

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Escuela de Ingeniería Electrónica



Caracterización eléctrica de celdas de hidrógeno

Informe de proyecto de graduación para optar por el título de Ingeniera en
Electrónica con el grado académico de licenciatura

Andrea Vargas Rodríguez

Cartago, mayo 2012

Declaratoria de autenticidad

Declaro que el contenido del presente documento ha sido realizado en su totalidad por mi persona, a partir de aportes personales y donde se han empleado las referencias bibliográficas necesarias en aquellos casos en los que se utilizó información generada por terceras personas.

Por lo anterior, asumo completa responsabilidad por la información presentada como parte de este documento.



Andrea Vargas Rodríguez

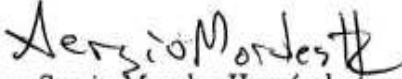
Cédula: 113500903

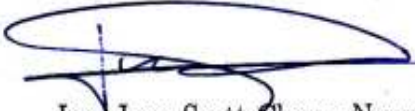
Cartago, 30 de abril de 2012

Instituto Tecnológico de Costa Rica
Escuela de Ingeniería Electrónica
Proyecto de graduación
Tribunal Evaluador

Proyecto de Graduación defendido ante el presente Tribunal Evaluador como requisito para optar por el título de Ingeniero en Electrónica con el grado académico de Licenciatura, del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Miembros del Tribunal


Ing. Sergio Morales Hernández.
Profesor lector


Ing. Juan Scott Chaves Noguera.
Profesor lector.


Ing. Carlos Meza Benavides.
Profesor asesor.

Los miembros de este Tribunal dan fe de que el presente trabajo de graduación ha sido aprobado y cumple con las normas establecidas por la Escuela de Ingeniería Electrónica.

Cartago, 30 de abril de 2012.

Resumen

El presente proyecto tiene como objetivo la caracterización de la celda de hidrógeno tipo *PEM* (*Proton Exchange Membrane*, por sus siglas en inglés). Basado en el análisis del comportamiento real de la celda de combustible, se obtuvo el modelo utilizando componentes o elementos eléctricos, como por ejemplo capacitores, resistencias y fuentes de tensión, de los que se conoce su comportamiento y descripción matemática del mismo.

En el desarrollo del texto, se presentan y explican los fenómenos químicos que ocurren en el interior de la celda de hidrógeno, con el objetivo de plantear dichos fenómenos de forma que fueron descritos a nivel eléctrico. Se partió de un modelo general y se aplicaron las simplificaciones necesarias para obtener un modelo simple pero que describiera de forma apropiada el funcionamiento de una celda de combustible real.

Además, las simulaciones presentadas en este documento, demostraron que el comportamiento modelado por la expresión matemática obtenida en este documento, se acerca al comportamiento de un dispositivo real.

Palabras clave: Celda de hidrógeno, electrodo, catalizador, membrana de intercambio protónico, sobrepotencial, corriente, coeficiente de transferencia de carga, resistencia de la membrana, modelo, comportamiento de estado estacionario, comportamiento dinámico, capacitor.

Abstract

The main objective of this project is to built a PEM fuel cell's characterization. Based on fuel cell behavior's analysis, this work intend to show how a model for a real fuel cell was built from electrical components as capacitors, resistances and voltage sources. This is due to its behavior and mathematical description is already known which made easier a fuel cell's description.

Chemical phenomena, ocurred inside fuel cell, are introduced and explained on this text, which allowed to express this phenomena in electrical terms. Started from a general model, this text moves forward into a simpler model, which was obtained by doing simplifications without compromising the description of real behavior.

Simulations demonstrated that behavior obtained by the model expressed on this document, is similar to real fuel cell behavior.

Keywords: Fuel cell, electrode, catalyst, proton exchange membrane, overpotential, current, charge transfer coefficient, membrane resistance, model, steady state behavior, dynamic behavior, capacitor.

Agradecimientos

Debo agradecer a mi madre por ser mi modelo a seguir en la vida, por enseñarme a luchar y nunca rendirme para alcanzar las metas propuestas. Por enseñarme que la vida se trata de alcanzar sueños y de ser mejor cada día. Gracias a mi madre por el apoyo y el amor con el que tantos años cuidó de mi.

Debo agradecer además a mi novio Marco Madrigal Solano por todos estos años de apoyo incondicional y de compañerismo, por estar ahí en los momentos difíciles para alentarme a salir adelante.

Gracias al Dr. Carlos Meza Benavides, profesor e investigador de la Escuela de Electrónica del Tecnológico de Costa Rica, por toda la orientación y el apoyo brindado en los últimos meses que dieron frutos en la culminación de este proyecto. También deseo agradecer al Dr. Orlando Bravo Trejos, fundador del CELEQ (UCR), por la ayuda que tan amablemente me prestó para la elaboración de este proyecto.

Finalmente, debo agradecer a todos los profesores de la Escuela de Electrónica del Tecnológico de Costa Rica, ya que de todos ellos he aprendido algo, de una u otra forma han participado de la construcción de la persona que soy hoy.

Andrea Vargas Rodríguez
Cartago, 2 de mayo de 2012

*A mi madre por ser la motivación para ser
cada día mejor...*

Índice

1. Introducción	1
1.1. Almacenamiento de energía	1
1.1.1. Aplicaciones de la celda de combustible	1
1.2. Hidrógeno como vector energético	4
1.2.1. Interés en el hidrógeno como combustible	4
1.2.2. Generación del hidrógeno	6
1.2.3. Hidrógeno como combustible	8
1.3. Tipos de celdas de hidrógeno	11
1.3.1. Tiempo de arranque	13
1.3.2. Cambio de la carga	14
1.4. Organización del texto	14
2. Aspectos teóricos	16
2.1. Introducción	16
2.2. Reacciones químicas en la celda de hidrógeno	17
2.3. Celdas de combustible tipo PEM	20
2.3.1. Membrana de intercambio de protones	20
2.3.2. Electrodo	25
2.3.3. Placas bipolares	28
2.4. Eficiencia de la celda de combustible	30
2.4.1. Eficiencia ideal de la celda de combustible	30
2.4.2. Eficiencia real de la celda de combustible	30
2.5. Estado del arte	31
3. Factores que afectan el desempeño de la celda de hidrógeno	37
3.1. Introducción	37
3.2. Presión de los gases	38
3.3. Temperatura de operación	40
3.4. Manejo del agua	42
3.5. Capacitancia de doble capa	44
3.6. Control de variables físicas	46
4. Descripción de la curva de polarización de la celda de hidrógeno	49
4.1. Introducción	49
4.2. Electrodo de referencia	50

4.3.	Curva de polarización y pérdidas asociadas	51
4.4.	Potencial de Nernst V_{nernst}	53
4.5.	Sobrepotencial por activación V_a	56
4.6.	Sobrepotencial por polarización óhmica V_o	61
4.7.	Sobrepotencial de polarización por concentración o transporte de masas V_c .	64
5.	Modelado de la celda de combustible	68
5.1.	Introducción	68
5.2.	Caracterización eléctrica de una celda de combustible	69
5.3.	Modelo de estado estacionario de la celda de combustible (MEE)	70
5.3.1.	Circuito eléctrico equivalente	70
5.3.2.	Respuesta simulada del MEE planteado para una celda de combustible	74
5.4.	Modelo dinámico de la celda de combustible	87
5.4.1.	Modelo Dinámico Unificado (MDU)	87
5.4.2.	Dependencia del modelo dinámico unificado con respecto al tiempo .	92
6.	Conclusiones y recomendaciones	94
6.1.	Conclusiones	94
6.2.	Recomendaciones	95

Tabla de símbolos

R_{celda}	Resistencia de los componentes de construcción de la celda de hidrógeno.
$i_{C_d}(t)$	Corriente del capacitor C_d .
$i_{R_d}(t)$	Corriente de la resistencia R_d .
τ_d	Constante de tiempo.
C_2O	Dióxido de carbono.
k	Constante en equilibrio.
α	Coefficiente de transferencia de carga.
ε	Permitividad de la membrana.
η_{carnot}	Eficiencia de la máquina de Carnot.
T_0	Temperatura de fuente de energía de la máquina de Carnot.
T_1	Temperatura de sumidero de máquina de Carnot.
Q_0	Calor entrega fuente de energía de máquina de Carnot.
Q_1	Calor que se traslada al sumidero de la máquina de Carnot.
H^+	Ión de hidroxilo.
e^-	Electrón.
v	Número estequiométrico.
Pb	Elemento químico plomo.
Ni	Elemento químico níquel.
Cd	Elemento químico cadmio.
CH_4	Metano.
H_2O	Molécula de agua.
O_2	Molécula diatómica de oxígeno.
H_2	Molécula diatómica de hidrógeno.
V_{celda}	Tensión eléctrica de salida de la celda de combustible.
V_{Nernst}	Potencial de Nernst.
V_a	Sobrepotencial por activación.
V_o	Sobrepotencial óhmico.
V_c	Sobrepotencial por concentración.
W	Trabajo eléctrico.
N_a	Número de avogadro.
e	Carga del electrón.
P	Constante de los gases ideales.
T	Temperatura.
n	Cantidad de átomos por molécula.
F	Constante de Faraday.

Tabla de símbolos

i	Corriente demandada por la carga.
i_0	Corriente de intercambio.
R_o	Resistencia eléctrica total de la celda.
C_a	Capacitancia del electrodo.
A_e	Área del electrodo.
A_m	Área de la membrana.
d	Separación entre las placas de un condensador.
Z	Factor de compresibilidad.
R_m	Resistencia de la membrana.
l	Longitud del electrodo.
ρ_m	Resistividad de la membrana.
R_H	Resistencia total de los elementos conductores de la celda de hidrógeno.
R_{e-}	Resistencia de los electrodos.
R_d	Resistencia asociada con el comportamiento dinámico de la celda de combustible.
N	Flujo por migración.
N_{H_2}	Hidrógeno consumido durante la reacción.
N_{O_2}	Oxígeno consumido durante la reacción.
N_{H_2O}	Agua producida en la celda.
CO	Monóxido de carbono.
σ_m	Conductividad de la membrana.
Pt	Elemento químico platino.
Ru	Elemento químico rutenio.
V_{ideal}	Volumen ideal.
V_{real}	Volumen real.
P_{atm}	Presión en <i>atm</i> .
n_{mol}	Cantidad de sustancia en moles.
η	Eficiencia.
η_{max}	Eficiencia máxima.
S	Razón estequiométrica.
ΔH	Energía química almacenada.
ΔG	Energía libre de Gibbs.

Tabla de abreviaturas

<i>PEM</i>	<i>Proton Exchange Membrane.</i>
<i>AFC</i>	<i>Alkaline Fuel Cell.</i>
<i>SOFC</i>	<i>Solid Oxide Fuel Cell.</i>
<i>EIS</i>	Electrochemical Impedance Spectroscopy.
<i>PTFE</i>	Compuesto de politetrafluoroetileno.
<i>RFC</i>	Prueba de seguimiento en cambio rápido de carga (<i>Rapid Follow Change</i>).
<i>MDU</i>	Modelo dinámico unificado.
<i>MEE</i>	Modelo de estado estacionario.
<i>LTk</i>	Ley de Tensiones de Kirchhoff.
<i>LCK</i>	Ley de Corrientes de Kirchhoff.
<i>OPEP</i>	Organización de Países Exportadores de Petróleo.

Índice de figuras

1.	Esquema de vehículo híbrido que utiliza celda de hidrógeno.	2
2.	Esquema de un sistema de generación distribuida.	3
3.	Esquema de una molécula de agua	7
4.	Esquema del proceso de electrólisis	8
5.	Transformación de energía (a) sistema convencional (b) una celda de hidrógeno.	17
6.	Esquema de una celda individual de hidrógeno	18
7.	Diagrama de secciones de la celda de hidrógeno.	20
8.	Esquema simple de la membrana de intercambio protónico de la celda tipo PEM.	21
9.	Modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad protónica del Nafion [®]	22
10.	Corriente producida por la fuga de electrones a través de la membrana. . . .	23
11.	Suma de los fenómenos de corriente de fuga y cruce de combustible que originan la densidad de corriente interna	24
12.	Estructura del electrodo.	25
13.	Degradación y acumulación del catalizador.	27
14.	Esquema de la máquina de Carnot para determinar la eficiencia de un sistema de combustión.	32
15.	Efecto de la presión del gas suministrado sobre la capa de difusión del electrodo.	38
16.	Efecto de la presión del gas suministrado sobre la capa de catalizador del electrodo.	39
17.	Variación del Potencial de Nernst como función de la presión de los gases, para un rango de temperaturas constante.	40
18.	Efecto de aumento de temperatura en la membrana intercambiadora de protones.	41
19.	Fenómeno de arrastre electrosmótico en una celda de hidrógeno.	43
20.	Fenómeno de difusión en una celda de hidrógeno.	43
21.	Capa de hidratación del electrodo.	45
22.	Capa de hidratación secundaria.	45
23.	Esquema de fenómeno de capacitancia de doble capa.	46
24.	Sistema para el control de las variables físicas que afectan el funcionamiento la celda de combustible.	47
25.	Media reacción en una celda.	50
26.	Esquema del electrodo de hidrógeno.	51
27.	Curva de polarización para una celda de hidrógeno	52

28.	Variación del Potencial de Nernst como función de la temperatura para una presión constante.	55
29.	Transferencia de carga en la interfaz entre un electrodo y la membrana. . . .	56
30.	Corriente de electronización y deselectronización como función del sobrepotencial de activación.	58
31.	Gráfica de ecuación de Tafel.	60
32.	Curva obtenida para el sobrepotencial por activación.	61
33.	Curva de pérdidas óhmicas en una celda de hidrógeno.	63
34.	Concentración en la capa de difusión del electrodo.	64
35.	Curva obtenida para las pérdidas por transporte de masas.	67
36.	Diagrama que muestra cada una de las pérdidas de la celda.	67
37.	Modelo ampliado de una celda de combustible	70
38.	Circuito equivalente de una celda de hidrógeno	71
39.	Curva de polarización para una celda de hidrógeno tomando en cuenta las pérdidas por activación y óhmicas.	72
40.	Comparación entre la curva de polarización teórica y la curva descrita por (64)	73
41.	Circuito equivalente de una celda de hidrógeno que considera las pérdidas por concentración	73
42.	Respuesta del modelo propuesto para una celda de hidrógeno ante variaciones en la presión de los gases alimentados a los electrodos.	75
43.	Respuesta del modelo propuesto ante variaciones en la temperatura de la celda de combustible.	77
44.	Variación de las pérdidas por activación con respecto a la temperatura	78
45.	Variación del coeficiente de transferencia de carga α con respecto a la temperatura	78
46.	Variación de la corriente de intercambio i_o con respecto a la temperatura . . .	79
47.	Variación de las pérdidas óhmicas con respecto a la temperatura	80
48.	Efecto de la temperatura sobre la magnitud de la resistencia de la membrana.	81
49.	Efecto de la temperatura sobre la magnitud de la resistencia de hardware R_H de la celda de combustible.	81
50.	Variación de las pérdidas por concentración como función de la temperatura	82
51.	Efecto de la temperatura sobre la corriente máxima de la celda.	83
52.	Variación del potencial de Nernst como función de la temperatura.	83
53.	Respuesta de la celda ante variaciones en la densidad de corriente interna. . .	84
54.	Respuesta de las pérdidas óhmicas por efecto de la variación de la densidad de corriente interna.	85

55.	Variación de las pérdidas por activación con respecto a cambios en la corriente interna de la celda de combustible.	85
56.	Respuesta de las pérdidas por concentración ante variaciones en la densidad de corriente interna.	86
57.	Curva de potencia para una celda de hidrógeno.	87
58.	Sobrepotencial cinético para el MDU.	88
59.	Circuito eléctrico equivalente empleado para el modelo dinámico unificado. .	89
60.	Potencial dinámico como función de la corriente entregada por la celda. . . .	90
61.	Variación de la capacitancia de doble capa con respecto a la temperatura . .	90
62.	Circuito RC que define la respuesta dinámica de la celda de combustible. . .	92
63.	Fenómeno de carga del capacitor como función del tiempo.	93

Índice de cuadros

1.	Porcentajes de la composición de la energía primaria consumida en el mundo, 1973-2005 [1]	4
2.	Emisiones de CO_2 producidas por las energías fósiles durante el año 2005 [1]	5
3.	Comparación de las características del Hidrógeno con otros combustibles de uso cotidiano [7]	9
4.	Tipos de celdas de hidrógeno [3] [8]	12
5.	Tiempos de arranque en frío para diversos tipos de celdas de hidrógeno [8].	14
6.	Resumen de las características de los materiales empleados con mayor frecuencia para la construcción de placas bipolares [14].	29
7.	Parámetros empleados para efectuar la simulación del comportamiento de la celda de combustible.	74

1. Introducción

1.1. Almacenamiento de energía

En la actualidad, el sistema de almacenamiento de mayor utilización es la pila. Estas pilas son construídas a partir de elementos tales como el plomo (*Pb*), el níquel (*Ni*) y el cadmio (*Cd*).

