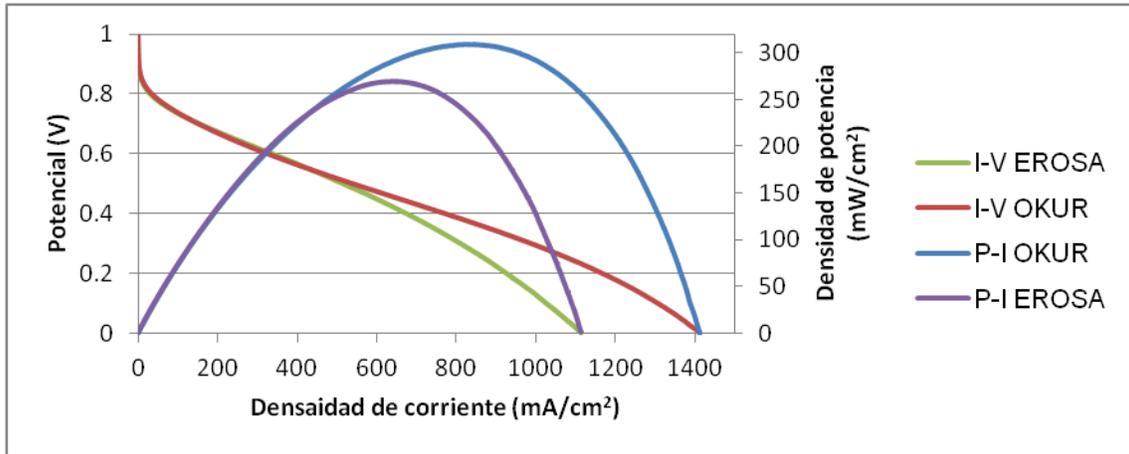


Figura III.13. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas constituidas por las MEAs MEA-OKUR y MEA-EROSA, operadas bajo 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

Como se muestra en la Figura III.13, el OCP de la MEA-OKUR es de 1.008 V y de la MEA-EROSA es de 0.98 V, un mayor OCP es un resultado de un mejor contacto entre la capa catalítica y la membrana[26]. Por otro lado, la densidad de potencia de la MEA-OKUR muestra ser mayor que la MEA-EROSA, 310 mW/cm^2 para la primera y 270 mW/cm^2 para la segunda; su densidad de corriente máxima de MEA-OKUR es de 1413 mA/cm^2 , mientras que la de MEA-EROSA es de 1113 mA/cm^2 . El valor más alto de la densidad de corriente y potencia máxima es presentado por la MEA-OKUR que puede ser resultado de una estructura más porosa de la capa catalítica que de la MEA-EROSA, sin embargo, existen otros factores que pueden estar influyendo en ese comportamiento.

El decaimiento de la densidad de potencia puede deberse a un cambio en la estructura de la MEA provocado por las altas temperaturas y presiones al momento de elaborarlas. Las altas presiones afectan a la estructura catalítica, lo que reduce la red conductora de electrones y provoca problemas de transporte de masa[26], en otras palabras, una mayor presión, tendrá como consecuencia la compactación de la estructura porosa, situación que afectará el desempeño de la celda por problemas de transporte de masa, limitando el paso de los gases reactivos a través de los sitios activos de la capa catalítica. En los siguientes diagramas de Nyquist de la Figura III.14 se muestran las espectroscopias de las impedancias realizadas a OCP y a 500 mA/cm^2 .

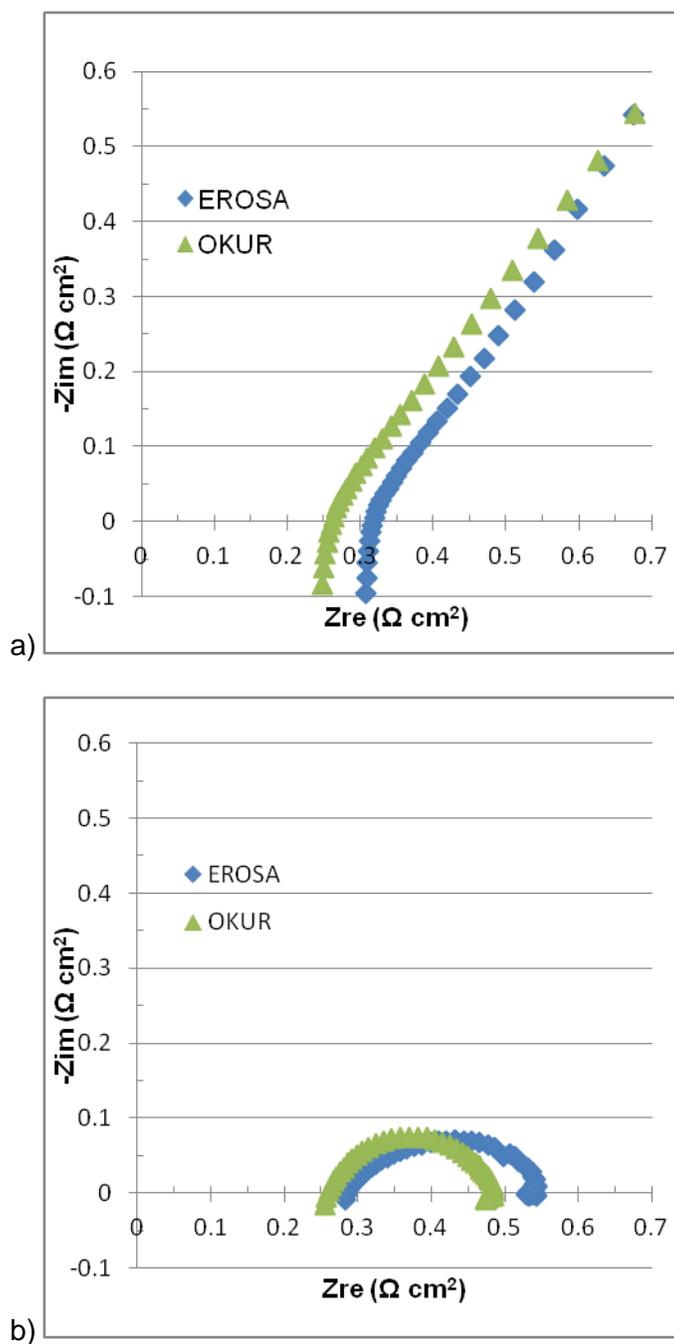


Figura III.14. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm^2 , b) de MEA-OKUR y MEA-EROSA, operadas a 200 mL/min de FG (H_2/O_2); a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

En la Figura III.14 a) se presenta la resistencia óhmica de la MEA-OKUR que es de $0.26 \Omega\text{-cm}^2$ y la de MEA-EROSA de $0.32 \Omega\text{-cm}^2$. Como se ha mencionado, la resistencia

óhmica es la suma de la resistencia iónica de la membrana, resistencia de contacto eléctrico entre interfaces (plato de grafito-estructuras porosas-membrana) y en menor medida la resistencia eléctrica de los materiales conductores (hardware y electrodos), esta última podría disminuir al disminuir el espesor de las estructuras porosas; por lo tanto, alguna de estas resistencias podría o podrían ser los factores causantes de la diferencia presentada en las PEIS.