Algunos de estos elementos son altamente tóxicos y contaminantes del ambiente, como es el caso del *Pb*, por lo que la construcción estos dispositivos de almacenamiento implica el potencial daño al ambiente y a la salud en general en el caso en que sean desechados de forma incorrecta una vez que su vida útil se haya agotado.

Otro aspecto que se hace notar en cuanto al uso de pilas es que presenta una única función que es entregar energía eléctrica, producida a partir de reacciones electroquímicas, a una carga conectada a ella. Además no tienen la capacidad para ser reutilizadas, lo que se refleja en un incremento en la cantidad de desechos que se producen por esta causa.

Las celdas de hidrógeno, por otra parte, ofrecen mejoras sobre las pilas de *Pb* y otros elementos contaminantes. Los productos de desechos que se originan en la reacción electroquímica de la celda son agua y calor, que pueden ser usados para otras aplicaciones. El agua puede ser empleada incluso como agente refrigerante de la misma celda de combustible, con lo cual se evita el sobrecalentamiento de la ésta.

Otra ventaja que presenta la celda de combustible sobre las pilas convencionales se refiere a la capacidad de ser reutilizada. Basta con ingresar nuevamente los gases dentro de sus estructura, para que la celda sea capaz de producir energía nuevamente. En este caso la vida útil de la celda no está determinada por el agotamiento de los gases que reaccionan en la superficie de los electrodos, si no por las condiciones de operación de la celda.

1.1.1. Aplicaciones de la celda de combustible

La celda de hidrógeno tiene como posibles campos de aplicación los que se citan a continuación:

Sistemas de transporte. La aplicación en la que se ha utilizado por más tiempo la celda de combustible es como parte de los sistemas de energía de los vehículos espaciales.

Dicho desarrollo inició desde la década de los 60 con el auge la era espacial en los Estados Unidos y se han mantenido desde entonces, debido a que a pesar del costo monetario involucrado en la implementación de un sistema de almacenamiento de energía de este tipo, resulta ser rentable y funcional para las condiciones de este caso particular.

En lo que respecta a los sistemas de transporte convencional como autobuses y vehículos, se ha establecido un modelo de vehículos híbridos, en el que se presenta la posibilidad de emplear dos fuentes de energía.

Se trata de la combinación de la energía extraída de la celda de hidrógeno con la energía producida por una fuente eléctrica o un motor de combustión interna que funciona a partir de gasolina. En la figura 1 se muestra un esquema de este sistema.

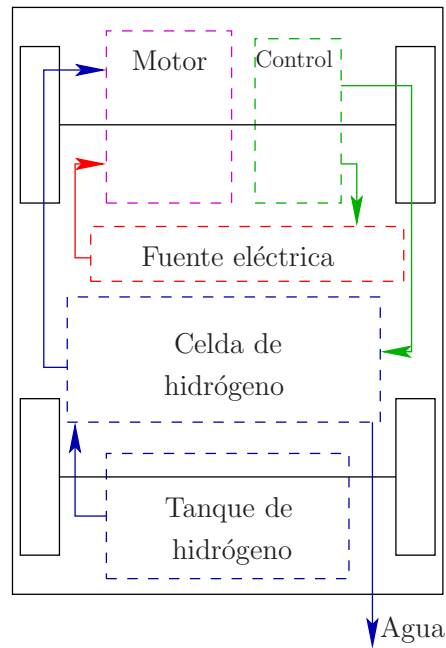


Figura 1: Esquema de vehículo híbrido que utiliza celda de hidrógeno.

De esta forma se garantiza que si se agota la energía proveniente del hidrógeno, la fuente de energía secundaria es capaz de mantener en movimiento el vehículo. Empresas fabricantes de vehículos de las marcas *Honda*, *Ford* y *BMW* han construido autos con celdas de hidrógeno como parte de sus sistemas de energía.

Uno de los problemas que enfrentan actualmente los vehículos construidos con un sistema de almacenamiento de hidrógeno, además del costo de estos sistemas, es la escasez de estaciones de recarga de hidrógeno para este fin.

Sistemas de generación distribuida. Los sistemas de generación distribuida se identifican como la nueva tendencia en cuanto a la producción de energía.

La implementación de sistemas de generación distribuida ha permitido el auge de nuevas tecnologías de almacenamiento de energía. Estas tecnologías se destacan porque entre sus componentes primarios se encuentra la utilización de fuentes y sistemas de almacenamiento que no perjudican el medio ambiente. Bajo esta premisa, se busca utilizar combustibles que no

contaminen el ambiente y que produzcan la cantidad de energía requerida para alimentar las actividades cotidianas.

Los sistemas distribuidos plantean un nuevo paradigma en el que se pretende la producción de la energía en el sitio, de forma que se evita el transporte de ésta a través de grandes distancias. Esto permite que los sistemas de energía empleados no se caractericen por magnitudes elevadas de potencia si no que por el contrario, estos sistemas tienen una potencia menor. En la figura 2 se muestra un esquema de este tipo de sistemas.

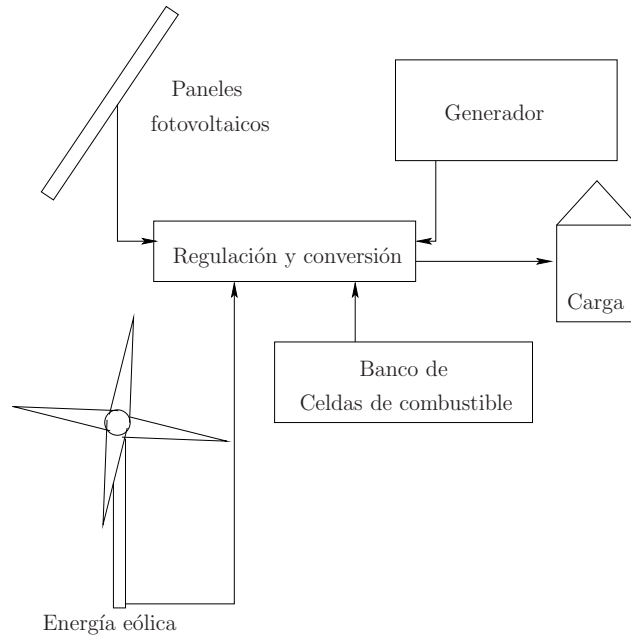


Figura 2: Esquema de un sistema de generación distribuida.

Como aclaración adicional se debe mencionar que en el esquema mostrado en la figura 2 se omite el sistema encargado de la transformación de la energía eléctrica, producida por las distintas fuentes mostradas, en el hidrógeno requerido para el funcionamiento de las celdas de hidrógeno.

Dicho sistema, puede producir el hidrógeno a partir del proceso de la electrólisis. Este proceso se basa en la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico al agua, de manera que las moléculas del líquido se disocian en los dos elementos que la componen: el hidrógeno y el oxígeno.

1.2. Hidrógeno como vector energético

1.2.1. Interés en el hidrógeno como combustible

En lo que respecta a la situación energética actual, se deben considerar aspectos claves tales como:

1. La disponibilidad de las reservas de combustibles fósiles y la situación geopolítica de las zonas que concentran las reservas mundiales de petróleo.
2. La situación demográfica mundial.
3. La necesidad de establecer patrones de consumo y protección de los recursos naturales.

La situación geopolítica de los países que pertenecen a la OPEP¹, representa un aspecto que debe ser valorado con la intención de estimar la disponibilidad de petróleo y sus derivados a nivel mundial. La dependencia de los países del planeta con respecto a esta zona específica, se debe a que el Medio Oriente tienen bajo su control aproximadamente un 64 % de las reservas mundiales de hidrocarburos.

Los combustibles fósiles son una fuente de energía primaria de mucha importancia, lo que se muestra en el cuadro 1. A partir de este cuadro se observa que esta es una situación constante desde inicios de la década de los setenta. Se muestra en el cuadro como para inicios del siglo XXI, la dependencia del petróleo y sus derivados se redujo levemente. Sin embargo, para el año 2005 dicha dependencia aumentó nuevamente.

Cuadro 1: Porcentajes de la composición de la energía primaria consumida en el mundo, 1973-2005 [1]

Tipos de energía primaria	1973	2000	2005
	(%)	(%)	(%)
Renovables y biomasa	10.5	11	10
Geotérmica, solar y eólica	0.1	0.5	0.5
Carbón	24.4	23.5	25.3
Petróleo	46.2	34.9	35
Gas natural	16	21.1	20.7
Nuclear	0.9	6.8	6.3

¹Organización de Países Exportadores de Petróleo

Debe considerarse además, la naturaleza no renovable del petróleo como recurso energético y el crecimiento de la población mundial. Según proyecciones de las Naciones Unidas, la población mundial podría ascender a más de siete mil millones de habitantes para el año 2020 [7], lo que eventualmente implicaría la reducción de las reservas del recurso energético de mayor utilización, a medida que las necesidades energéticas aumentan como resultado del crecimiento de la población mundial.

En el tema de la satisfacción de las necesidades energéticas, se debe tomar en cuenta la protección del medio ambiente. La utilización de combustibles fósiles está relacionada fuertemente con la emisión de dióxido de carbono (CO_2). Como consecuencia de esto, se produce el efecto invernadero, que se ha establecido como la causa del calentamiento global.

Las emisiones de CO_2 derivadas del uso de combustibles fósiles, para el año 2005, se muestran en el cuadro 2.

Cuadro 2: Emisiones de CO_2 producidas por las energías fósiles durante el año 2005 [1]

Países	Porcentaje de emisiones de CO_2 (%)
Estados Unidos	21.4
Japón	4.5
Rusia	5.7
China	18.8
Canadá	2
Brasil	1.4
México	1.2

Desde esta perspectiva, se justifica la inversión de tiempo y dinero en temas como la investigación y el desarrollo de fuentes de energía alternativas que no perjudiquen el medio ambiente.

Estas fuentes de energía, se caracterizan, entre otros aspectos, por la producción de energía con una emisión nula de agentes contaminantes. Ejemplos de fuentes alternativas de energía son: la energía solar, eólica, geotérmica, hidráulica y la obtenida a partir de procesos electroquímicos.

Las principales ventajas del hidrógeno como fuente de energía, desde el punto de vista ambiental, son:

1. Los residuos producidos por los sistemas que emplean hidrógeno como combustible son agua y calor.
2. El calor que se genera en uno de estos sistemas puede ser reutilizado para diferentes procesos, lo que permite un mayor aprovechamiento del combustible.
3. La producción de energía a partir de este proceso es libre de ruido, por lo que es una energía limpia inclusive desde esta perspectiva.

1.2.2. Generación del hidrógeno

De acuerdo con el Dr. Orlando Bravo Trejos², para la construcción de un sistema de producción de energía, basado en tecnologías que emplean hidrógeno como combustible y que además no es productor de sustancias dañinas para el medio ambiente, se debe tomar en cuenta el método de producción del hidrógeno. Tanto el el Dr. Bravo como [7], coinciden en que los dos métodos empleados con mayor frecuencia para la obtención del hidrógeno son:

Reformados de combustibles fósiles. En cuanto a los reformados de combustibles fósiles el principal problema que presentan es la producción de CO_2 , que como fue establecido con anterioridad, genera entre otros el efecto invernadero y el consecuente efecto del calentamiento global. El hidrógeno se obtiene por reformados de combustibles fósiles a través de dos métodos:

1. *Reformado con vapor del gas natural.*

La eficiencia de producción de hidrógeno por medio de este proceso es del 80 %, para llevar a cabo este proceso se requieren altas temperatura (alredor de 700 °C a 1100 °C). En este punto se mezcla el vapor de agua con el metano para producir el hidrógeno como se muestra en (1):



2. *Monóxido de carbono (CO).*

En (1) se muestra que el producto de la reacción es monóxido de carbono (CO), sin embargo como se muestra en (2), sólo se requiere la mezcla del CO con agua H_2O para producir el CO_2 .

²Doctorado en Química. Fundador del Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (*CELEQ*) de la Universidad de Costa Rica (*UCR*), catedrático y profesor emérito de la Escuela de Química de la UCR.

La reacción de (2) requiere una temperatura menor a la del método anterior, alrededor de unos 130 °C.



Electrólisis del agua. La electrólisis es el proceso mediante el que se hace pasar una corriente a través del agua con el fin de disociar los átomos de hidrógeno y oxígeno que forman la molécula de agua como la que se muestra en la figura 3.

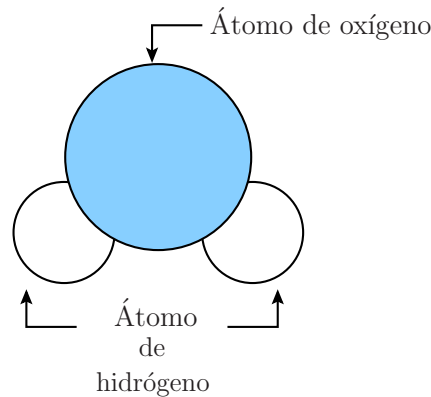
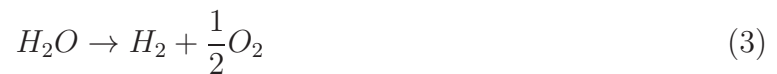


Figura 3: Esquema de una molécula de agua

En (3) se muestra la ecuación química que describe a este proceso. Como se observa, por cada mol de moléculas de agua se producen un mol de átomos de hidrógeno gaseoso y medio mol de gas de oxígeno, ambos en sus formas diatómicas normales³.



En la figura 4 se muestra el esquema del proceso de electrólisis que se aplica para liberar el hidrógeno que se encuentra enlazado en la molécula de agua. Como se observa en la figura 4, la electricidad se hace pasar usando para ello dos electrodos que son sumergidos en el agua. De acuerdo con [7], la pureza del hidrógeno obtenido por este método es muy elevada (aproximadamente 99 %), mientras el máximo rendimiento teórico de este proceso, tomando en cuenta la energía eléctrica empleada con respecto a la producción de hidrógeno, se ubica entre el 80 % y el 94 %.

³Existen elementos que en su forma natural se presentan como moléculas diatómicas, esto implica que están formados por dos átomos del mismo elemento. Tanto el hidrógeno (H_2) como el oxígeno (O_2) son elementos diatómicos.

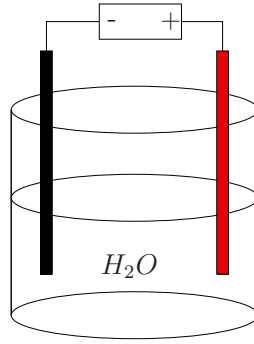


Figura 4: Esquema del proceso de electrólisis

Al analizar las dos opciones para la producción de hidrógeno, resulta evidente que la primera no es viable. Esto debido a los puntos que se discutieron anteriormente:

1. La protección del ambiente es una de las preocupaciones principales de la sociedad actual, por lo que se busca la protección de éste mediante la reducción de las emisiones de CO_2 , con la consecuente reducción del efecto invernadero.
2. Se definió que los combustibles fósiles son un recurso no renovable el cual se encuentra en una etapa de descenso en su utilización como fuente de energía, esto debido a que las reservas son cada vez menores y al mismo tiempo se vuelve cada vez más elevado el costo de su extracción.

1.2.3. Hidrógeno como combustible

En el cuadro 3 se observa la comparación entre el hidrógeno y dos combustibles de amplio uso como son la gasolina y el gas propano. Es su capacidad para reaccionar con el oxígeno lo que convierte al hidrógeno en un buen combustible, esto además de que es el elemento más abundante del universo.

A partir del cuadro 3 se observa que el poder calorífico del hidrógeno representa una ventaja sobre los otros combustibles listados. Sin embargo, esta ventaja aparente del hidrógeno se ve reducida debido a que tiene una baja densidad por unidad de volumen, por lo que finalmente el hidrógeno, tanto en estado líquido como gaseoso, libera menos energía que el resto de combustibles⁴ [7].