Si consideramos que las resistencias de los materiales de conducción eléctrica se mantuvieron constantes y que las celdas fueron operadas a las mismas HR en ambas pruebas, es probable que la resistencia iónica de la membrana no sea la que ocasione dicha diferencia; sin embargo, si la MEA-EROSA sufrió una mayor compactación en su estructura debido a altas presiones, es probable que la resistencia iónica si sea la que ocasionó el aumento en la resistencia óhmica. Las altas presiones no solo afecta la estructura del electrodo sino también reduce la conductividad iónica, esto es porque la membrana cuando recibe demasiada presión, las cadenas moleculares del Nafion® se aproximarían tanto unas con otras, por lo tanto, el agua no se difundiría fácilmente dentro de la membrana de Nafion® provocando una baja conductividad iónica que podría causar un bajo desempeño de la celda, además, provoca la reducción del espesor de la membrana lo que causaría fácilmente un rompimiento en la membrana[44].

Si se trata de la resistencia por contacto eléctrico, en este caso, entre la interface electrodo-membrana, debido a que se cuidó el nivel de contacto eléctrico entre el plato de grafito-electrodo manteniendo el espesor de los sellos al 96% del espesor del electrodo; el aumento de la resistencia en la interfase mencionada podría haber sido causada por la presión de prensado en la elaboración de la MEA-EROSA, ya que no fue suficiente ésta para lograr la unión del ensamble (perdiendo sitios activos).

En resumen la resistencia óhmica de la MEA-EROSA pudo haber sido afectada por dos factores, la resistencia iónica y la de contacto eléctrico; la primera pudo haber mostrado alta resistencia óhmica (Figura III.14 a) y problemas de transporte de masa (Figura III.13) debido a que la estructura de la capa catalítica habría sido semicolapsada debido a las altas presiones en la elaboración de la MEA-EROSA; la segunda, también, pudo haber mostrado alta resistencia óhmica y problemas de transporte de masa a causa de que en

la elaboración de la MEA-EROSA no hubo suficiente presión para unir la capa catalítica con la membrana de Nafion®.

Se midieron los espesores de ambas MEAs, para la MEA-OKUR los espesores del electrodo en el centro fue de 0.185 mm, en las orillas los valores estaban entre 0.175 mm y 0.180 mm, y el de la membrana fue de 0.131 mm. Para la MEA-EROSA se observó que los espesores del electrodo en el centro fue de 0.237 mm, en las orillas oscilaban los valores entre 0.170 y 0.190 mm, y el de la membrana fue de 0.100 mm. Estas mediciones podrían indicar que la diferencia en la resistencia óhmica pudo haber sido causada por ambos factores mencionados anteriormente, causadas por el sometimiento a presiones no homogéneas de la membrana en la elaboración por el método de EROSA (2011); en los sitios de mayor presión se compactaban al electrodo y a la membrana, y en los de menor presión, ésta no era suficiente para unir a la capa catalítica y la membrana.

La Figura III.14 b) muestra las GEIS a 500 mA/cm^2 de ambas celdas. Si observamos las curvas de polarización de la Figura III.13 a densidad de corriente que se realizó las GEIS (zona de pérdidas óhmicas), no se ve una diferencia de potencial grande entre una curva y otra. La polarización en esa zona es aportada por las resistencias R_{ohm} y R_{tc} . La R_{ohm} y R_{tc} de la MEA-OKUR es de 0.26 y 0.22 $\Omega\text{-cm}^2$, respectivamente; mientras que los valores de la MEA-EROSA fueron de 0.29 y 0.24 $\Omega\text{-cm}^2$, también respectivamente.

Las resistencias óhmicas obtenidas en las GEIS se comportaron con valores muy cercanos que en las PEIS, la MEA-OKUR se mantuvo con el mismo valor de R_{ohm} en ambas pruebas, mientras la MEA-EROSA disminuyó 0.03 $\Omega\text{-cm}^2$ en la GEIS (al incrementar la densidad de corriente).

Los diámetros de los semicírculos de los espectros de la GEIS muestran que la R_{tc} de la MEA-OKUR es menor 9% que de la MEA-EROSA. Dicha diferencia se le atribuye a los dos factores mencionados anteriormente, a una menor unión entre membrana y la capa catalítica en la MEA-EROSA y a la compresión de la capa catalítica.

En la Figura III.15 se muestra el voltograma de las dos MEAs, donde se observa que los picos de densidad de corriente de desorción de H^+ a 1.5 y 2.5 V Vs ERH de la MEA-OKUR son mayores que la MEA-EROSA. Las ECSAs fueron calculadas por medio de la ecuación (5) de la sección 1.8.2 la MEA-OKUR tuvo 36 m^2/g de Pt y la MEA-EROSA, 7

m^2/g de Pt. Estos valores obtenidos en esta caracterización nos indican que la resistencia por transferencia de carga está incrementando a causa de que la corriente de intercambio en las reacciones electroquímicas es menor en la MEA con menor área electroquímicamente activa (MEA-EROSA), la cual está reduciendo el desempeño de la celda, principalmente a densidades de corriente altas donde más sitios activos se necesitan para satisfacer la demanda. Se concluye que la presión no homogénea para elaborar el ensamble de la MEA-EROSA fue la que causó estas variaciones en característica del ECSA.

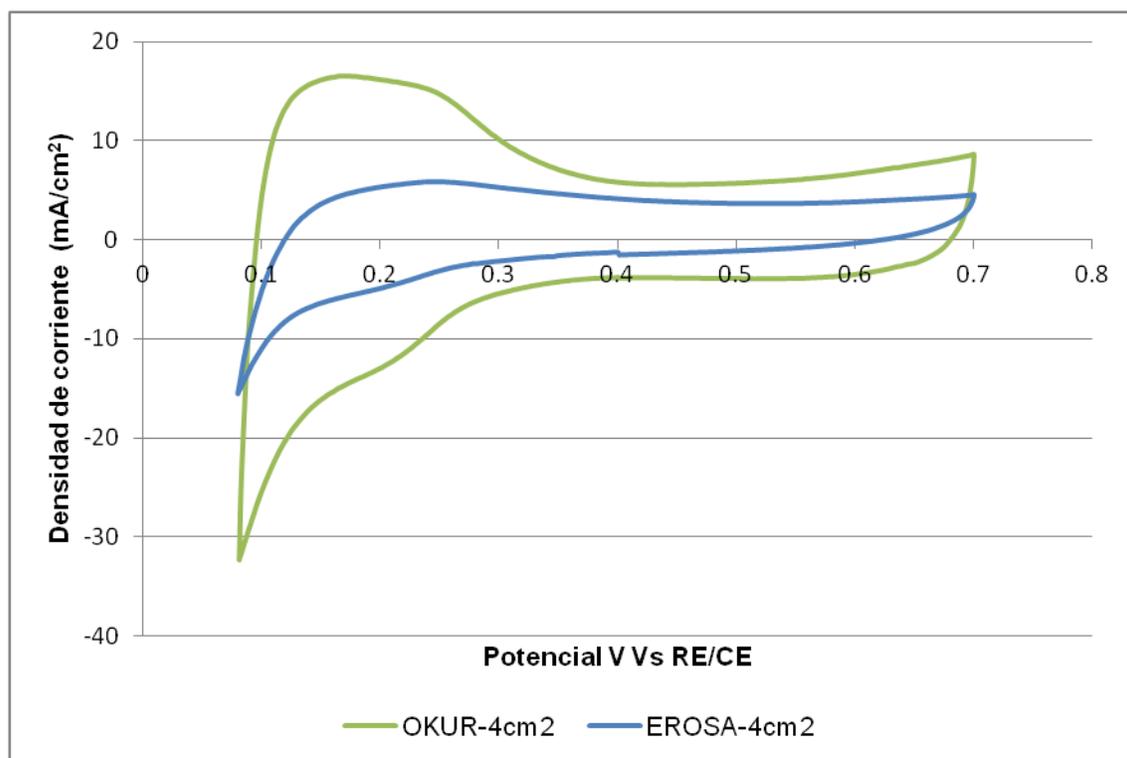


Figura III.15. voltagrama de las MEA-EROSA Y MEA-OKUR de 4 cm^2 , pruebas realizadas bajo flujos de $\text{H}_2/\text{agua-desionizada}$ de $50/1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a 60°C a 100% de HR.

3.2.5 Efecto de la razón de contacto eléctrico de los campos de flujo de los platos de grafito

Para conocer el efecto que causa la variación de las razones de área de contacto eléctrico (RCE) del campo de flujo de los platos de grafito en el funcionamiento de la celda, principalmente la resistencia por contacto eléctrico y difusión de los gases, fueron

evaluados electroquímicamente dos diseños de campos de flujos con dos distintas razones de contacto eléctrico. Las RCE para los platos fueron de 0.2 y 0.5, las profundidades de canal de ambos diseños fueron de 1 mm, el ancho de canal y de costilla fueron variables en ambos diseños de acuerdo a las limitaciones de las herramientas y materiales utilizadas para la manufactura de los platos. En la Figura III.16 se muestran las dimensiones y diseños de los campos de flujo de los platos de grafito (en el Anexo 1a y Anexo 1b se encuentran más detalles).

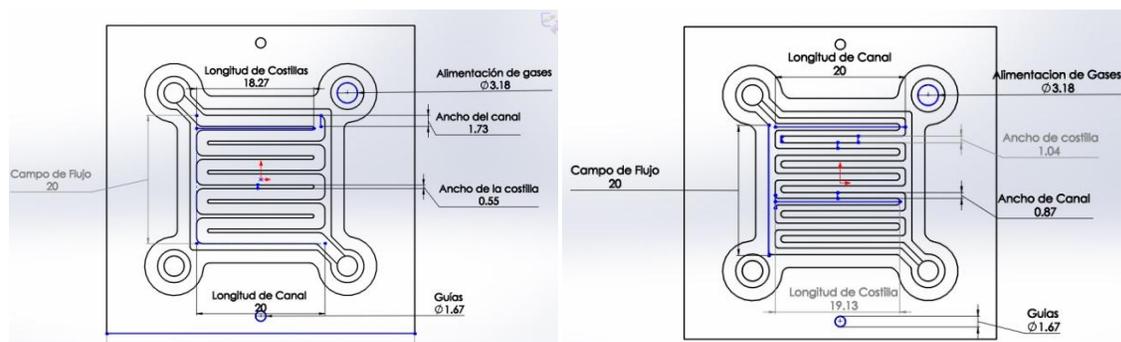


Figura III.16. diseños de campos de flujo tipo serpentin simple de platos difusores de gases; plato de la izquierda, RCE 0.2, y a la derecha, RCE 0.5.

Las monoceldas se operaron a las mismas condiciones, 60°C de temperatura de la celda, 200 smL/min de flujos de gases (H_2/O_2) a 100% de HR, Se utilizaron sellos de silicón (con 96% de espesor respecto al espesor del electrodo) y en cada prueba se cambiaron los difusores de papel por otros nuevos. La caracterización electroquímica se realizó por medio de curvas de polarización, PEIS y GEIS. A continuación se muestran los resultados de las curvas de polarización y de densidad de potencia de ambos diseños.

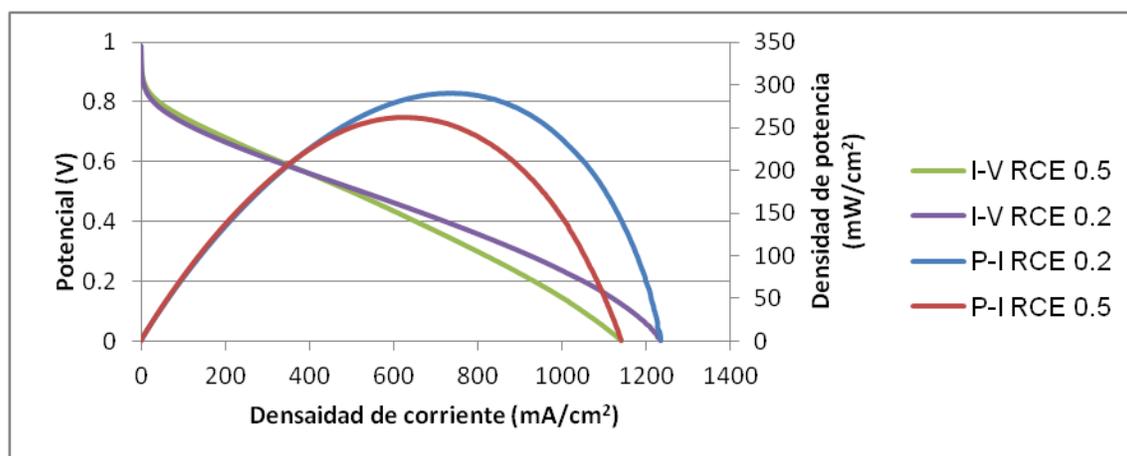


Figura III.17. curvas de densidad de corriente-potencial y densidad de corriente-densidad de potencia de las monoceldas constituidas con los dos diseños de platos difusores, RCE 0.2 y RCE 0.5, operadas bajo 200 smL/min de FG (H_2/O_2) al 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda.