Las ventajas del hidrógeno como combustible también son mostradas en el cuadro 3. Las tres ventajas que se destacan son:

⁴Al comparar en estado gaseoso, el hidrógeno libera mucha menos energía que la misma cantidad de otro combustible gaseoso. En el caso de los combustibles líquidos, se dice que un litro de hidrógeno contiene menos de un 10 % de la energía de la misma cantidad de un combustible líquido como la gasolina [7]

1. No produce CO_2 , que es una ventaja desde la perspectiva que se protege el ambiente.
2. Elevada volatilidad, lo que lo convierte en un combustible seguro en espacios abiertos.
3. Baja densidad y baja energía de activación, que implica una ganancia tomando en cuenta que se requiere de muchas menos energía, que en el caso de los demás combustibles, para entrar en combustión.

Cuadro 3: Comparación de las características del Hidrógeno con otros combustibles de uso cotidiano [7]

Propiedades	Hidrógeno	Gasolina	Propano
Poder calorífico inferior (kJ/g)	120	43	46
Densidad de gas (kg/Nm^3)	0.090	-	2.010
Densidad energética gas (MJ/Nm^3)	10.8	-	92.5
Densidad líquido (kg/l)	0.071	0.733	-
Densidad energética líquido (MJ/l)	10.8	31.5	-
Límites de inflamabilidad (%)	4.0-7.5	1.0-7.6	2.1-9.5
Límites de detonación (%)	18.3-59	1.1-3.3	3.1-7.0
Mínima energía de activación (mJ)	0.02	0.24	0.26
Emisiones ($mgCO_2/kJ$)	0	80	65
Toxicidad (<i>combustible/emisiones</i>)	NO/NO	SI/SI	SI/SI

Conviene además tomar en cuenta el factor de compresibilidad para el hidrógeno. De acuerdo con el Dr. Bravo, el factor de compresibilidad corresponde a la razón entre el volumen molar de un gas real (V_{real}) y el volumen ideal (V_{ideal}) de dicho gas como se muestra en (4), por lo que representa la comparación entre un gas real y el establecido por la ecuación de los gases ideales.

$$Z = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} \quad (4)$$

La Ley de los gases ideales o ecuación de estado de los gases ideales está dada por (5):

$$P_{atm}V_{ideal} = n_{mol}PT \quad (5)$$

Donde:

V_{ideal} : Volumen ideal ocupado por el gas.

P_{atm} : Presión absoluta del gas, dada en atmósferas.

n_{mol} : Cantidad de moles del gas.

P : Constante de los gases ideales.

T : Temperatura.

El volumen de un gas ideal como función de la presión absoluta, la cantidad de gas, la temperatura y suponiendo un mol de gas se muestra en (6):

$$V_{ideal} = \frac{PT}{P_{atm}} \quad (6)$$

Al sustituir (6) en (4) se obtiene el factor de corrección para la ecuación de los gases ideales como se muestra en (8):

$$Z = \frac{V_{real}P_{atm}}{PT} \quad (7)$$

$$P_{atm}V_{real} = ZPT \quad (8)$$

A partir de (8) se establece que:

1. Para $Z = 1$, el comportamiento del gas es ideal, lo que implica que la compresibilidad del gas se alcanza con altas temperatura y a bajas presiones.
2. Para $Z > 1$, el gas presenta alta resistencia a la compresión ya que se requieren valores elevados de temperatura y presión para tal fin.
3. Para $Z < 1$, el gas es fácilmente compresible a una baja temperatura y con valores elevados de presión.

Para el Dr. Orlando Bravo, se requiere de un estudio detallado de las posibilidades de almacenamiento del hidrógeno, esto con la finalidad de mejorar los métodos existentes⁵.

En el caso de las aplicaciones estacionarias de las celdas de combustible, el problema del almacenamiento tiene menor relevancia que en el caso de las aplicaciones para sistemas no estacionarios, como por ejemplo los vehículos.

Aunque es posible extraer la misma cantidad de energía de una cantidad de hidrógeno menor que la necesaria para algún combustible tradicionalmente empleado, como la gasolina,

⁵El almacenamiento físico del hidrógeno incluye técnicas como el almacenamiento a presión y como hidrógeno licuado. En cuanto al almacenamiento químico se emplean los hidruros metálicos, la crioadsorción, microesferas de vidrio y el almacenamiento en esponja de hierro.

uno de los problemas que enfrentan los sistemas de transporte, que emplean la tecnología del hidrógeno, es el peso asociado al contenedor de combustible, el precio de éste y la capacidad de comprensión del gas [13].

En el caso del hidrógeno, el valor de Z es mayor a uno. Esto implica que es un gas que presenta dificultades de compresibilidad y para vencer dicha barrera requiere, como se mencionó, ser sometido a temperaturas y presiones elevadas para alcanzar un resultado satisfactorio.

Este proceso de compresión, requiere por tanto que los sistemas de almacenamiento sean capaces de soportar estas condiciones, por lo que el costo de éstos se eleva. A pesar de la compresión a la que es expuesto, el hidrógeno siempre requiere de más espacio físico que el requerido por un combustible líquido.

Esto también se debe a la densidad que caracteriza al hidrógeno, que aunque es útil desde el punto de vista de que requiere menos energía para su activación, también representa un problema ya que, por ejemplo, para condiciones de presión y temperatura de 20 MPa y 293 K respectivamente, la densidad del hidrógeno es menor que la de un combustible líquido, por lo que se hace necesario el uso de un tanque 5.5 veces mayor para el almacenamiento del gas que para el líquido.

Los contenedores de hidrógeno son construídos con un grosor mayor al empleado para un contenedor común, esto debido a que debe soportar presiones elevadas del gas que contiene, esta característica incide directamente en el peso del sistema total de alimentación⁶.

Para evitar el incremento del peso de los sistemas de producción de energía (con el fin de implementarlos en sistemas no estacionarios), se estudian y desarrollan nuevas posibilidades para el almacenamiento del hidrógeno.

Una de las posibilidades que presenta un mayor oportunidad de desarrollo es el almacenamiento de hidrógeno en fibras de carbono. En este caso se absorbe un gramo de hidrógeno por cada dos gramos de carbono, lo que implicaría que para transportar una cantidad determinada de hidrógeno, sólo se requiere un tanque con el doble del peso, lo que representa un avance con respecto al peso del tanque empleado para el almacenaje a presión.

1.3. Tipos de celdas de hidrógeno

La clasificación más general de las celdas de hidrógeno se produce según el tipo de electrolito utilizado, ya que es de acuerdo con criterios como la temperatura de operación y los reactantes empleados (lo que implica la reacción química producida), que resulta más provechoso emplear uno u otro tipo de celda. En el cuadro 4 se observa dicha clasificación.

⁶Se estima que para almacenar 5 kg de hidrógeno, se requiere la construcción de un sistema con un peso de alrededor de 75 kg.

La temperatura es uno de los factores de mayor importancia para la elección del tipo de celda. Las celdas de hidrógeno que se caracterizan por una temperatura de operación baja (menor a 100 °C), emplean electrolitos acuosos y el combustible predominante es el hidrógeno [8].

En el caso de las celdas que trabajan a una mayor temperatura, la gama de combustibles que pueden ser utilizados es más amplia, esto debido a que la cinética de las reacciones en estos casos es mayor que en el primero [8].

Cuadro 4: Tipos de celdas de hidrógeno [3] [8]

Tipo	Electrolito	Temperatura de operación (°C)	Densidad de potencia (kW/m^3)	Eficiencia (%)
Electrolito polimérico	Membrana de intercambio protónico	50-100	3.8-6.5	60
Tipo alcalina	Hidróxido de potasio	150-200	1	60
Ácido fosfórico	Ácido fosfórico	150-220	0.8-1.9	40
Carbonato fundido	Carbonato fundido líquido	600-700	1.5-2.6	45-50
Óxido sólido	Cerámico	700-1000	0.1-1.5	60

De acuerdo con el Departamento de energía de los Estados Unidos, en su programa Energía eficiente y renovable,⁷ las celdas de combustible tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*) son las más aptas para ser empleadas en diferentes aplicaciones cotidianas, como es el caso del reemplazo de las baterías recargables y como parte de los sistemas de alimentación de vehículos livianos.

Esta situación se produce por tres características de este tipo de celda:

1. Baja temperatura de operación (entre 50 °C y 100 °C) lo que implica una elevada densidad de potencia. Esta característica garantiza una amplia gama de aplicaciones para la celda de combustible, ya que cumple con los requerimientos de energía de varios sistemas.
2. El tiempo de arranque de una celda, con temperatura de operación baja, es menor que en el caso de las celdas cuya temperatura de operación es superior a los 150 °C. Las

⁷Consulte la página www.eere.energy.gov para más información

celdas de combustible con una temperatura de operación baja pueden ser empleadas en sistemas con carga variable, mientras que se recomiendan los sistemas de carga constante para aquellos dispositivos con temperatura de operación elevada [11].

3. Eficiencia de la celda de combustible. Se observa en el cuadro 4 que las celdas que presentan una mayor eficiencia son las de membrana intercambiadora de protones (*PEM*), las celdas de tipo alcalinas (*AFC*) y aquellas con membrana de óxido sólido (*SOFC*). De éstas, la que presenta mayores ventajas comparativas es la tecnología de celdas tipo *PEM* debido a aspectos tales como:

- a) La celda tipo *AFC* tienen dos desventajas principales: por un lado la membrana se caracteriza por una tolerancia baja al dióxido de carbono (CO_2), por lo es necesario la implementación de protecciones para ésta. Y por el otro lado, el catalizador empleado en este tipo de celda está basado en metales nobles⁸, principalmente el platino (símbolo químico *Pt*) y el rutenio (*Ru*) [3], por lo que el catalizador pierde eficacia por el efecto de envenamiento por CO_2 .
- b) En el caso de las pilas de combustible tipo *SOFC*, la desventaja fundamental se deriva de su temperatura de operación. Una temperatura elevada implica una densidad de potencia reducida, tal como se muestra en el cuadro 4.

Debido a que las celdas de hidrógeno tipo *PEM* presentan mayores ventajas y posibles aplicaciones que los demás tipos de celdas de combustible, se enfocará el análisis en este tipo de celdas de combustible, lo que se reflajará en el análisis matemático.

1.3.1. Tiempo de arranque

El tiempo de arranque se define como aquel tiempo necesario para que la celda de combustible alcance la temperatura de operación [8]. El tiempo de arranque es una característica, de la celda de combustible, que debe ser considerada, esto debido a que es un parámetro crítico para algunas aplicaciones.

Aquellas aplicaciones que requieren un tiempo de respuesta rápido, por parte del sistema de alimentación, deben emplear celdas de combustible con temperaturas de operación bajas, ya que como se observa en la tabla 5, el tiempo de arranque de este tipo de celdas es mucho menor en comparación con el de las celdas que operan a altas temperaturas.

⁸Grupo de metales caracterizados por ser químicamente inertes (no reaccionan o reaccionan muy poco en presencia de otros compuestos y sustancias).

Cuadro 5: Tiempos de arranque en frío para diversos tipos de celdas de hidrógeno [8].

Tipo de celda	Tiempo de arranque
Electrolito polimérico	segundos-minutos
Tipo alcalina	minutos
Ácido fosfórico	horas
Carbonato fundido	horas
Óxido sólido	horas

1.3.2. Cambio de la carga

La prueba para analizar la capacidad de la celda de asimilar los cambios de carga es la "prueba de seguimiento en cambio rápido de carga" o RFC⁹ [8]. La RFC se aplica para evaluar la respuesta de la celda de combustible ante demandas súbitas de corriente, originadas en el cambio de la carga.

En el caso de las celdas de combustible tipo PEM, el resultado de esta prueba muestra que ante un incremento en la corriente que debe suministrar la celda, el valor de la tensión de salida disminuye [8]. Además se muestra que si la demanda de corriente, por parte de la carga, disminuye la tensión de salida de la carga se eleva [8].

La utilización de esta prueba indica que las variaciones en la tensión de salida están directamente relacionadas con la corriente exigida por la carga, por lo que dicha relación está dada por el sobrepotencial óhmico [8].

1.4. Organización del texto

Este documento está dividido en seis capítulos. En el primer capítulo, se comunican al lector aspectos generales relacionados con el documento, se brinda una introducción sobre el uso del hidrógeno como combustible, los sistemas de almacenamiento de energía que se utilizan en la actualidad y una breve justificación de la búsqueda de fuentes de energía alternativas.

Además, se presenta una reseña de las celdas de combustible en general de forma que el lector conozca otros tipos de celdas de combustible que se han fabricado, además de las diferencias muestran con respecto a la celda de hidrógeno tipo *PEM*.

En el segundo capítulo se explican aspectos teóricos generales de la celda de combustible, en donde se presenta la estructura física básica de estos dispositivos. Se describen las reac-

⁹*Rapid Follow Change*, por sus siglas en inglés.

ciones químicas que producen la corriente eléctrica de la celda y cada una de las partes físicas de la celda involucradas en este proceso. También se presenta el estado del arte que enmarca este proyecto.

En el tercer capítulo se analizan los factores que afectan el desempeño de la celda de combustible. En este apartado, se describe el efecto de distintas variables como la presión de los gases, suministrados a los electrodos, y el efecto de la temperatura de operación sobre el funcionamiento del dispositivo. Además se revisa la importancia del manejo del agua en este tipo de celdas, que es de igual forma un factor determinante en el funcionamiento adecuado de la celda.

En el cuarto capítulo se revisa detalladamente la curva de polarización de la celda de combustible. Se describe matemáticamente, el efecto de los sobrepotenciales, presentes en la celda, sobre la tensión de salida de ésta.

En el quinto capítulo se muestran tanto el modelo de estado estable como el modelo dinámico obtenido para la celda de hidrógeno. Finalmente, en el sexto capítulo se desarrollan las conclusiones y recomendaciones derivadas del proyecto.

2. Aspectos teóricos

2.1. Introducción

El hidrógeno se ha convertido en la nueva opción en lo que respecta a combustibles, esto debido a que la energía eléctrica es directamente generada a partir de reacciones químicas. Esta situación se refleja en la eficiencia de la celda de combustible en comparación con otros dispositivos de producción de energía. Las celdas de combustible presentan además otra ventaja con respecto a los sistemas de producción de energía convencionales, que es la capacidad de generar energía con daños ambientales mínimos.

En este capítulo se desarrollan aspectos teóricos generales relacionados con el funcionamiento de la celda de combustible. Se presentan las reacciones químicas que se producen dentro de estos dispositivos, así como la descripción de cada una de las secciones que conforman la estructura física de la celda y los efectos que se producen en cada una. Como parte final del capítulo se presenta el estado del arte.

2.2. Reacciones químicas en la celda de hidrógeno

Una celda de hidrógeno se caracteriza por producir, en forma directa, energía eléctrica a partir de una reacción química. Esto implica un aumento de la eficiencia en la producción de energía, debido a que cada vez que se produce una conversión entre los diferentes tipos, como se muestra en la figura 5, es necesario invertir parte de ésta en el proceso.

Al comparar 5.a (proceso seguido por una fuente de energía convencional, como un motor de combustión), y 5.b, se observa que existe una mayor cantidad de pérdidas, relacionadas únicamente con la transformación entre tipos de energía, en el caso de una fuente convencional que en el caso de la celda de combustible.

La transformación directa de energía química a energía eléctrica, es la razón por la cual la celda de hidrógeno tiene una eficiencia mayor en comparación con otros sistemas de producción de energía, donde la eficiencia de un sistema de combustión está alrededor del 20 % mientras que la de la celda de combustible es del 60 % aproximadamente.