En la Figura III.17 se observa que la monocelda con plato de RCE 0.2 proporciona un mejor desempeño que la RCE 0.5, particularmente a bajo potencial (zona de pérdidas por transferencia de masa). La densidad de potencia máxima de RCE0.2 aumentó un 11%, de 261 a 290 mW/cm^2 , comparado con el diseño RCE 0.5, ésta se incrementa al disminuir la razón de contacto eléctrico, dicho en otras palabras, al aumentar el área de contacto de los gases con el difusor. Una menor área de canal significa una más amplia costilla, y la difusión de gas detrás de las costillas se hace más difícil, también es posible que la retención de agua sea mayor.

En los siguientes diagramas de Nyquist se muestran las espectroscopias de impedancia a OCP y a 500 mA/cm^2 , las cuales nos dan mayor información del comportamiento de los desempeños.

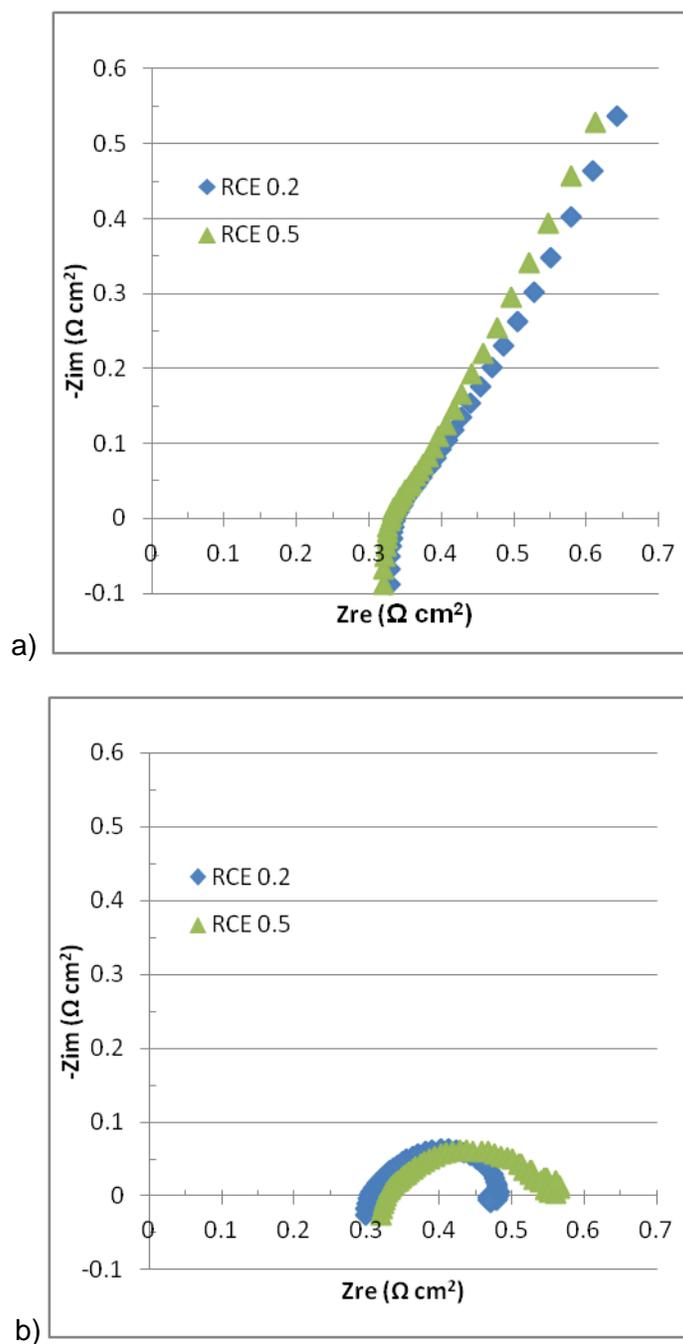


Figura III.18. diagrama de Nyquist para las PEIS a circuito abierto, a) y GEIS a 500 mA/cm², b) de las monoceldas conformados con los platos difusores RCE0.2 y RCE 0.5, operadas a 200 mL/min de FG (H₂/O₂); a 100% de HR, 60°C de temperatura de la celda

En la Figura III.18 a) podemos ver que el intercepto en el eje real de ambos espectros de impedancia cortan en casi el mismo valor, 0.338 y 0.330 Ω-cm² para RCE0.2 y RCE0.5,

respectivamente. A menor razón de contacto eléctrico se obtuvo un leve incremento en la resistencia de contacto.

Como se ha venido mencionando, los principales factores que provocan el incremento en la resistencia óhmica son la resistencia iónica y la resistencia por contacto eléctrico entre las interfaces (unión de los componentes) de la celda. Para este caso, la resistencia iónica probablemente no sea un factor que provoque un cambio considerable en la R_{ohm} , debido a que la HR es la misma en ambas celdas, y a que no hay generación de agua a OCP; es por esto, que la diferencia en las R_{ohm} presentada en las pruebas PEIS puede ser atribuida a la resistencia por contacto eléctrico en las interfaces, en particular, la interface entre el difusor de la MEA y la costilla del plato de grafito.

La resistencia óhmica por contacto eléctrico disminuye al incrementar la RCE (área costilla) cuando la presión de contacto entre la superficie del difusor de la MEA y la costilla se mantiene constante. Cuando dicha presión se varía y la RCE se mantiene constante, la resistencia por contacto eléctrico disminuye hasta cierto valor al incrementar la presión[45].

Hay dos posibles factores que influyen a la variación de la R_{ohm} de las dos MEAs caracterizadas; primero, la MEA-RCE0.5 tiene mayor área de contacto eléctrico que la MEA-RCE0.2 por lo que se esperaría tener una mayor R_{ohm} en ésta última, de acuerdo a lo mencionado inicialmente en el párrafo anterior. Segundo, el torque de ensamblado de ambas celdas fue de 15 lbf-in por tornillo, la presión en la interface del difusor y la costilla de la MEA-RCE0.2 es mayor que la MEA-RCE0.5 debido a su mayor área de contacto eléctrico de la esta última; por lo tanto, la R_{ohm} de la primera CC se espera que sea menor que la segunda. Es probable que hubiera un balance en las R_{ohm} por contacto eléctrico entre los dos factores discutidos, lo que provocó una variación pequeña entre las resistencias óhmicas de las dos celdas.

En la Figura III.18 b) vemos los espectros de impedancia galvanostática realizadas a 500 mA/cm², donde se observa que las resistencias óhmica y por transferencia de carga del plato RCE 0.2 disminuyen en comparación del plato RCE 0.5. Para RCE0.2 la R_{ohm} y R_{tc} fue de 0.30 y 0.17 Ω -cm², respectivamente; mientras que el RCE0.5 fue de 0.33 y 0.22 Ω -cm², también respectivamente.