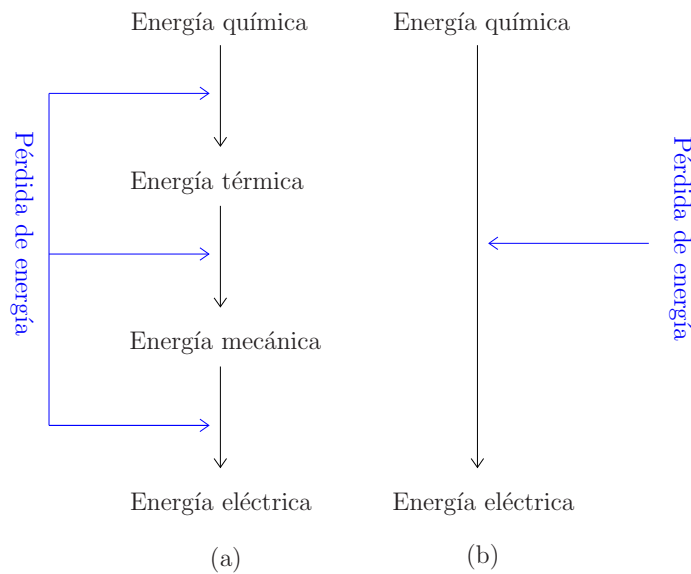


Figura 5: Transformación de energía (a) sistema convencional (b) una celda de hidrógeno.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo en el ánodo y el cátodo de una celda de hidrógeno se rigen por las expresiones de (9) y (10) respectivamente [5]:



De la reacción mostrada en (9) resulta la separación del átomo de hidrógeno en electrones

libres y iones positivos. Luego de esta separación, los iones con carga positiva son transportados a través de la membrana de la celda mientras los electrones fluyen del ánodo hacia el cátodo a través del circuito externo de la celda, en donde se encuentra conectada la celda. Este proceso se muestra en la figura 6.

En el caso de la reacción química que se produce en el cátodo expresada mediante (10), el oxígeno reacciona con los iones hidroxilo transportados a través de la membrana para producir agua. Este es el producto de desecho de esta tecnología, por lo que las celdas de combustible son una opción energética que contribuye a la protección del ambiente.

Un sistema 100 % amigable con el ambiente combina no sólo la efectividad de las celdas de hidrógeno para evitar la contaminación del ambiente, en términos de los desechos que producen, si no que además implica la generación de hidrógeno por medio de electrólisis del agua utilizando la energía solar como motor del proceso de disociación de las moléculas del líquido.

En la figura 6, se muestra también la estructura física de una celda de hidrógeno. Dicha estructura está compuesta por una capa de electrolito que está en contacto con el ánodo y el cátodo del dispositivo, que son porosos a ambos lados. Su funcionamiento básico consiste en la generación de una reacción de oxidación del combustible, en este caso del hidrógeno (H_2), y una reducción del oxidante que es oxígeno (O_2) suministrado al electrodo positivo (cátodo).

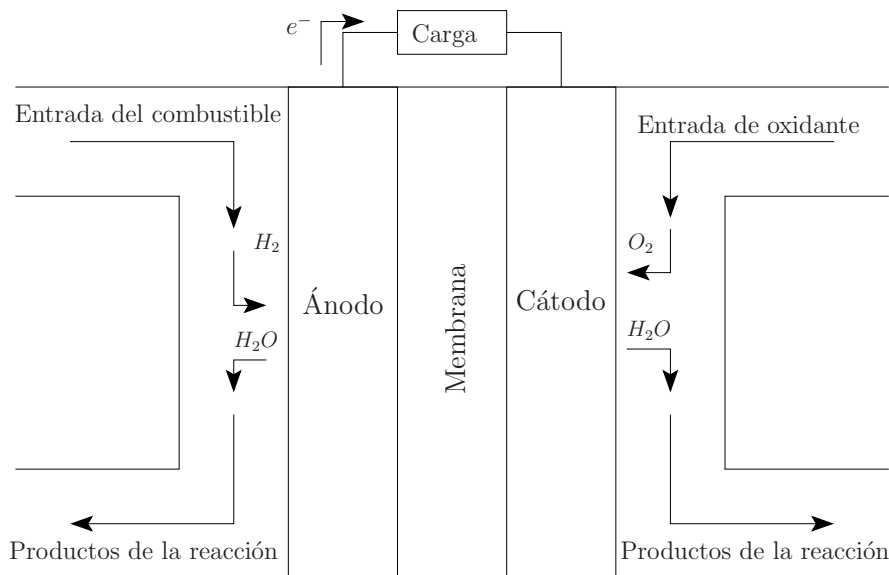


Figura 6: Esquema de una celda individual de hidrógeno

En secciones posteriores se analiza con detalle el funcionamiento de cada una de las partes de una celda de combustible. En términos generales, el funcionamiento de la celda se describe

de la siguiente forma:

1. El hidrógeno y el oxígeno son suministrados al ánodo y al cátodo respectivamente. Las tres razones principales por las que se escoge el hidrógeno y el oxígeno como combustible y oxidante de la reacción química que se produce en la celda de combustible:
 - a) El hidrógeno es altamente reactivo, además de ser uno de los elementos más abundantes en la naturaleza, aún incluso en el universo.
 - b) El oxígeno es abundante y de fácil adquisición, ya que se puede utilizar el aire que se encuentra en el ambiente.
 - c) El producto de desecho al utilizar ambos elementos es agua, que no es contaminante del ambiente, véase (10).
2. En los electrodos se producen las reacciones químicas para disociar el hidrógeno (en el ánodo) y para la combinación del oxígeno y el hidrógeno para la producción de agua (en el cátodo).
3. Los electrodos deben ser tratados con catalizadores para facilitar la reacción química en ambos. El catalizador de mayor uso, es el platino (*Pt*).
4. La membrana emplea medios hidrofílicos para transportar los iones entre los electrodos, apoyado sobre una estructura hidrofóbica. Esta es la razón por la que se requiere un manejo adecuado del agua de la celda, ya que por un lado debe existir un contenido acuoso suficiente para facilitar el transporte a través de la membrana y que no se produzca la inundación de los electrodos, que produce el efecto contrario.

2.3. Celdas de combustible tipo PEM

Las celdas de combustible tipo PEM tienen una configuración como la mostrada en la figura 6, en donde se mostró la distribución de forma general. En la figura 7 se muestra la celda de hidrógeno con más detalle.

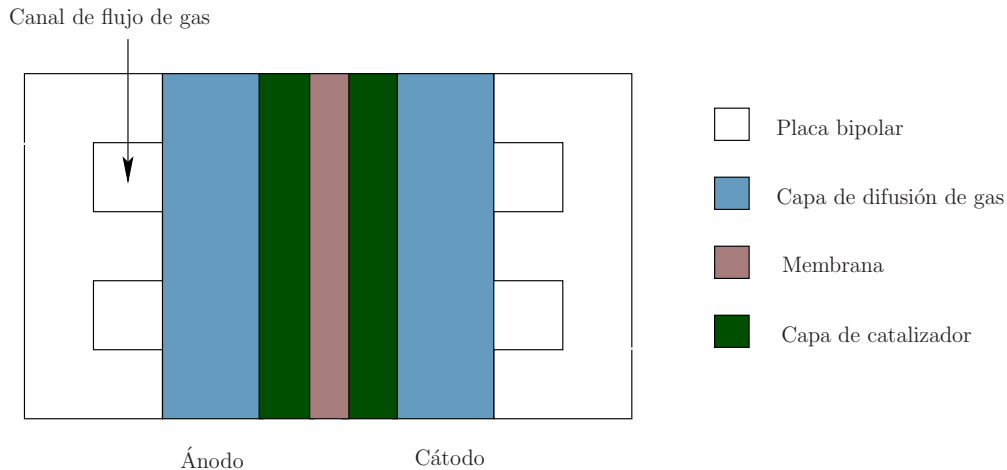


Figura 7: Diagrama de secciones de la celda de hidrógeno.

2.3.1. Membrana de intercambio de protones

La membrana de intercambio protónico tiene dos funciones principalmente, por un lado se trata de una barrera que impide que el combustible (hidrógeno) atraviese del ánodo hacia el cátodo y por el otro funciona como el medio de transporte de los iones que resultan de la disociación de las moléculas de hidrógeno [7].

El material empleado para la construcción de la membrana, en el caso de las celdas de hidrógeno tipo PEM, es el Nafión[®] [7]. Este compuesto tiene como base el polietileno, que es modificado por medio de la sustitución de los átomos de hidrógeno, presentes en la estructura química del polímero, por átomos de flúor¹⁰. El proceso descrito produce el compuesto denominado politetrafluoroetileno (PTFE) o comúnmente llamado teflón.

El siguiente paso en la preparación del polímero, empleado como electrolito en la celda de hidrógeno, es el de sulfonar el PTFE¹¹ [6]. La presencia del grupo sulfónico en la estructura química de la membrana le confiere resistencia a la degradación además de un período prolongado de funcionamiento¹².

¹⁰Este proceso es llamado perfluorinización.

¹¹Sulfonar el compuesto de PTFE indica que un grupo sulfónico (del tipo SO_3^-) es añadido a la estructura química de éste.

¹²Según [10], los estudios muestran que este tipo de membranas presentan ciclos de vida superiores a 50000 horas.

En la figura 8 se muestra el esquema básico de la membrana de intercambio protónico para una celda tipo PEM. Las membranas perfluoradas, categoría a la que pertenece el Nafión[®], presentan en general las siguientes características [10]:

1. Alta conductividad protónica.
2. Alta estabilidad química.
3. Alta resistencia mecánica.

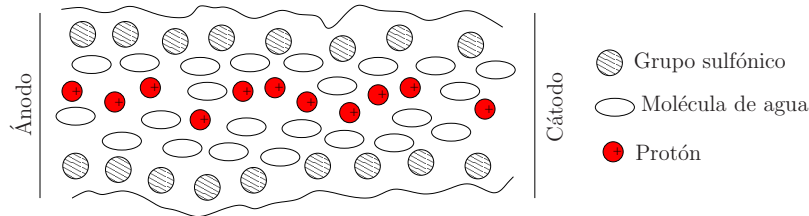


Figura 8: Esquema simple de la membrana de intercambio protónico de la celda tipo PEM.

La razón por la que este polímero es utilizado como electrolito para las celdas de combustible es debido a que combina la propiedad hidrofóbica del PTFE con la propiedad hidrofílica del grupo sulfónico. La propiedad hidrofóbica contribuye a eliminar el agua que se produce como resultado de la oxidación del combustible (hidrógeno), con lo que se evita el exceso de humedad de la membrana [2].

Como resultado de la oxidación del hidrógeno, se obtiene un electrón libre y un ión H^+ . La atracción producida entre el ión liberado durante la oxidación y el grupo sulfónico SO_3^- origina la formación de zonas hidrofílicas, que son responsables del transporte de los iones a través de la membrana [2]. De esta forma, la estructura hidrofóbica sirve como esqueleto del sistema de transporte de iones H^+ , mientras la estructura hidrofílica es el medio de transporte empleado.

El manejo de la cantidad de agua presente en la celda de hidrógeno es de suma importancia ya que esto determina el tamaño de las zonas hidrofílicas y por lo tanto el establecimiento de los canales para la conducción protónica [10].

La conducción del electrolito aumenta bajo dos circunstancias. En el primer caso, como función de la humedad de éste, ya que a medida que la humedad aumenta la conducción protónica de la membrana también lo hará. En segundo caso, la conducción aumenta con temperatura baja, esto debido a la incapacidad del polímero de retener el líquido a temperaturas elevadas (mayores a 100 °C), razón por la que el Nafión[®] es empleado en celdas de hidrógeno con temperaturas de operación bajas [6].

En la figura 9 se muestran las zonas hidrofílicas e hidrofóbicas que forman parte de la construcción de la membrana. En esta figura también se señalan las tres fases que definen el modelo de Yeager para explicar la conducción de la membrana.

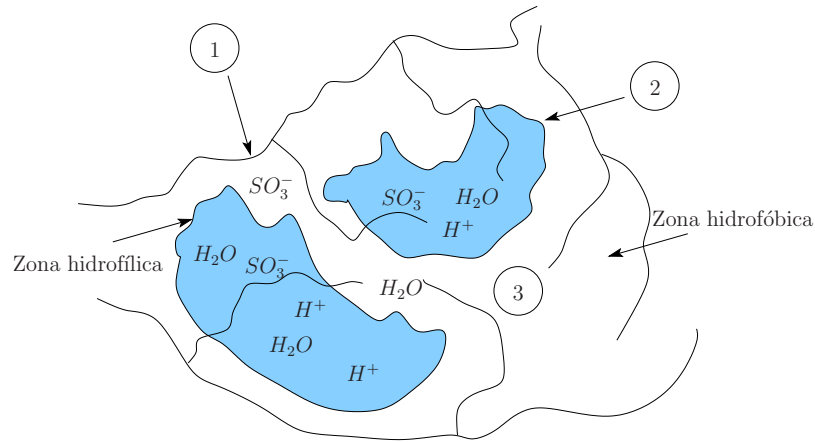


Figura 9: Modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad protónica del Nafión®.

Según este modelo, el comportamiento de conducción iónica de la membrana de intercambio protónico se resume en los siguientes puntos [10]:

1. Región uno

Se refiere a la zona hidrofóbica de la membrana. Esta es la red conformada por los fluorocarbonos, provee de consistencia estructural a la membrana y es responsable de sus propiedades mecánicas [10].

2. Región dos

Esta zona describe el comportamiento de la parte hidrofílica de la membrana. Es en esta área donde se producen las aglomeraciones de iones y moléculas formadas por interacciones electrostáticas [10].

Las interacciones entre los iones H^+ y las moléculas del grupo sulfónico son las responsables de la conductividad protónica de la membrana [10]. Los iones de H^+ se transportan al combinarse con el agua presente en el medio, de forma que avanzan a través del medio hidrofílico que se origina por el grupo sulfónico.

Es importante mantener un control sobre la humedad en la membrana. En general y considerando que no se ha sobrepasado el nivel normal de agua de la membrana, con un aumento de la humedad en esta se promueve el crecimiento de las zonas hidrofílicas, que finalmente se unen entre si para formar un canal para la conducción de los iones H^+ a través de la membrana.

3. Región tres

Es la zona intermedia en la que quedan algunos iones y moléculas en libertad por lo que no tienen participación en el establecimiento del fenómeno de conducción de la membrana de intercambio protónico.

En relación con el funcionamiento a nivel microscópico de la membrana de intercambio protónico, se presentan dos aspectos relevantes para el análisis de la eficiencia de la celda de hidrógeno.

El primer aspecto es la aparición de una corriente interna, que se produce como resultado del uso de una membrana no ideal, por lo que se produce la fuga de electrones a través de ésta y no a través del circuito externo donde se conecta la carga.

El segundo aspecto se refiere al manejo del agua en la celda de combustible. La magnitud de la resistencia de la membrana está determinada por la humedad relativa de ésta, ya que como se ha explicado con anterioridad, el medio de transporte de los iones de H^+ es de tipo hidrofílico, por lo que requiere el establecimiento de mecanismos de control para garantizar que la celda sea hidratada correctamente y que se elimine el exceso de agua para evitar la inundación o encharcamiento de los electrodos.

Densidad de corriente interna La densidad de corriente interna es un fenómeno debido a dos situaciones particulares que se producen en la interfaz entre el electrodo y la membrana:

1. *Corriente de fuga.*

La corriente de fuga se debe fundamentalmente a la capacidad de la membrana, que no es ideal, para transportar los electrones que resultan de la disociación del combustible en el ánodo. Los electrones que participan de esta corriente no aportan a la corriente entregada a la carga, ya que no circulan por el lazo externo, donde está conectada la carga [6], esto además se traduce en una menor potencia entregada a la carga.

En la figura 10, de forma gráfica, la corriente de fuga de una membrana no ideal.

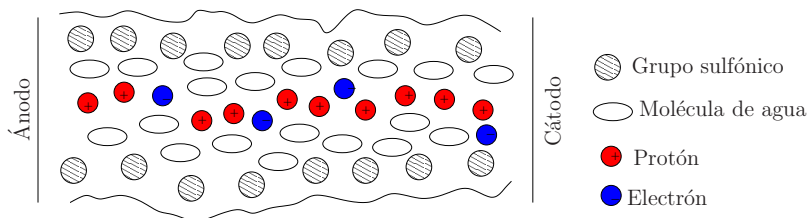


Figura 10: Corriente producida por la fuga de electrones a través de la membrana.

2. Cruce de combustible.

Por otra parte, el fenómeno de *cruce de combustible*, se refiere al paso del combustible (hidrógeno) a través de la membrana. A pesar de tener un alto rendimiento, sólo un 60 % del combustible reacciona con el ánodo de la celda, el restante 40 % reacciona con el cátodo [4]. Al producirse una filtración de combustible, éste es transportado por el agua presente en la celda hacia el cátodo [2].

Debido a que en el cátodo está construido con el mismo catalizador del ánodo (platino), el combustible filtrado por la membrana reacciona con el oxígeno que se encuentra en el cátodo y produce un cortocircuito químico (o “*Fuel crossover*”) [4], este efecto produce una corriente no aprovechable para la carga conectada a la celda de combustible.