En principio, en las GEIS se esperaría que la resistencia óhmica fuera menor para el plato RCE0.5 que el RCE0.2 de acuerdo a lo observado en la Figura III.18 a), pero contemplando por estequiometría que la producción de agua es la misma a esas densidades de corriente y la HR es del 100%, una mayor área de contacto de los gases con el difusor mejoró la difusión del agua por la membrana lo que pudo haber ayudado así a mejorar su conductividad iónica. La resistencia por transferencia de carga también se reduce al disminuir la RCE, esto a causa de una mejor difusión a mayores densidades de corriente; cuando se reduce el RCE, en el difusor, el área de contacto con los gases es mayor, lo que permite llevar más fácil a los reactantes a la capa catalítica y así mismo desechar el producto.

Una RCE más alta y mayor conductividad eléctrica de los componentes de la celda como medios de difusión, capa de difusión, capa catalítica y así sucesivamente son beneficiosos para aumentar la conducción eléctrica.[45][46]. Pero, también, debe de existir un balance entre conducción eléctrica y la difusión de gas, si se mejora en mucho la conducción eléctrica la difusión se retrasa ó viceversa, aunque hay que considerar las velocidades de los procesos de transporte, el proceso de transporte de masa es más lento que el de transporte de carga[12].

3.3 Caracterización del stack construido

Con base en los resultados anteriores, se diseñaron y construyeron los platos difusores de grafito (dos platos finales y dos platos bipolares), se elaboraron tres MEAs para el stack y los demás componentes como se muestran el Figura III.19. Los platos difusores de grafito de área geométrica (AG) de 4 cm² tuvieron el diseño de serpentín simple el cual es recomendado en el trabajo realizado por SQUADRITO-2008[28] para AG menores a 15 cm²; la razón de contacto eléctrico fue de 0.5 (RCE0.5) ya que en ésta, las costillas no eran tan delgadas y frágiles como las de la RCE0.2, y la diferencia entre los potenciales en las curvas de polarización a 500 mA/cm² no era muy grande entre RCE0.5 y RCE 0.2 (0.012 V) como se observó en la sección 3.2.5 . Las MEAs para el stack se elaboraron con Nafion® 115 hidratado como electrolito y difusor de papel carbón con tinta depositada sobre él por medio del método de electrospray, el ensamble de membrana-electrodo fue por el método de OKUR (2013) ya que resultó tener mejor desempeño que el método EROSA (2011) como se vio en la sección 3.2.4 .

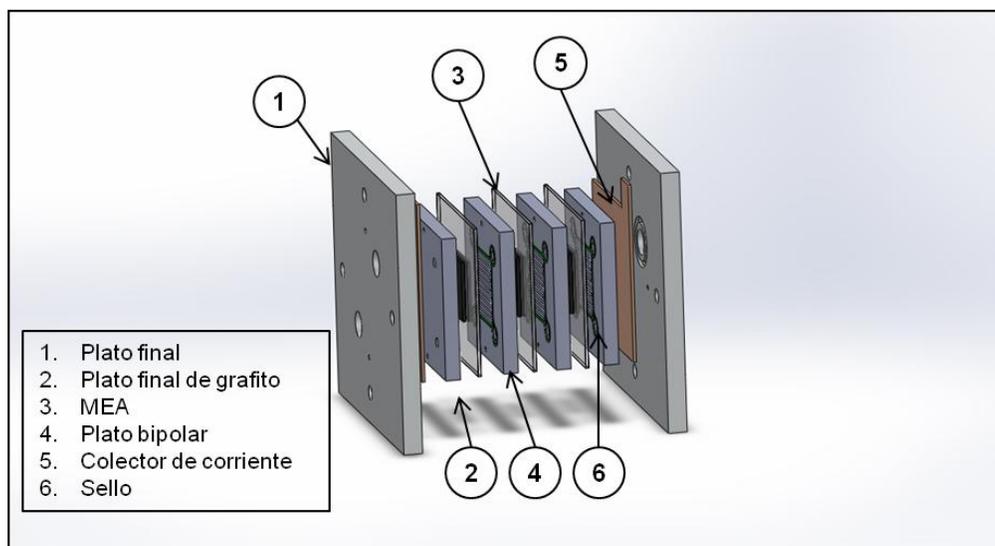


Figura III.19 diseño del stack construido de tres celdas de 4cm² de AG

Adicional a la elaboración de los platos difusores de grafito y las MEAs obtenidas, se cortaron por medio de una maquina láser los sellos de Teflón® de 0.14 mm de espesor, se perforaron los orificios de las MEAs que permiten la conducción de los gases de una celda a otra, se elaboraron los colectores de corriente que fueron de lámina de cobre pulida con acabado espejo; las placas finales maquinadas fueron de aluminio, cada placa tenía dos orificios para entrada y salida de los gases, cuatro orificios en cada placa para los tornillos que ejercen presión al stack para unir a sus componentes y dos orificios para las guías que facilitan el correcto posicionamiento de todos los componentes en el stack. Finalmente se ensambló el stack, cabe señalar que el torque de cada tronillo fue de 15 lbf-in y las MEAs debieron estar completamente hidratadas en todo momento del ensamble.

Posterior al ensamble, se conectó el stack a la estación de pruebas FCT-50 para controlar las condiciones de operación que fueron de 60°C de temperatura del stack, flujo de ambos gases de 235 smL/min (calculado para las 3 celdas de 4 cm², a 1.5 A/cm², 1 atm y estequiometría de 3 para oxígeno y 1.5 para hidrógeno) a 100% de humedad relativa. La caracterización electroquímica del stack se realizó por medio de activación electroquímica, curvas de polarización, PEIS y GEIS, cuya metodología se describe en la sección 2.3.1 . A continuación se muestran los resultados de las curvas de polarización obtenidas de manera simultánea de las tres celdas y el stack; en el eje primario vertical pertenece al potencial de las celdas y el secundario, al del stack.