En la figura 11 se muestran los dos fenómenos descritos anteriormente y que originan la densidad de corriente interna en una celda de combustible.

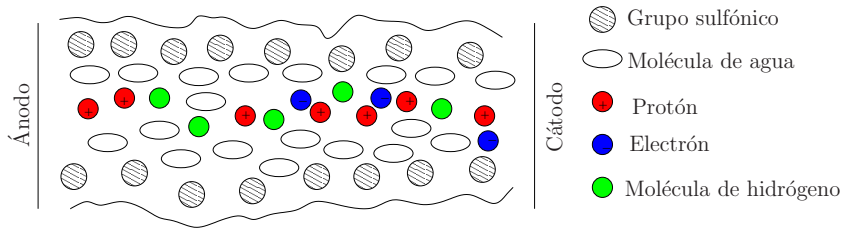


Figura 11: Suma de los fenómenos de corriente de fuga y cruce de combustible que originan la densidad de corriente interna

El efecto del cruce de combustible supone que siempre se consume hidrógeno, aún en los casos en que la celda no forme parte de un sistema de energía o incluso que se encuentre desconectada [7].

Se han propuesto soluciones para la reducción de estos fenómenos, entre las más importantes se citan las siguientes [4]:

1. Mayor rendimiento de las reacciones en el ánodo de la celda, lo que se logra por medio de la utilización de nuevos elementos como catalizadores¹³.
2. La sustitución total o parcial de la membrana de Nafion[®], para lo que se presentan las siguientes opciones:

¹³De acuerdo con el Dr. Orlando Bravo, el catalizador que brinda un mejor rendimiento es el platino (*Pt*). Según [3], se investiga también el uso de catalizadores como una mezcla de *Pt* con otros elementos como el rutenio (*Ru*) y el estaño (*Sn*), que han mostrado una mayor tolerancia al envenenamiento con *CO*₂

- a) Membranas poliméricas construídas a partir de otros materiales.
- b) Nuevos conductores protónicos basados en vidrio.
- c) Conductores protónicos construídos a partir de materiales híbridos con orgánicos e inorgánicos.
- d) Membranas cerámicas nanoporosas.

Debido a que el efecto de la corriente interna así como el de cruce de combustible son equivalentes [6], al efecto total se le ha nombrado densidad de corriente interna. En las siguientes secciones, ambos efectos serán incluidos como una única variable dentro de las expresiones matemáticas que describen el comportamiento de la celda.

2.3.2. Electrodo

Una celda de combustible está conformada por dos electrodos porosos, que además son conductores eléctricos. Cada electrodo utiliza como catalizador el platino (*Pt*), con el objetivo de acelerar las reacciones químicas, oxidación en el caso del ánodo y reducción en el caso del cátodo [5].

En la figura 12 se muestra la estructura del electrodo. Se trata de un puente que transfiere los iones H^+ , obtenidos como resultado de la reacción química, hacia el electrolito. El electrodo está formado por una capa de difusión de gases y una capa del catalizador.

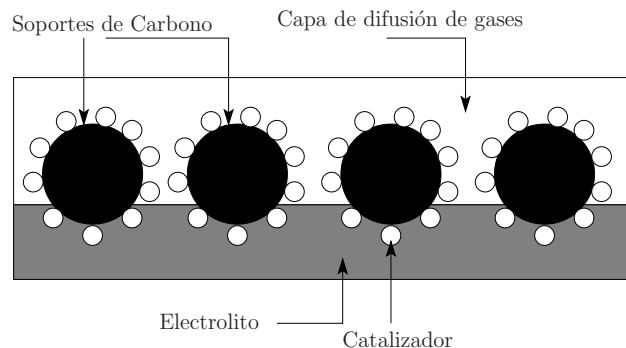


Figura 12: Estructura del electrodo.

La sección de mayor peso y funcionalidad en la estructura del electrodo es el catalizador. La optimización en la dispersión del catalizador ha permitido reducir la cantidad de *Pt* requerida para producir las reacciones químicas necesarias.

En el pasado, se requería de 28 mg/cm^2 , pero en la actualidad se emplea 0.2 mg/cm^2 [4]. Este aspecto que se ve reflejado no sólo en la construcción de la celda, si no además en el costo de ésta¹⁴.

¹⁴Para abril del 2010, un gramo de platino tenía un costo de \$60.41.

Catalizador. La función del catalizador es facilitar la ocurrencia de las reacciones tanto en el ánodo como el cátodo. Como se mencionó anteriormente, el elemento más común para ser utilizado como catalizador es el *Pt*.

Los experimentos llevados a cabo han demostrado que no todos los metales son capaces de cumplir la función de catalizador de la reacción química del hidrógeno, ya que se requiere que el hidrógeno sea absorbido en la superficie de estos metales en forma de átomos. Este proceso es llamado adsorción química del hidrógeno [13].

Debido al elevado costo de este elemento, se debe optimizar la distribución de éste en la estructura del electrodo. Además debe ser soportado de forma correcta para que se produzca un incremento en el área de contacto entre éste y los reactantes [3] [13].

Las investigaciones actuales buscan la utilización de platino en escala nanométrica¹⁵ dispersado sobre partículas de carbono [4]. Esta distribución permite, por un lado la reducción de la cantidad de platino necesaria y por el otro potencia la capacidad de este elemento como catalizador, ya que provee de una mayor área de contacto con los gases.

En este sentido, el catalizador debe ser examinado desde dos perspectivas, por un lado la construcción del soporte correcto y en segundo lugar la durabilidad de éste. El soporte con mejor rendimiento es el constituido a partir de carbono mezclado con algún ionómero¹⁶ [10]. Esto porque el ionómero agrega la característica hidrofóbica al soporte, la cual es deseable ya que contribuye al manejo del agua en la pila [3].

La selección del soporte del catalizador debe tomar en cuenta los siguientes aspectos [3]:

1. Conductividad electrónica alta.
2. De bajo costo y abundante.
3. Con superficie apta colocar el *Pt*.

El tipo de ionómero que se emplea en el catalizador puede ser diferente del que se emplea en la membrana, ya que las funciones son diferentes para cada uno¹⁷, sin embargo esto podría provocar pérdidas elevadas como consecuencia de la incompatibilidad de ambos ionómeros [10].

La durabilidad del catalizador se examina desde el punto de vista de la degradación del *Pt* o del soporte de éste. Las partículas del catalizador tienden a reagruparse en zonas específicas del soporte, lo que resulta en la reducción del área activa de la capa de catalizador

¹⁵Las partículas de platino empleadas tienen un tamaño entre 2 y 6nm aproximadamente [10]

¹⁶Ejemplo de ionómero es el Nafion®.

¹⁷En el caso de la membrana se espera una alta conductividad protónica e impermeabilidad a los reactantes mientras que en los electrodos se espera el paso de los gases y que funcione como facilitador de las reacciones que se producen en esta zona de la celda.

y el rendimiento de la celda de combustible disminuye como resultado de este comportamiento [10].

En la figura 13 se muestra, de forma conceptual, la acumulación del catalizador en algunas zonas del soporte. En el caso del soporte, este tiende a degradarse debido al ambiente corrosivo en el que se encuentra [10].

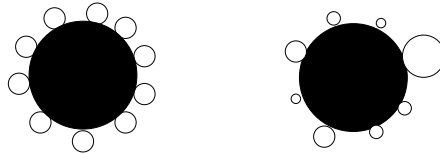


Figura 13: Degradación y acumulación del catalizador.

La pureza del combustible tiene un efecto directo sobre la vida útil de la celda [13]. Si los gases, administrados a los electrodos de la celda, tienen algún grado de impureza esto implica además que en su composición contienen dióxido de carbono (CO_2) y/o monóxido de carbono (CO), por lo que puede provocarse el envenenamiento del catalizador.

El envenenamiento por CO_2 se produce ya que las partículas del catalizador absorben este compuesto y pierden la capacidad de efectuar la reacción química con el gas. En el caso del CO se produce envenenamiento debido a que a partir de este compuesto es posible obtener CO_2 [10] tal como se muestra en la (2).

Capa de difusión de gases. La capa de difusión de gases, con un grosor entre 100 y 300 μm , se encarga de la difusión de los gases en el catalizador, además contribuye al manejo del agua en la celda, esto porque es tratada con ionómeros para hacerle una estructura hidrofóbica [3].

El tratamiento de esta sección del electrodo es complejo, esto debido a que se requiere mantener el equilibrio para no afectar los procesos termodinámicos y cinéticos relacionados con el transporte de masas [3].

Otra situación que agrega complejidad a esta capa, es la del tratamiento hidrofóbico que se le proporciona. Aunque el compuesto empleado para aplicar este tratamiento no se caracteriza por poseer conductividad eléctrica, la capa de difusión de gases debe tener las siguientes propiedades [13]:

1. Superficie hidrofóbica.
2. La conductividad eléctrica del electrodo no debe ser afectada.
3. La actividad catalítica del electrodo debe conservarse.

Bajo esta perspectiva, las funciones principales de la capa de difusión de gases son [10]:

1. Difundir, de forma eficiente, los gases empleados en la celda de hidrógeno hasta que estos entren en contacto con el catalizador. En el caso de ánodo debe difundir el combustible o hidrógeno y en el caso del cátodo, el oxígeno.
2. Conducir los electrones, que resultan de la reacción en el ánodo, hasta la placa bipolar, de manera que estos puedan circular hacia la carga en el circuito externo.
3. Permitir la adecuada evacuación del agua.
4. Soporte mecánico a la estructura de la pila.

2.3.3. Placas bipolares

Las placas bipolares son los elementos de entrada a los gases [10], como se observa de la figura 7. Para un diseño eficiente de la celda de combustible, se debe tomar en consideración aspectos de peso y costo de las placas bipolares. Dentro de las funciones de las placas bipolares se encuentran [10]:

1. Suministrar los reactantes tanto al ánodo como al cátodo.
2. En una configuración en pila, las placas bipolares funcionan como conexión eléctrica entre las celdas individuales.
3. Contribuyen a la evacuación del agua y el calor, que se acumulan principalmente en el cátodo de la celda.
4. Ofrecer resistencia mecánica para la celda.

En procura de un correcto diseño de las placas bipolares, se deben considerar dos aspectos de relevancia en el funcionamiento de una celda de hidrógeno:

1. Se debe utilizar un material que sea resistente ante un ambiente de trabajo extremo, además de que debe presentar sencillez para ser manipulado. Por lo que este material debe cumplir, al menos, con las siguientes características [10]:
 - a) Alta conductividad eléctrica.
 - b) Alta impermeabilidad a los reactivos.
 - c) Fácilmente mecanizable.
 - d) Alta resistencia estructural.

- e) Elevada resistencia a la corrosión.
- f) Presentar baja resistencia térmica.
- g) El material debe ser ligero.
- h) Debe tener un bajo coste.

2. Además se debe procurar que el diseño de los canales que distribuyen los gases a los electrodos, facilite la entrada de los reactivos sin que por esto se produzca un efecto negativo en la evacuación del agua.

En relación con el tipo de material que debe emplearse se han realizado estudios que han agrupado los materiales en tres áreas de importancia: grafito, compuestos con carbono y compuestos metálicos [10]. En el cuadro 6 se muestran las principales características de estos grupos:

Cuadro 6: Resumen de las características de los materiales empleados con mayor frecuencia para la construcción de placas bipolares [14].

Material	Ventajas	Desventajas
Grafito	Resistencia a la corrosión Baja resistencia eléctrica Baja resistencia de contacto	Pobres propiedades mecánicas Porosidad Alto peso y volumen Alto coste de procesamiento
Compuestos carbón-carbón	Baja densidad Resistencia a la corrosión Baja resistencia de contacto	Baja resistencia mecánica Baja conductividad Alto precio
Compuestos carbón-polímero	Bajo costo Resistencia a la corrosión Bajo peso No necesaria mecanización Disponibilidad materias primas	Baja resistencia mecánica Baja conductividad
Metal	Buena conductividad eléctrica Alta conductividad térmica Bajo costo Propiedades mecánicas Fácil fabricación Volumen reducido	Corrosión severa

2.4. Eficiencia de la celda de combustible

2.4.1. Eficiencia ideal de la celda de combustible

La eficiencia de una celda de combustible está dada por el cociente entre la energía utilizada y el cambio en la energía química almacenada [8], lo que se observa en la ecuación 11:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (11)$$

En términos generales, la eficiencia máxima de una celda de combustible está dada por la ecuación 11, si se toma en cuenta que el máximo valor de energía libre de Gibbs¹⁸ que es posible obtener de una celda es de $\Delta G = -237,2kJ/mol$:

$$\eta_{max} = \frac{-237,2kJ/mol}{-286kJ/mol} = 0,83 \quad (12)$$

2.4.2. Eficiencia real de la celda de combustible

Con un 83% de eficiencia máxima o ideal que se puede obtener de una celda de combustible, el razonamiento que permitiría obtener la eficiencia real de este dispositivo se muestra en (13) [8]:

$$\eta_{real} = \frac{P_{real}}{P_{ideal}} = \frac{V_{real}i}{\frac{V_{ideal}i}{0,83}} = \frac{0,83V_{real}}{V_{ideal}} \quad (13)$$

La tensión eléctrica ideal para condiciones de presión de 1atm y 25°Ces de $V_{ideal} = 1,229V$, además considere que $V_{real} = V_{celda}$, por lo que la eficiencia real está dada por la expresión de (14) [8]:

$$\eta_{real} = \frac{0,83V_{celda}}{1,229} = 0,675V_{celda} \quad (14)$$

¹⁸Para un sistema reversible, la energía libre de Gibbs es equivalente al trabajo eléctrico ($W(t)$) que se entrega a la carga. El trabajo eléctrico está dado por el producto de la carga por la tensión eléctrica de la celda, $W(t) = -2N_a e V_{celda}(t)$, donde N corresponde al número de avogadro y e es la carga del electrón.

2.5. Estado del arte

La celda de combustible fue construida, por primera vez, por Sir William Grove¹⁹ en 1839, que llamó inicialmente pila de gas. Su construcción se basó en una serie de electrodos inmersos en una solución salina [7].

Sin embargo, los descubrimientos que se realizaban en ese momento entre los que se contaba el motor de combustión, provocaron que el desarrollo de la pila de combustible se estancara, hasta que en década de 1960 se produjera su auge de la mano del desarrollo de la era espacial [6].

En los años sesenta, el desarrollo de vehículos espaciales requirió el diseño de una fuente de energía con una mayor eficiencia y una mayor funcionalidad. Las celdas de combustible fueron utilizadas dentro de estos diseños debido a que cuenta con las siguientes características:

1. Es capaz de producir la energía requerida por los sistemas a bordo de los vehículos espaciales.
2. Produce agua que puede ser consumida por una persona mientras se encuentra en el espacio.
3. Se reduce el peso del vehículo espacial ya que únicamente se requiere hidrógeno y oxígeno, en su forma gaseosa.
4. Se ahorra espacio ya que el agua se produce por las reacciones químicas de la celda y no debe ser transportada desde la Tierra.

Para entender la forma en que se analiza la eficiencia de un sistema de combustión, de forma que se pueda establecer la comparación con las celdas de hidrógeno, se debe comenzar por definir que la eficiencia de un sistema de este tipo está determinado por el ciclo de Carnot²⁰.

Este ciclo establece que del calor Q_0 , que una máquina térmica acepta, de una fuente de temperatura T_0 , una parte se convierte en energía y la otra porción es trasladada a un sumidero de calor con una temperatura menor T_1 a la de la fuente T_0 (donde $T_0 > T_1$, con T_0 y T_1 en Kelvin), lo que se muestra en la figura 14. La eficiencia en este caso está dada por la expresión de (15) [8].

¹⁹Físico británico nacido en Swansea en 1811. Fue abogado y además se dedicó a la investigación de los fenómenos electromagnéticos.

²⁰Nicolas Léonard Sadi Carnot, ingeniero francés que desarrolló detalladamente la teoría de la máquina térmica, lo que además le llevó a desarrollar el campo de la termodinámica, todo esto en su obra de 1824 “*Reflexiones sobre la potencia motriz del fuego y sobre las máquinas adecuadas para desarrollar esta potencia*”.