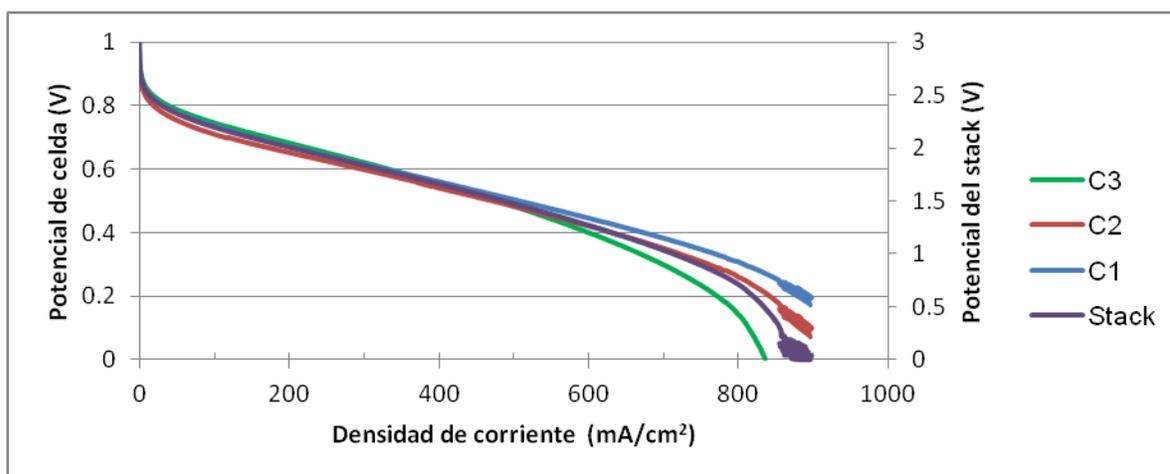


Figura III.20 curvas de polarización medidas al stack y sus tres celdas simultáneamente. Las pruebas fueron realizadas bajo O_2/H_2 a 235 smL/min y $60^\circ C$ de temperatura del stack.

Como se observa en la Figura III.20, las curvas de polarización de las tres celdas en las primeras dos zonas de pérdidas (activación y óhmica) son muy parecidas; la diferencia entre las celdas de más alto OCP y el más bajo es de 0.008 V (8 mV), mientras que a 500 mA/cm^2 la diferencia es de 0.022 V (22 mV); la celda C1 es la de mayor potencial y las celdas C2 y C3 las de menor a 500 mA/cm^2 , estos valores se pueden apreciar en la Tabla III.4. Por otro lado, en la zona de pérdidas por concentración de las curvas de las celdas unitarias se comportan muy diferentes, la diferencia entre la celda de mayor potencial a 800 mA/cm^2 y la de menor es de 0.170 V (170 mV), la celda de mayor potencial fue la C1, seguida de la C2 y C3 en el mismo orden de mayor a menor. En la Tabla III.4 se observan potenciales de las celdas y el stack en tres distintos puntos de cada curva, a OCP, 500 mA/cm^2 y 800 mA/cm^2 .

Tabla III.4 potenciales del stack y de las celdas a tres distintas densidades de corriente representativas de las zonas de pérdidas (activación, óhmica y concentración) de la curva de polarización.

Densidad de corriente	Potencial (V)			
	Stack	C1	C2	C3
0 mA/cm² (OCP)	2.999	0.996	1.000	1.004
500 mA/cm²	1.475	0.505	0.483	0.483
800 mA/cm²	0.710	0.309	0.259	0.139

Dentro del stack, se aprecia un comportamiento distinto entre los desempeños de las tres celdas a altas densidades de corriente, es decir, en la zona de pérdidas por concentración. Cabe mencionar, que las entradas de ambos gases se encontraban de un solo lado del stack, cerca de la C1; podría ser que dentro del stack exista una mala distribución de los gases que dificulte la llegada de uno o ambos gases a las demás celdas, provocando así una ausencia de combustible u oxidante a la ó a las celdas. Ligado a la mala distribución de gases, podría añadirse también, una mala eliminación de agua producida por las reacciones en las celdas a las que no les llegan los gases; dicha razón afectaría a los poros de la superficie de los electrodos, obstruyéndoles el paso de los gases a través de la capa catalítica. Otra razón a la que se le puede atribuir dicha diferencia, es a la falta de estandarización de la manufactura y ensamblado de los componentes de la celda, empezando desde la MEA, platos difusores de grafito, sellos, etc.; cabe destacar que al elaborar las MEAs, en donde al prensarlas con calor se deshidrataban y después de retirarlas se hidrataban con la humedad del ambiente, esta variación provocaba una deformación en el electrolito.

Después de completar las pruebas de curvas de polarización, fueron llevadas a cabo las pruebas PEIS a OCP para determinar la resistencia óhmica que aportaba cada una de las celdas dentro del stack; dicha prueba se realizó a 60°C de temperatura del stack y 235 smL/min de flujo para ambos gases a 100% HR. A continuación, en la Figura III.21 se presentan los resultados de ésta prueba.

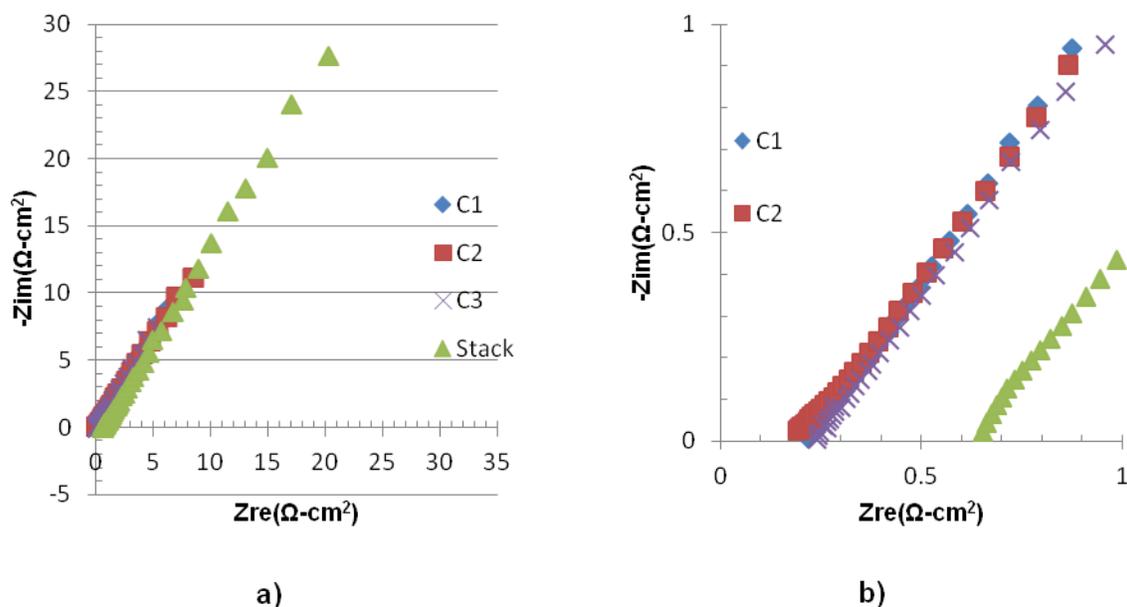


Figura III.21 diagrama de Nyquist para PEIS del stack y sus celdas obtenido simultáneamente, FG de 235 smL/min de O₂/H₂ a 100% HR, 60°C de temperatura del stack; espectro completo, a), y acercamiento en las altas frecuencias, b).