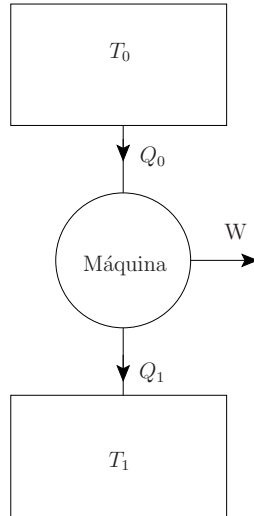


Figura 14: Esquema de la máquina de Carnot para determinar la eficiencia de un sistema de combustión.

$$\eta_{carnot} = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \quad (15)$$

La eficiencia de los vehículos impulsados por celdas de combustible, no está limitada por el ciclo de Carnot, razón por la que la eficiencia de éstos es mayor que la de los vehículos convencionales impulsados por una fuente de energía de combustión interna²¹.

No sólo este factor ha determinado de forma favorable la utilización de la pila de combustible como nueva fuente de potencia, si no que además se toma en cuenta otra característica de este sistema, que fue comentada anteriormente, y es la producción de agua para abastecer de este líquido a los vehículos espaciales.

En la actualidad, las celdas de hidrógeno son empleadas en todo tipo de aplicaciones, que van desde las mencionadas aplicaciones espaciales hasta para vehículos de transporte, tanto liviano como para vehículos de mayor tamaño y por ende con mayores necesidades de potencia, como es el caso de los autobuses. De acuerdo con [8], los campos en los que se proyecta un crecimiento importante de la utilización de las celdas de combustible como fuente de energía son:

1. Fuentes de energía estacionarias y portátiles.
2. Sistemas de transporte.
3. Como respaldo de otras fuentes de energía.

²¹Se ha comprobado que la eficiencia de una celda de hidrógeno (55 % al 60 %) es mayor que la que se puede obtener a partir de un sistema de combustión común (20 % al 25 %) [8].

4. Para la generación de energía en centrales eléctricas.
5. Para uso residencial de la generación de energía eléctrica.

En relación con los modelos que se han establecido para la celda de hidrógeno, se pueden organizar en dos direcciones de acuerdo con [6]:

1. El modelado semianalítico.
2. El modelado empírico.

El modelo semianalítico busca la obtención de una respuesta general para el sistema, donde las principales características de este modelo son la aplicabilidad a diferentes tipos de celdas y distintos puntos de operación [6].

Además requiere tener algún grado de conocimiento del comportamiento de la pila de combustible, ya que es necesario para el análisis de los datos y los procedimientos que se llevan a cabo para obtener el modelo.

En el caso del modelo empírico, no se requiere tener conocimientos extensos sobre la dinámica de la celda de combustible y se tiene la desventaja de que el modelo obtenido no es aplicable a una celda diferente de la empleada para obtenerlo, por lo que el modelo representa el comportamiento de la celda específica utilizada para las mediciones [6].

De acuerdo con [6], para llevar a cabo un modelo empírico se utilizan las ecuaciones empíricas que predicen la curva de polarización de la celda de hidrógeno o el método de circuitos equivalentes. En ambos casos se requiere del uso de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)²² con la que se obtienen parámetros tales como el valor de la capacitancia de doble capa, la conductividad de la membrana y la resistencia a la transferencia de la carga.

Dichos parámetros EIS deben ser interpretados de forma distinta en relación con el análisis hecho. En el caso del modelado a través de ecuaciones, estos parámetros representan los diferentes componentes del circuito eléctrico equivalente que presenta un comportamiento corriente-voltaje similar al de una celda de combustible [6].

En el caso de la curva de polarización, representan los fenómenos físicos que se presentan en la celda real y que afectan el desempeño de ésta, estos fenómenos son la actividad catalítica, inundación de electrodos, el efecto de la temperatura y de la presión de los reactantes [6].

El modelo propuesto por [6], es del tipo semianalítico, por lo que busca la obtención de ecuaciones que permitan describir de forma general, el comportamiento de las celdas de combustible con membrana intercambiadora de protones (tipo *PEM*).

²²*Electrochemical Impedance Spectroscopy* por su siglas en inglés.

Para lograrlo, se basan en el análisis matemático de los distintos aspectos que describen una celda de hidrógeno a nivel general²³.

Según [6]: “*un modelo semianalítico permite predecir el comportamiento de una sola celda, extrapolarse a celdas de distintas características y escalarlo hasta un stack de N número de celdas, consumiendo tiempos de cálculo muy breves*”. El modelo de [6] además hace uso de las mediciones para sustentar el análisis teórico hecho para obtener las expresiones matemáticas que describen el comportamiento de una celda de hidrógeno.

El modelo que se plantea en [6] tiene como referencia el modelo de [8]. En este caso, [8] plantea una tesis orientada hacia las aplicaciones de las celdas de hidrógeno en sistemas de potencia. El modelado presentado por [8] es del tipo semianalítico, con lo que una vez más se busca una solución sencilla y que exprese de forma correcta el comportamiento de una celda tipo *PEM* por medio de la descripción matemática de sus características dinámicas más importantes.

El modelo planteado por [5] toma en cuenta los resultados obtenidos tanto por [8] como por [6]. Los resultados obtenidos por los tres trabajos presentan semejanza, lo que implica que validaron los resultados obtenidos para los tres modelos, esto porque cumple correctamente con el principio que establece que un modelo matemático debe ser reproducible.

Tanto [7] como [11] desarrollan un modelo semianalítico donde se procura establecer las expresiones que describan la dinámica de una celda de combustible.

En otros desarrollos que se han llevado a cabo en esta misma área se encuentra el trabajo de [9] y [12]. En el caso de [9] se estudia la respuesta de una pila de celdas de combustible tipo PEM con características tales como una humedad relativa de entre el 30 % y el 80 % y temperatura de operación de entre 5 °C y 55 °C. Además presenta un manejo pasivo de la cantidad de agua presente en la pila, dicho manejo se produce a través de un cátodo abierto que presenta un exceso de oxígeno, condición que aplican no sólo para el manejo del agua si no también para el enfriamiento del sistema.

El estudio hecho por [9] muestra que el desempeño de la celda de hidrógeno está directamente relacionado con la temperatura de trabajo del sistema así como la humedad. En el primer caso, se obtuvo que un incremento en la temperatura produce una reducción en el desempeño de la pila, ya que esta situación implica que la resistencia de la membrana incrementa de forma proporcional con la temperatura.

En el caso del manejo inadecuado del agua, se tienen dos posibles resultados, por un lado si se tiene un exceso de agua se propicia la contaminación de los electrodos de las celdas, mientras que si se tiene una ausencia de agua en la pila se produce la deshidratación de la

²³Estos aspectos comprenden el análisis de las características eléctricas, termodinámicas y de construcción de la celda.

membrana [9], por lo que ambas situaciones implican un impacto negativo de la respuesta de la pila de combustible con el consecuente decaimiento de la tensión de salida de la pila.

Otro resultado producto de esta investigación de [9] muestra que en una pila, cada una de las celdas que la constituyen tiene un comportamiento diferente.

Por lo que el comportamiento de la pila, como un todo, se expresa como la sumatoria de cada uno de estos comportamientos individuales. Bajo esta perspectiva algunas de las celdas contribuyen a la tensión de salida de la pila mientras que otras pueden ser vistas como pérdidas y deben ser restadas a esta tensión.

En [12] se trata de demostrar que el método de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es el método más confiable para medir el comportamiento de la celda durante su funcionamiento. En este caso, el estudio se dirige hacia el fenómeno de degradación en la celda de combustible, debido a la disminución de la cantidad de reactante que se proporcionan a los electrodos de la pila.

Además [12] define que las causas de que se produzca la falta de reactantes en los electrodos se debe a cuatro razones básicas:

1. Pobre manejo de la temperatura de la celda de combustible, ya que como se mencionó anteriormente, [9] definió que existe una relación de proporcionalidad entre la resistencia protónica de la membrana y la temperatura de operación de la celda, donde un incremento en la resistencia de la membrana se ve reflejada en una mayor dificultad para el transporte de los protones a través de esta.
2. Pobre manejo de la humedad de la celda. En [9], se establece que tanto la ausencia como el exceso de agua en la celda de hidrógeno representa un problema para el correcto funcionamiento de la celda, esto porque tanto la contaminación de los electrodos como la deshidratación de la membrana tienen efecto directo sobre la capacidad del sistema para transportar las cargas a través de éste.
3. Pobre distribución de masa, el transporte de masas en la celda de hidrógeno es un proceso de suma importancia, ya que está directamente relacionado con el comportamiento de la tensión de salida de la celda de hidrógeno.
4. Pobre alimentación de los gases a los electrodos, que es la distribución no homogénea de estos debida en algunas ocasiones, a problemas con la presión de los reactantes.

La mayoría de la literatura de consulta que se encuentra a disposición trata el tema desde un punto de vista de semianálítico simple, esto con la intención de simplificar la descripción del comportamiento de estos dispositivos, esto sin dejar de lado la consideración de que la

equivalencia obtenida, debe representar una celda de hidrógeno en todos sus aspectos más relevantes.

En otros casos, los trabajos revisados se dirigen al análisis de fenómenos específicos y que forman parte de la caracterización del comportamiento de una celda de hidrógeno real.

Dichos fenómenos definen el peso de cantidades físicas sobre el funcionamiento de la celda de combustible, estas cantidades físicas son la temperatura de operación, la presión de los gases usados como reactantes y el efecto de la humedad que son mencionadas como las de mayor importancia.

3. Factores que afectan el desempeño de la celda de hidrógeno

3.1. Introducción

Un sistema de producción de energía basado en reacciones químicas es afectado por variables físicas que determinan su funcionamiento y la facilidad con que los procesos químicos se llevan a cabo.

Esta situación tiene un efecto directo sobre la eficiencia del sistema. En el caso de las celdas de combustible, se establecen tres variables físicas fundamentales que afectan su desempeño, éstas son la presión de los gases suministrados a los electrodos, la temperatura de operación del sistema y el manejo del agua presente en la estructura de la celda.

En esta sección se explica cada uno de estos factores, además se detalla el fenómeno de la capacitancia de doble capa que también tiene efecto sobre el comportamiento de la tensión de salida de la celda.

3.2. Presión de los gases

La presión de los reactantes está relacionada directamente con la eficiencia de la celda de combustible, esto ya que esta variable física contribuye a la reducción de las pérdidas por activación y por concentración.

En la figura 15 se observa que la presión de los gases tiene la función de llevarlos a través de la capa de difusión, con lo que los gases se encuentran distribuidos de una forma más eficiente sobre la capa de catalizador, lo que favorece la reacción química así como reduce el gradiente de concentración del gas que se forma entre el canal de flujo del gas y el electrodo.

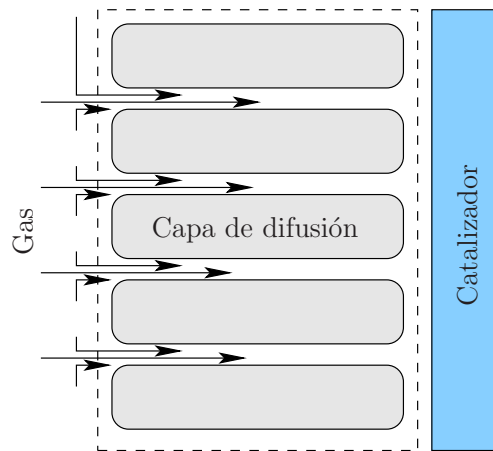


Figura 15: Efecto de la presión del gas suministrado sobre la capa de difusión del electrodo.

La presión entonces tiene un impacto directo sobre la cantidad de gas que es efectivamente utilizado en los electrodos, además de que define los cambios en la velocidad de reacción tanto en el ánodo como en el cátodo.

Esto es provocado debido a que la velocidad de la reacción electroquímica es proporcional a las presiones parciales de los gases utilizados para alimentar los electrodos (hidrógeno y oxígeno en este caso) [8].

En la figura 16 se muestra la contribución de la presión a la velocidad de las reacciones químicas, ya que con el aumento de la presión, se garantiza la presencia de gas en el catalizador, por lo que a medida que éste es consumido como parte de la reacción química, siempre hay combustible para continuar con la reacción.

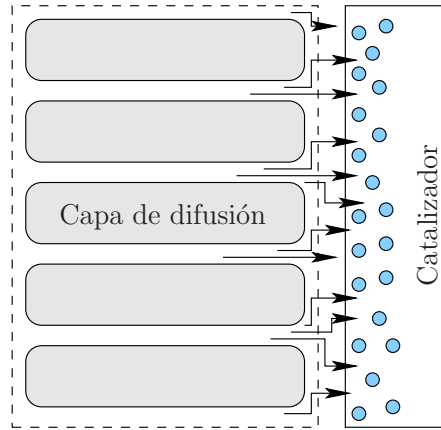


Figura 16: Efecto de la presión del gas suministrado sobre la capa de catalizador del electrodo.

Estas dos condiciones contribuyen a la reducción de las pérdidas por concentración y las pérdidas por activación. En el primer caso como se mencionó, se presenta una reducción de la diferencia de concentraciones entre el canal de flujo, que lleva el gas hacia el electrodo, y el electrodo mismo. Esto porque a una presión constante, el transporte de masas tiende a ser constante.

En el segundo caso, se tiene una mayor cantidad de combustible en contacto con el catalizador, por lo que se facilita la ocurrencia de las reacciones químicas. Implícitamente se entiende que se mejora en coeficiente de transferencia de las reacciones, ya que se tiene una mayor cantidad de las especies en la zona catalítica, lo que permite una mayor interacción entre ellas.

En la figura 17 se muestra el efecto, desde un punto de vista conceptual, de la variación de la presión de los gases que alimentan la celda en la tensión de Nernst, para la que se cumple que $P_1 > P_2$.

En términos generales, el comportamiento de la tensión de salida de la celda con respecto a la presión, sigue la tendencia mostrada en la figura 17, tal como se muestra en la figura 42.

Esto implica que a menor presión del hidrógeno y el oxígeno, que son alimentados al ánodo y cátodo respectivamente, se debe esperar que la tensión obtenida a la salida tienda a disminuir debido a que las pérdidas por transporte de masas y de activación incrementan como resultado de la aparición del gradiente de concentración y del poco acceso del combustible a la zona catalítica.

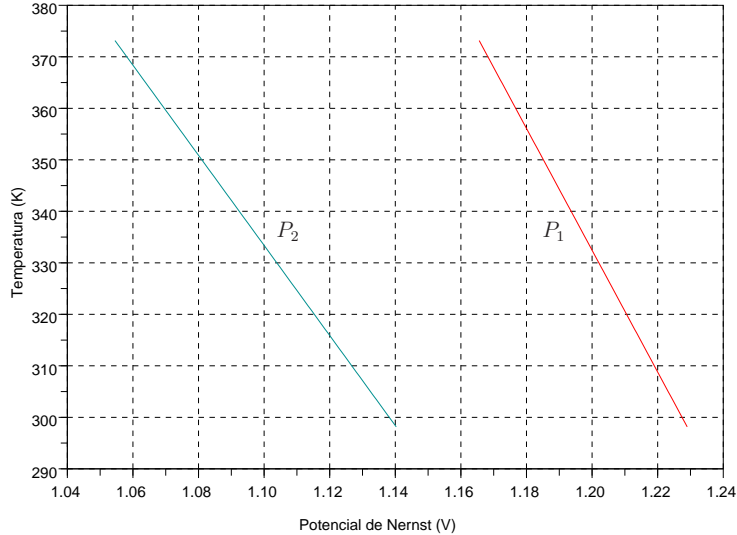


Figura 17: Variación del Potencial de Nernst como función de la presión de los gases, para un rango de temperaturas constante.

3.3. Temperatura de operación

El efecto de la temperatura sobre el comportamiento de la celda de combustible depende en gran medida del electrolito que se emplea, ya que son estos los que determinan los rangos de operación de una celda específica.

Tomando como referencia el cuadro 4, se observa que las celdas de combustible que utilizan electrolito polimérico²⁴ operan a temperaturas bajas, en relación con los otros tipos de celdas de combustible.