Los espectros de la PEIS a circuito abierto muestran tener un valor muy similar de resistencia óhmica en las tres celdas; adicionalmente, se muestra la resistencia óhmica total del stack, que es la suma de lo que aporta individualmente una celda. Las resistencias óhmicas obtenidas en el intercepto del espectro y el eje real para las celdas C1, C2 y C3 fueron: 0.218, 0.190 y 0.241 Ω-cm², respectivamente. La diferencia de R_{ohm} entre la celda de mayor R_{ohm} y menor es de 0.050 Ω-cm². Estas diferencias pudieran corresponder a que las celdas de los extremos del stack tienen más interfaces por contacto eléctrico que la celda del centro; por ejemplo la C1, que está en un extremo, tiene tres interfaces (colector de corriente-plato de grafito-electrodo-plato de grafito) y la del centro tiene dos (plato de grafito-electrodo-plato de grafito).

En comparación de los resultados obtenidos de las monoceldas en las etapas anteriores, los valores de resistencia óhmica a OCP obtenidos de las tres celdas del stack se encuentran dentro del mismo rango de valores.

A continuación, en la Figura III.22 se muestran los espectros de las pruebas GEIS del stack y sus celdas obtenidos de forma simultánea. La prueba se llevó a cabo a 500 mA/cm^2 , bajo flujos de H_2/O_2 de 235 smL/min a 100% de HR y 60°C de temperatura de la celda.

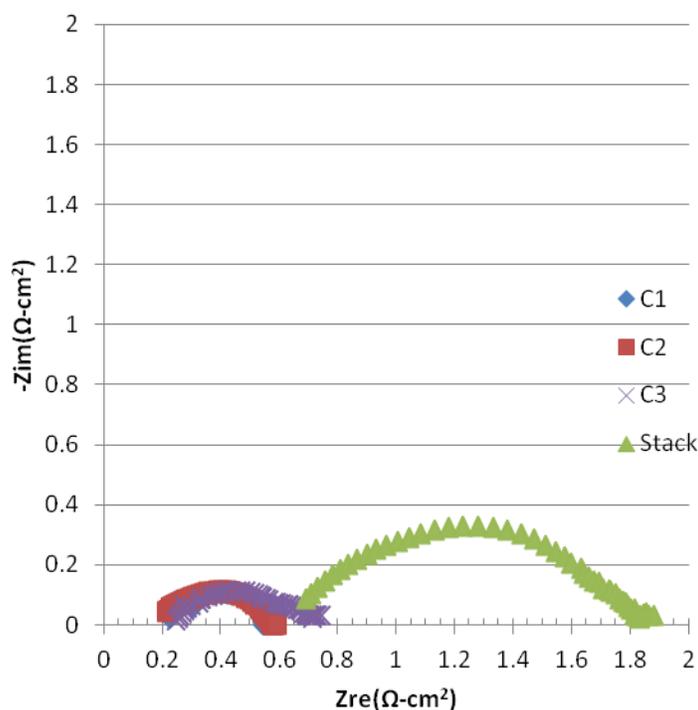


Figura III.22 diagrama de Nyquist para GEIS del stack y sus celdas obtenido simultáneamente, FG de 235 smL/min de O_2/H_2 a 100% de HR, 60°C de temperatura del stack.

Las R_{tc} de las celdas fueron tomadas del diámetro de los semicírculos formados por los espectros que se observan en la Figura III.22 cuyos valores fueron para C1, C2 y C3 de 0.323 , 0.361 y $0.465 \text{ } \Omega\text{-cm}^2$, respectivamente. La celda C1 tiene el potencial más alto en la curva de polarización a 500 mA/cm^2 (Figura III.20) y la R_{tc} más baja; C2 y C3 tienen el mismo potencial a esas mismas densidades de corriente, pero las R_{tc} de ambas no son del mismo valor, la de C3 es más grande que la de C2 y tienen una diferencia de $0.104 \text{ } \Omega\text{-cm}^2$. El decaimiento del potencial en la curva de polarización de acuerdo a la diferencia mencionada de R_{tc} , a esas corrientes sería de 0.052 V , pero como vimos en la prueba presentada en la Figura III.20 no existe dicho decaimiento (los potenciales son iguales a 500 mA/cm^2); esto tal vez se deba a que en la prueba de curva de polarización se operó a

la celda C3 y C2 en ausencia de combustible causado por la mala distribución de gases dentro del stack, lo que minutos más tarde ocasionó en la prueba de GEIS un incremento en las R_{ic} por el deterioro de la capa catalítica; una solución al problema mencionado puede ser trabajar al stack con gases presurizados para forzar a estos pasar por todas las celdas.

CONCLUSIONES

Se ha logrado escalar las potencias máximas de las celdas de combustible con una diferencia del 2.6% de la potencia máxima entre una celda unitaria ($266\text{mW}/\text{cm}^2$) y una de 4cm^2 ($259\text{mW}/\text{cm}^2$), con base en las modificaciones hechas en el uso de materiales y técnica más homogénea de depósito de la tinta catalítica.

La técnica de electrospray permitió realizar depósitos de la capa catalítica sobre el difusor de manera más homogénea y escalable en comparación de la técnica de goteo. Además, se logró aumentar la densidad de potencia máxima únicamente variando la técnica de depósito de 208 a $270\text{ mW}/\text{cm}^2$.

El área electroquímicamente activa se escaló por medio del escalamiento de la fuerza de prensado en el método de elaboración de los ensambles membrana-electrodo. Así mismo, el método optimizado de OKUR (2013) para la elaboración de las MEAs permitió mejorar los rendimientos de estos.

Los flujos de los gases para la alimentación de la celda tuvieron que ser escalados para tener un correcto funcionamiento y evitar la degradación de la MEA.

Disminuir la razón de contacto eléctrico de los canales de flujo de los platos de grafito permitió incrementar la potencia máxima un 11%.

La potencia máxima del stack fue de $762\text{ mW}/\text{cm}^2$, y la de cada una de sus celdas fue de 270 , 254 y $243\text{ mW}/\text{cm}^2$. Los potenciales en las curvas de polarización de las tres celdas del stack a $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ fueron de 0.505 , 0.483 , 0.483 V . Una diferencia de potencial entre la celda más alta y más baja de 22 mV .

Las celdas del stack tuvieron un comportamiento muy similar entre ellas gracias a la selección de materiales y métodos adecuados para la elaboración homogénea de los componentes de la celda.