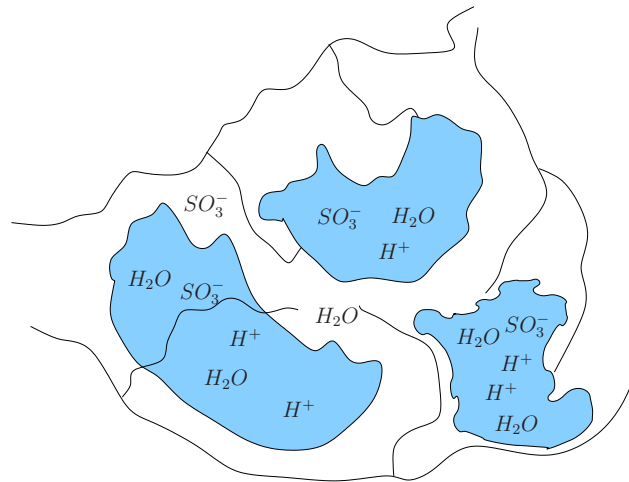
Este comportamiento implica que para evaluar el efecto de la temperatura sobre la tensión de salida de la celda, se deben tomar en cuenta dos aspectos:

1. Con un aumento en la temperatura más allá de la temperatura de operación ideal de la celda tipo PEM, la conductividad protónica de la membrana disminuye. Esto debido principalmente a la evaporación del agua contenida dentro de las estructuras hidrofílicas que son el principio del transporte de los iones a través de la membrana, tal como se muestra en la figura 9²⁵.

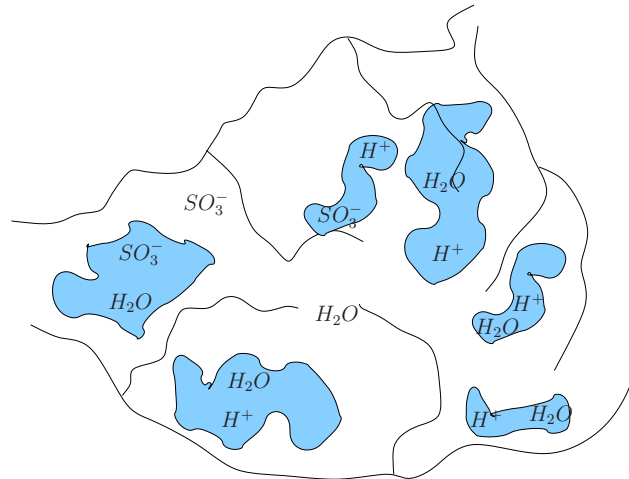
Este comportamiento se muestra en la figura 18.

²⁴La membrana utilizada por las celdas tipo PEM es de este tipo.

²⁵Se debe recordar que el tratamiento dado al polímero, que compone la membrana, con los grupos sulfónicos tiene como finalidad la creación de zonas hidrofílicas dentro de la estructura hidrofóbica para promover el transporte de los iones.



(a)



(b)

Figura 18: Efecto de aumento de temperatura en la membrana intercambiadora de protones.

2. Una temperatura de operación elevada favorece la ocurrencia de las reacciones químicas necesarias para la producción de energía [8]. Una de las afirmaciones de la cinética molecular de los gases, expresa que existe una relación de proporcionalidad entre la energía molecular de los gases y la temperatura de los mismos.

Esto permite inferir que una temperatura de operación elevada, contribuye a acelerar los procesos químicos que se producen en los electrodos, debido a que aumenta el movimiento de las partículas del gas, lo que promueve un mayor contacto entre el gas y el catalizador en el electrodo.

A partir de los dos puntos expuestos anteriormente, se concluye que la temperatura de operación de una celda de hidrógeno debe tomar en cuenta que la membrana no vea afectado

su funcionamiento como resultado de ésta. Además las celdas de hidrógeno deben operar a temperaturas que favorezcan la cinética del gas que se emplee para alimentar los electrodos.

En la figura 43 se muestra el efecto de la temperatura sobre la tensión de salida de la celda, donde se observa como con el aumento de la temperatura se reduce la tensión de salida del dispositivo.

Desde el punto de vista cualitativo, aunque el coeficiente de transferencia de carga mejora como resultado de un incremento en la velocidad de las reacciones químicas en la interfaz entre el electrodo y la membrana, la conductividad de la membrana disminuye debido a la reducción de las zonas hidrofílicas que transportan los iones de H^+ .

3.4. Manejo del agua

La importancia del manejo del agua en una celda de hidrógeno radica en la relación directa existente entre la humedad relativa del electrolito y la capacidad de éste para transportar los iones de H^+ .

Tanto el exceso como la falta de agua en la estructura de la membrana de la celda son responsables de provocar pérdidas de tensión en la salida de la celda. En el primer caso, el exceso de agua puede provocar la inundación de las estructuras porosas del electrodo, con lo que los reactantes no tendrían acceso a las zonas activas del electrodo donde se encuentra el catalizador [3] [5].

Por otra parte, la falta de agua en la celda favorece el incremento de la resistencia de la membrana, o una baja conducción iónica. Esto debido a que el medio para transportar los iones a través de la membrana se basa en la característica hidrofílica del grupo sulfónico presente en la estructura del Nafion[®].

La humidificación del hidrógeno²⁶ favorece las condiciones de humedad de la membrana. La humidificación del oxígeno no es necesaria debido a que las reacciones que se producen en el cátodo tienen como producto agua [13], por lo que en el caso del cátodo se debe plantear más bien una estrategia efectiva de drenado del agua producida para evitar los efectos descritos con anterioridad.

La concentración de agua en la celda depende de dos aspectos [5]:

1. El líquido generado en el cátodo como resultado de las reacciones químicas en éste.
2. El agua que es arrastrada como resultado del transporte de los iones de H^+ del ánodo hacia el cátodo.

²⁶De acuerdo con el Dr. Orlando Bravo, este proceso se lleva a cabo simplemente al hacer pasar el hidrógeno por agua en un proceso anterior a la inyección de éste en el electrodo.

El agua es transportada desde el ánodo hacia el cátodo por arrastre electrosmótico y desde el cátodo hacia el ánodo por difusión [6]. El arrastre electrosmótico se define a partir del número de moléculas de agua que son arrastradas por cada protón que debe ser trasladado desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana [5], lo que se muestra en la figura 19.

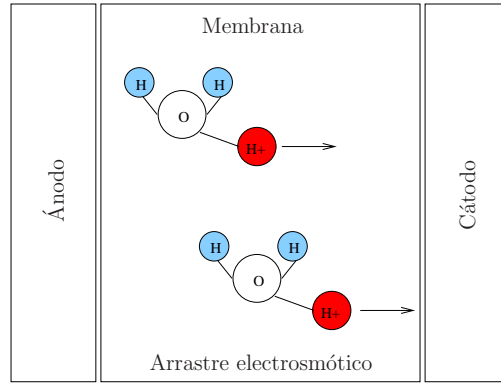


Figura 19: Fenómeno de arrastre electrosmótico en una celda de hidrógeno.

En la figura 20 se muestra el fenómeno de difusión. La difusión se produce por un gradiente de concentración de agua. Este gradiente tiene como causa las reacciones químicas de cada electrodo. En el cátodo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno produce agua, mientras en el caso del ánodo se recomienda la humidificación.

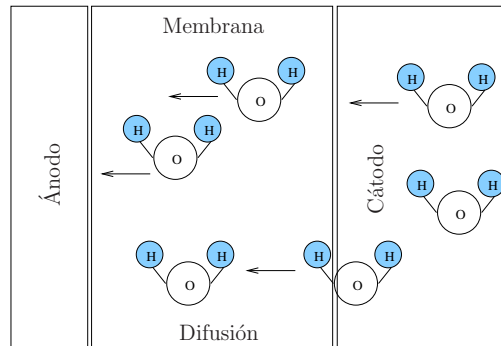


Figura 20: Fenómeno de difusión en una celda de hidrógeno.

En resumen, el movimiento de agua en la celda se da en cinco formas distintas [4]:

1. Se produce una transferencia de agua desde el ánodo hacia el cátodo a través del arrastre electrosmótico.
2. El cátodo difunde el agua hacia el ánodo.

3. Se transfiere agua a la celda de hidrógeno por medio de la humidificación de los gases empleados tanto en el ánodo como en el cátodo.
4. Se produce el retiro de agua por la circulación tanto del hidrógeno como del oxígeno.
5. El agua es producida en el cátodo.

Una forma en la que se puede calcular la humedad de una celda de hidrógeno es mediante la razón estequiométrica, representada por S y que se define como la razón entre el reactante de entrada y el reactante consumido, esto como se muestra en (16) [5].

$$S = \frac{N_{entrada}}{N_{consumido}} \quad (16)$$

Donde tanto $N_{entrada}$ como $N_{consumido}$ representan el flujo por migración del reactante. La cantidad de hidrógeno y oxígeno consumido, así como la cantidad de agua producida durante el proceso están dadas, respectivamente, por las expresiones de (17), (18) y (19) [5].

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (17)$$

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (18)$$

$$N_{H_2O} = \frac{i}{2F} \quad (19)$$

Donde N_{H_2} corresponde al total de hidrógeno consumido durante la reacción, N_{O_2} es el total de oxígeno consumido y N_{H_2O} es el total de agua producida en la celda. Además F es la constante de Faraday e i es la corriente generada por la celda.

3.5. Capacitancia de doble capa

Un factor que defina el crecimiento de las pérdidas por activación es el fenómeno de *Doble Capa de Carga* [7]. Consiste en la acumulación de cargas en el área de contacto entre el electrodo y el electrolito o membrana, lo que produce una diferencia de potencial en esa zona.

Este fenómeno se debe a dos factores:

- a. Los procesos de difusión característicos de los semiconductores.
- b. Las reacciones que se producen entre los electrones y los iones de la membrana.

Más específicamente, el electrodo está conformado por una red cristalina y electrones libres (de forma conceptual se muestra en la figura 12). El agua es una sustancia polar, por lo que en presencia de un exceso de cargas negativas en el electrodo, tiende a reacomodarse con respecto este, efecto que se muestra en la figura 21 y que es conocido como *capa de hidratación del electrodo* [6].

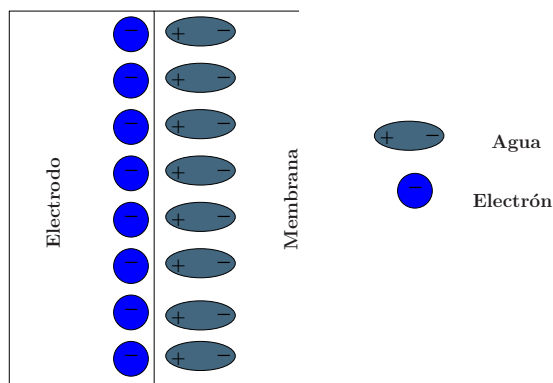


Figura 21: Capa de hidratación del electrodo.

En una segunda capa, se encuentran los iones solvatados, entre los que se ubican moléculas de agua débilmente enlazadas, formando una capa de hidratación secundaria [6] como se muestra en la figura 22.

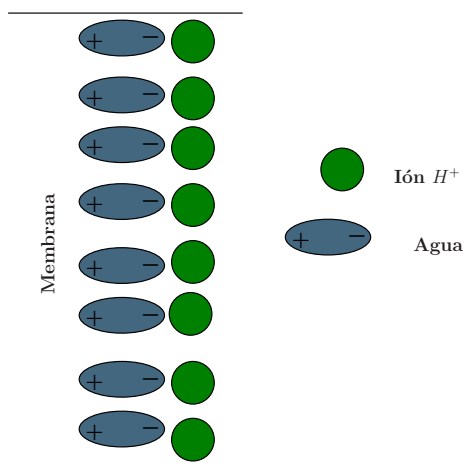


Figura 22: Capa de hidratación secundaria.

Cuando el exceso de carga en esta segunda capa es igual al exceso de electrones en el electrodo se tienen dos capas cargadas, tal como se muestra la figura 23. De acuerdo con [8], este fenómeno no afecta el sobrepotencial óhmico ya que la relación entre la tensión y la

corriente de la celda está dada por la Ley de Ohm²⁷ y es lineal.

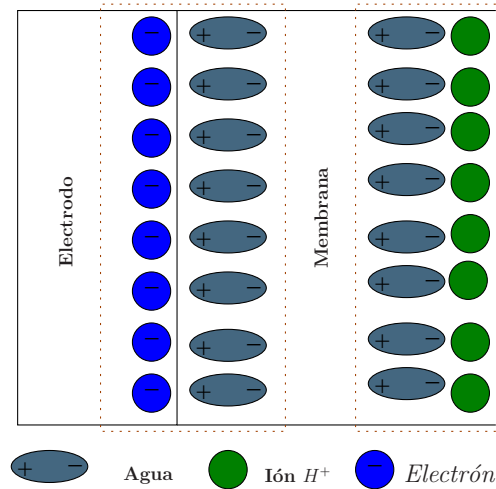


Figura 23: Esquema de fenómeno de capacitancia de doble capa.

La capacitancia está dada por la expresión de (20) [7]:

$$C_a = \varepsilon \frac{A_e}{d} \quad (20)$$

Con A_e como el área de los electrodos, que es el área de contacto con el electrolito y d como la distancia de separación entre las placas de ese capacitor que se forma en la interfaz entre electrodo y electrolito y ε representa la permitividad eléctrica.

3.6. Control de variables físicas

En la figura 24 se muestra el sistema requerido para el control de las variables físicas explicadas en esta sección.

La presión de los gases administrados a los electrodos, la temperatura de operación de la celda y el manejo del agua presente en ésta son los tres problemas que deben ser controlados de manera que se obtenga una producción de energía con mayor eficiencia.

De acuerdo con el Dr. Orlando Bravo, el esquema de la figura 24 representa el sistema básico que se requiere para la solución de los factores mencionados anteriormente.

En el caso de la presión, un dispositivo externo a la celda debe garantizar la presión constante de los reactantes, en la figura 24 se muestra este sistema como bombas.

²⁷La ley de Ohm establece que la relación entre la tensión eléctrica (V) y la corriente eléctrica (i) está dada por la expresión $V = iR$.

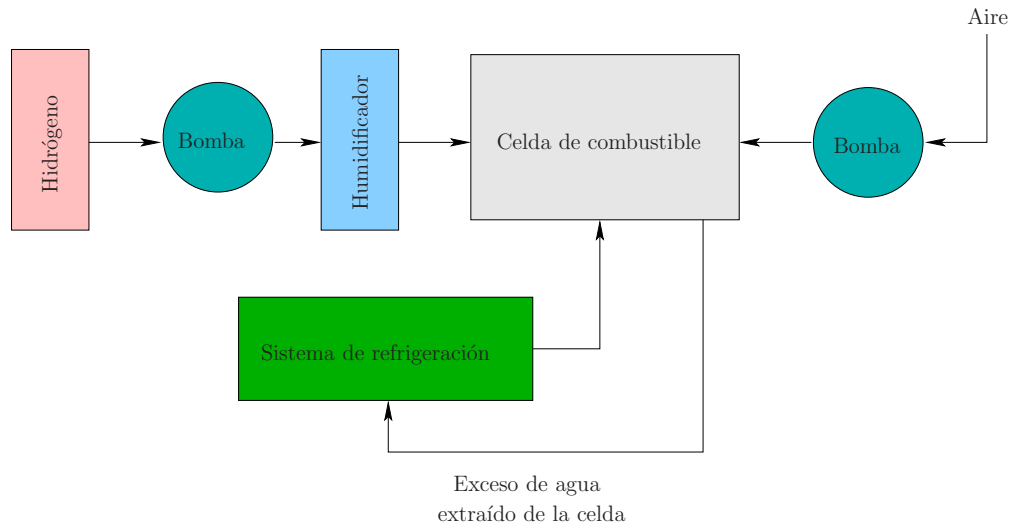


Figura 24: Sistema para el control de las variables físicas que afectan el funcionamiento la celda de combustible.

En el caso del ánodo, la bomba debe tener la capacidad de llevar el hidrógeno a través del sistema de humidificación, que forma parte del proceso de manejo del agua, para luego inyectarlo en el ánodo de la celda.

La humidificación del hidrógeno es necesaria debido al arrastre electrosmótico que se produce en la celda. La membrana pierde agua en la zona cercana al ánodo debido al arrastre electrosmótico, esto se refleja directamente en el incremento de la resistencia de la membrana, por lo que se obtiene un decremento en la tensión de salida de la celda, como resultado del aumento en el sobrepotencial óhmico.

En el caso del cátodo, la presión ideal, que debe mantenerse constante para procurar una difusión efectiva del oxígeno hacia el electrodo, está determinada por un principio para el manejo del agua dentro de la pila.

Dicha presión debe lograr aportar la cinética adecuada para evacuar la misma cantidad de agua que se produce, de forma que se evite la inundación de los electrodos por medio del equilibrio entre el agua producida y el agua evacuada de la celda.