Las técnicas de caracterización electroquímica como curvas de polarización, PEIS, GEIS y VC, fueron una herramienta clave para detectar puntos específicos en los que se tenían que realizar ajustes para lograr los objetivos de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edi. John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [2] H. Tang, S. Wang, S. P. Jiang, and M. Pan, *A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells*, vol. 170, no. 1. 2007, pp. 140–144.
- [3] I. EG&G Technical Services, *Fuel cell handbook*, Seventh Ed. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P.O. Box 880 Morgantown, West Virginia 26507-0880, 2004.
- [4] S. J. Peighamardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010, pp. 9349–9384.
- [5] K. Jiao and X. Li, “Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, no. 3, pp. 221–291, Jun. 2011.
- [6] N. Zamel and X. Li, “Effective transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells – With a focus on the gas diffusion layer,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 39, no. 1, pp. 111–146, Feb. 2013.
- [7] S. S. Dhrab, K. Sopian, M. a. Alghoul, and M. Y. Sulaiman, “Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 6–7, pp. 1663–1668, Aug. 2009.
- [8] R. a. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, and V. Ett, “Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3632–3647, Apr. 2010.
- [9] M. Bipolar and P. Materials, “Bipolar Plates,” pp. 810–816, 2009.
- [10] C. Spiegel, *Designing and building fuel cells*. U.S.A.: McGraw Hill, 2007, p. 434 p.
- [11] J. Wu, X. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin, and J. Zhang, “Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1735–1746, Mar. 2008.
- [12] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Springerr, 2010.
- [13] H. R. K. K. R. Cooper , Vijay Ramani, James M. Fenton, *Experimental Methods and Data Analyses for polymer electrolyte Fuel cell*. Scribner Associates, Inc., 2005, p. 149.

- [14] J. Wu, X. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin, and J. Zhang, "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 6, pp. 1735–1746, Mar. 2008.
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2001, p. 833.
- [16] K. Cooper, "IN SITU PEM FUEL CELL ELECTROCHEMICAL SURFACE AREA AND CATALYST UTILIZATION MEASUREMENT," *Scribner Associates Incorporated*, pp. 1–3, 2009.
- [17] X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun, and J. Zhang, "AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4365–4380, Dec. 2007.
- [18] S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, "Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review," *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 281–293, Oct. 2013.
- [19] V. Sense and M. Cell, "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost- Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics," pp. 1–5.
- [20] E. Renovable, "Centro de Investigación Científica de Yucatán , A . C . ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE FABRICACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA- TIPO PEM Tesis que presenta JUANA ARELY EROSA SOLIS En opción al título de MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE," 2011.
- [21] J. A. Erosa, "ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO DE FABRICACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA- ELECTRODOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM," Centro de Investigación Científica de Yucatán, CICY, 2011.
- [22] a. M. Chaparro, B. Gallardo, M. a. Folgado, a. J. Martín, and L. Daza, "PEMFC electrode preparation by electrospray: Optimization of catalyst load and ionomer content," *Catalysis Today*, vol. 143, no. 3–4, pp. 237–241, May 2009.
- [23] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "Electrospray deposition of catalyst layers with ultra-low Pt loadings for PEM fuel cells cathodes," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2443–2449, May 2010.
- [24] S. Martin, P. L. Garcia-Ybarra, and J. L. Castillo, "High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 19, pp. 10446–10451, Oct. 2010.
- [25] R. Benítez, J. Soler, and L. Daza, "Novel method for preparation of PEMFC electrodes by the electrospray technique," *Journal of Power Sources*, vol. 151, pp. 108–113, Oct. 2005.

- [26] O. Okur, Ç. İyigün Karadağ, F. G. Boyacı San, E. Okumuş, and G. Behmenyar, "Optimization of parameters for hot-pressing manufacture of membrane electrode assembly for PEM (polymer electrolyte membrane fuel cells) fuel cell," *Energy*, vol. 57, pp. 574–580, Aug. 2013.
- [27] A. Iranzo, M. Muñoz, E. López, J. Pino, and F. Rosa, "Experimental fuel cell performance analysis under different operating conditions and bipolar plate designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 20, pp. 11437–11447, Oct. 2010.
- [28] G. Squadrito, O. Barbera, G. Giacoppo, F. Urbani, and E. Passalacqua, "Polymer electrolyte fuel cell stack research and development," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 7, pp. 1941–1946, Apr. 2008.
- [29] X. Li and I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 4, pp. 359–371, Mar. 2005.
- [30] H. R. K. K. R. Cooper, Vijay Ramani, James M. Fenton, *Experimental methods and data analyses for polymer electrolyte fuel cells*, Edition 1. Scribner Associates, Inc., 2006, p. 149.
- [31] H. Liu, P. Li, and K. Wang, "Optimization of PEM fuel cell flow channel dimensions—Mathematic modeling analysis and experimental verification," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 23, pp. 9835–9846, Aug. 2013.
- [32] M. Tohidi, S. H. Mansouri, and H. Amiri, "Effect of primary parameters on the performance of PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9338–9348, Sep. 2010.
- [33] G. J. Elfring and H. Struchtrup, "Thermodynamic considerations on the stability of water in Nafion," *Journal of Membrane Science*, vol. 297, no. 1–2, pp. 190–198, Jul. 2007.
- [34] G. Li and P. G. Pickup, "Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 11, p. C745, 2003.
- [35] H. Kim and B. N. Popov, "Development of Novel Method for Preparation of PEMFC Electrodes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 4, p. A71, 2004.
- [36] T.-H. Huang, H.-L. Shen, T.-C. Jao, F.-B. Weng, and A. Su, "Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13872–13879, Sep. 2012.

- [37] A. Pfrang, D. Veyret, F. Sieker, and G. Tsotridis, "X-ray computed tomography of gas diffusion layers of PEM fuel cells: Calculation of thermal conductivity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 8, pp. 3751–3757, Apr. 2010.
- [38] Y. Wang, C. Wang, and K. S. Chen, "Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells," vol. 52, pp. 3965–3975, 2007.
- [39] B. Millington, S. Du, and B. G. Pollet, "The effect of materials on proton exchange membrane fuel cell electrode performance," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 21, pp. 9013–9017, Nov. 2011.
- [40] K. Wikander, H. Ekström, A. E. C. Palmqvist, and G. Lindbergh, "On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance," *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6848–6855, Aug. 2007.
- [41] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua, C. R. Casaccia, V. Anguillarese, and S. M. Galeria, "Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells," vol. 43, no. 24, pp. 3675–3680, 1998.
- [42] E. Antolini, R. R. Passos, and E. A. Ticianelli, "Effects of the cathode gas diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cells," pp. 383–388, 2002.
- [43] J. Lobato, P. Cañizares, M. a. Rodrigo, C. Ruiz-López, and J. J. Linares, "Influence of the Teflon loading in the gas diffusion layer of PBI-based PEM fuel cells," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, no. 6, pp. 793–802, Feb. 2008.
- [44] J. Shim, H. Y. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, "Characteristics of the Nafion ionomer-impregnated composite membrane for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 109, no. 2, pp. 412–417, Jul. 2002.
- [45] Y. Yoon, W. Lee, G. Park, T. Yang, and C. Kim, "Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1363–1366, Sep. 2005.
- [46] J. Owejan, T. Trabold, D. Jacobson, M. Arif, and S. Kandlikar, "Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4489–4502, Dec. 2007.

ANEXOS

Anexo 1a