El manejo del agua en el cátodo por medio de la presión representa una ventaja ya que con un sólo sistema se soluciona tanto el problema de la presión constante del gas en el electrodo como la evacuación del exceso de agua que caracteriza al cátodo.

La presencia de exceso de agua en esta zona se produce como resultado del arrastre electrosmótico y la producción de agua por la reacción, de reducción del oxígeno, en el electrodo.

De acuerdo con el Dr. Bravo, este exceso de agua puede ser reutilizado para otros propósitos dentro de la celda. La temperatura de operación de este sistema debe mantenerse

controlada y estable, debido a que variaciones en ésta tienen un efecto directo en la tensión de salida de la celda.

Un aumento en la temperatura provoca la disminución de la conductividad de la membrana, debido a que el agua presente en la membrana tiende a evaporarse. El diagrama de la figura 24 propone la reutilización del agua extraída de la celda, en un sistema de enfriamiento de ésta.

De acuerdo con lo expuesto por el Dr. Bravo, el sistema de enfriamiento propuesto tiene un principio de funcionamiento similar al de un radiador. En este sentido, el agua recorrería la parte externa de la celda, extrayendo el calor producido por los sobrepotenciales²⁸.

²⁸El Dr. Bravo establece que el calor que se produce en la celda es el resultado de la disipación de los sobrepotenciales de activación, concentración y óhmico de la celda de combustible.

4. Descripción de la curva de polarización de la celda de hidrógeno

4.1. Introducción

En este apartado se trata, desde el punto de vista teórico, el funcionamiento de una celda de hidrógeno. Se revisan las características de cada una de las regiones que conforman la curva de polarización de este dispositivo, así como las variables físicas que intervienen en su comportamiento y la descripción matemática de estas.

Los tres sobrepotenciales, que agrupan las pérdidas de la celda, son el sobrepotencial de activación, el sobrepotencial óhmico y el sobrepotencial por concentración o transporte de masas. La expresión final de cada uno de éstos toma en cuenta de forma general las reacciones en toda la celda.

4.2. Electrodo de referencia

La diferencia de potencial de una celda de hidrógeno es medida a través de una electrodo de referencia. El concepto de electrodo de referencia se introduce debido a que no es posible medir el potencial eléctrico de un electrodo aislado [7], se debe construir un circuito cerrado a través del que se pueda realizar dicha medición lo que se logra con el electrodo de referencia.

De acuerdo con el Dr. Bravo, desde el punto de vista químico, en general las celdas están constituidas por dos medias reacciones, cada una de las cuales se produce en una de las placas de celda como se muestra en la figura 25.

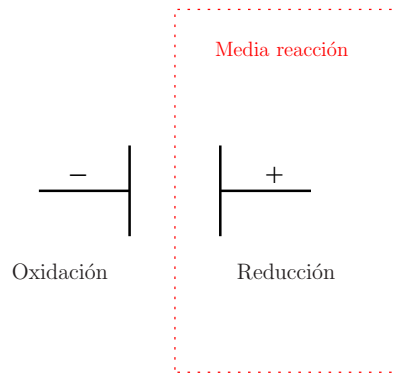


Figura 25: Media reacción en una celda.

El método de medición del potencial de cada una de las placas o electrodos de la celda implica la utilización de un electrodo de referencia. Esto se debe fundamentalmente a que este método permite medir el potencial sin que se produzca una demanda de corriente [13].

El electrodo de referencia es por definición el electrodo al que se le da un valor arbitrario y con respecto al cual se da valor a los demás electrodos. En el caso de las celdas de combustible, la referencia del sistema está dada por el electrodo de hidrógeno [7] que se muestra en la figura 26.

En la figura 26, el electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino, que es dividido en partes muy pequeñas, con la finalidad de aumentar la superficie de absorción [7].

El electrodo construido a partir de platino, es sumergido en un medio líquido con una concentración ácida, para luego inyectar hidrógeno gaseoso con una presión de 1 atm²⁹. Debido a que el valor de este electrodo es asignado de forma arbitraria se dice que tiene un valor de 0 Volts.

²⁹1Atm = 1,01325bar = 101325Pa

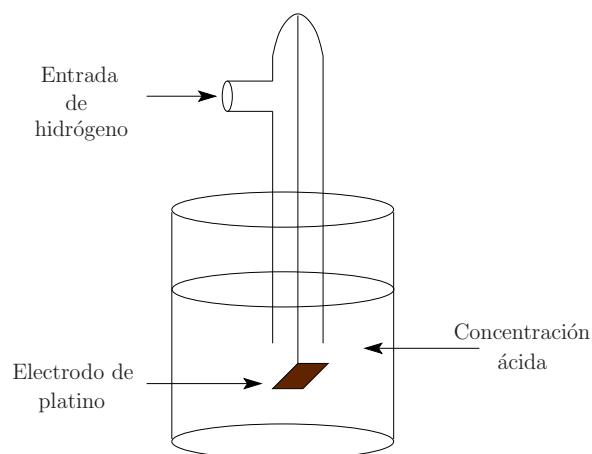


Figura 26: Esquema del electrodo de hidrógeno.

4.3. Curva de polarización y pérdidas asociadas

En la figura 27 se muestra la curva de polarización de una celda de combustible. A partir de dicha curva, se observa el efecto de las pérdidas que se generan en la celda de hidrógeno. Estas pérdidas (también llamadas sobrepotenciales), son consecuencia directa de las características de construcción y de funcionamiento de la celda.

Dichas pérdidas son analizadas en esta sección y se clasifican según tres tipos:

1. *Las pérdidas por sobrepotencial de activación.*

Estas pérdidas están relacionadas con los fenómenos que se producen en la interfaz entre el electrodo y el electrolito de la celda:

- a) *Capacitancia de doble capa*, que fue explicada en la sección anterior.
- b) Se considera además el efecto del tiempo que transcurre para que se produzcan las reacciones químicas en los electrodos.

2. *Las pérdidas por polarización óhmica*

Estas pérdidas se derivan de los componentes resistivos de la celda. La resistencia total de un dispositivo de este tipo esta dada por varios factores:

- a) La resistencia de la membrana de intercambio protónico.
- b) La resistencia de los distintos componentes de la celda que dan soporte estructural y que además son empleados para hacer circular los electrones.

c) La resistencia de los electrodos al paso de los electrones.

3. *Las pérdidas por concentración o transporte de masas.*

Estas pérdidas están asociadas con:

a) Variaciones en la presión y la concentración de los gases que alimentan los electrodos de la celda de combustible.

b) El proceso de transporte de masas dentro la celda.

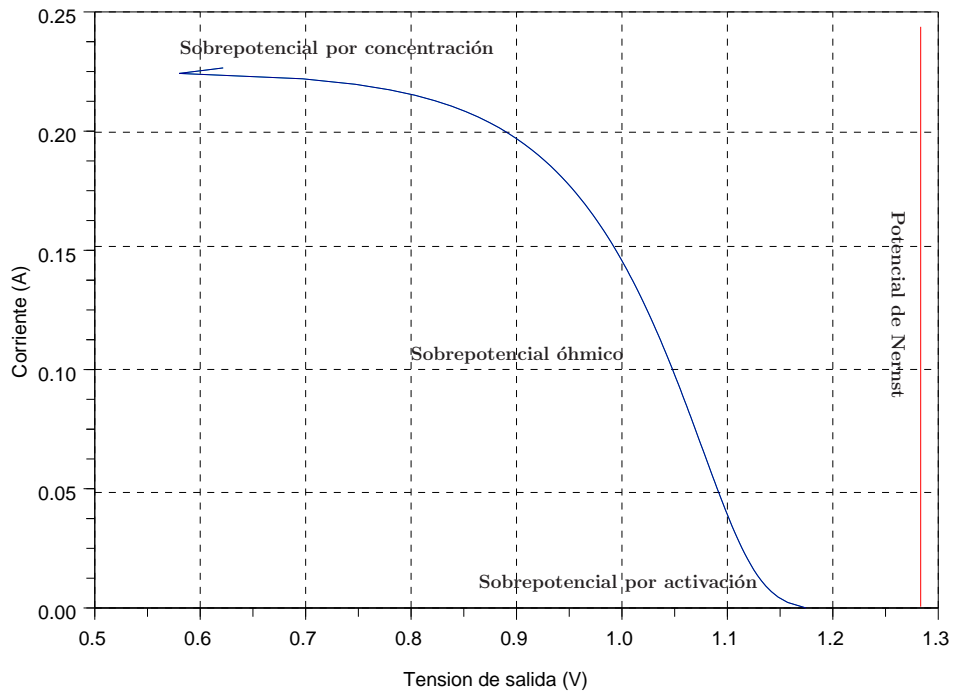


Figura 27: Curva de polarización para una celda de hidrógeno

Algunos aspectos que se rescatan de las gráfica mostrada en la figura 27 son:

1. La tensión de la celda es en todo momento menor que la tensión teórica (dada por el potencial de Nernst), esto inclusive en el momento del arranque de ésta. Esto se justifica por dos causas principales [13]:

a) La existencia de obstáculos significativos para los procesos cinéticos que se llevan a cabo en el electrodo.

- b) El proceso no sigue los lineamientos asumidos en el cálculo termodinámico de potencial de Nernst.
2. La zona de activación se caracteriza por una caída pronunciada y no lineal de la tensión de salida de la celda. Dicha caída representa las pérdidas ocasionadas por la velocidad de las reacciones químicas.
 3. La zona de pérdidas óhmicas, por otra parte, presenta un descenso de pequeña magnitud y lineal en la tensión de salida de la celda. Esto la convierte en la zona ideal para el establecimiento del punto de operación del dispositivo.
 4. La zona de sobrepotencial por concentración presenta un punto máximo de operación para la celda de hidrógeno. Luego de este punto, se presenten valores elevados de corriente eléctrica que pueden causar daños al dispositivo si es operado en esta zona de la curva de polarización.

4.4. Potencial de Nernst V_{nernst}

El potencial de Nernst se define como la tensión eléctrica ideal en circuito abierto y que representa una medida de la entalpía (energía libre de Gibbs) de las reacciones químicas que se producen en los electrodos de la celda de hidrógeno.

La ecuación de Nernst³⁰ se define en términos del cambio en la energía como se muestra:

$$\Delta E = E_{catodo}(t) - E_{anodo}(t)$$

$$\Delta E = E_{celda}^0 - \frac{PT}{nF} \ln Q \quad (21)$$

$$\Delta E = \frac{PT}{nF} \ln k - \frac{PT}{nF} \ln Q \quad (22)$$

En (22), el primero de los miembros de la derecha de la ecuación es constante puesto que la razón es constante. Además del valor de k , que corresponde a la constante en equilibrio se define como:

$$k = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (23)$$

³⁰Walther Hermann Nernst, físico-químico alemán que obtuvo el premio nobel de química en 1920. describió por primera vez la correlación existente entre la energía química de los reactivos, contenidos en una batería, y el potencial eléctrico que es posible obtener de ésta. La ecuación formulada por este científico es utilizada para calcular el potencial de reducción de un electrodo con condiciones que no corresponden a las condiciones estándar.

También Q está dado por la expresión en (24):

$$Q = \frac{(a_C(t))^c (a_D(t))^d}{(a_A(t))^a (a_B(t))^b} \quad (24)$$

Esto para una reacción química genérica como la que se muestra en (25):



Un aspecto importante que se observa a partir de (24) y (23) es que la primera de ambas expresiones es un valor constante para cualquier tiempo t (valor en estado de equilibrio), mientras que Q es una función del tiempo, por lo que varía en cada instante, hasta que finalmente tiende a k y es cuando la reacción química alcanza el equilibrio.

De forma específica para una celda de hidrógeno, se tiene que el potencial de Nernst depende de la temperatura de operación del sistema y de la presión parcial tanto de los reactantes como de los productos de la reacción química, como se observa (26).

En el caso de (27), el primero de los miembros del lado derecho de la ecuación es una constante, ya que su variación con respecto a la temperatura se considera en el segundo elemento del lado derecho V_T^0 . Las presiones parciales del hidrógeno, el oxígeno y el agua son variables, mientras que P , n y F son constantes en la expresión de ((27)).

$$V_{nernst} = V^0 + V_T^0 + \frac{PT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}^* P_{O_2}^{*1/2}}{P_{H_2O}^*} \right) \quad (26)$$

$$V_{nernst} = V^0 - \frac{\Delta S_f^0}{nF} (T - T_0) + \frac{PT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}^* P_{O_2}^{*1/2}}{P_{H_2O}^*} \right) \quad (27)$$

Donde:

V^0 : Potencial de celda en condiciones STP³¹.

ΔS_f^0 : Cambio en la entropía de formación en estado estándar.

T_0 : Temperatura del estado estándar.

T : Temperatura a la que se efectúa la medición.

P : Constante ideal de los gases ³²

n : Cantidad de electrones por molécula del compuesto.

³¹Según IUPAC, Condiciones estándar para gases. $T = 273.15K$ ($0^\circ C$), $P = 10^5 Pa$

³²El valor para dicha constante es de $P = 8,314462 \frac{J}{mol * K}$.

F : Constante de Faraday³³

$P_{H_2}^*$: Presión parcial del combustible.

$P_{O_2}^*$: Presión parcial del oxidante.

$P_{H_2O}^*$: Presión parcial del producto.

Si el producto de la reacción química se encuentra en fase líquida, el valor de la presión parcial es de uno. Por lo tanto (27) se reacomoda como se muestra en (29)

$$V_{nernst} = V^0 - \frac{\Delta S_f^0}{nF}(T - T_0) + \frac{PT}{nF} \ln(P_{H_2}^* P_{O_2}^{*1/2}) \quad (28)$$

$$V_{nernst} = V^0 - \frac{\Delta S_f^0}{nF}(T - T_0) + \frac{PT}{nF} \ln(P_{H_2}^*) + \frac{PT}{nF} \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \quad (29)$$

En la figura 17 se muestra el efecto de la variación de la presión de los reactantes empleados para la reacción química. En la figura 28, por otro lado, se muestra la relación entre el potencial y la temperatura para una presión parcial constante de los reactantes.

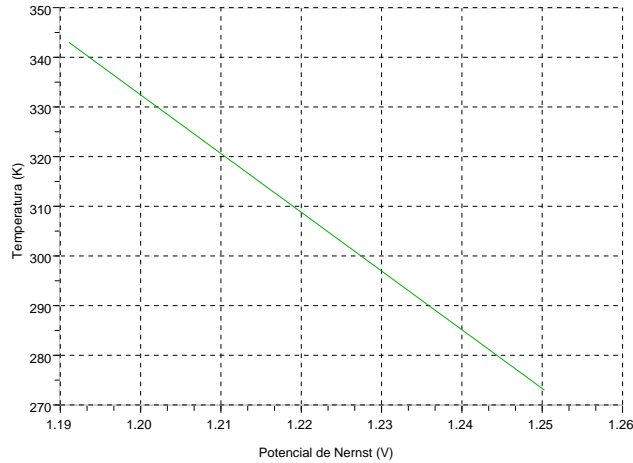


Figura 28: Variación del Potencial de Nernst como función de la temperatura para una presión constante.

Como se comentó anteriormente, el potencial de Nernst depende de la temperatura T , y las presiones parciales de los gases (hidrógeno $P_{H_2}^*$ y oxígeno $P_{O_2}^*$) que se alimentan a los

³³Esta constante tiene un valor de $F = N_a e = 96485,3399 C mol^{-1}$, con N_a como el número de avogadro y e que representa la carga del electrón.

electrodos de la celda. Los restantes valores de (29) son conocidos, por lo que la expresión final para el potencial de Nernst está dada por (30):

$$V_{nernst} = 1,229 - 0,0008456(T - 298,15) + 0,00004308T \left(\ln(P_{H_2}^*) + \frac{1}{2} \ln(P_{O_2}^*) \right) \quad (30)$$

4.5. Sobrepotencial por activación V_a

Las pérdidas por activación son altamente no lineales y se representan en términos del área de los electrodos ya que se consideran las reacciones de reducción u oxidación (la reacción química depende del electrodo) por unidad de tiempo y unidad de área. La reacción química que se produce en el cátodo ocurre a una velocidad menor que la del ánodo, por lo que es la reacción que determina el sobrepotencial por activación que presenta la celda.

Tanto [6] como [13] establecen que el proceso de transferencia de carga en un interfaz, está descrito por la corriente de electronización y la corriente de deselectionización. A modo de ejemplo, en la figura 29 se ilustra el proceso de transferencia de carga que se produce en la interfaz electrodo/membrana.

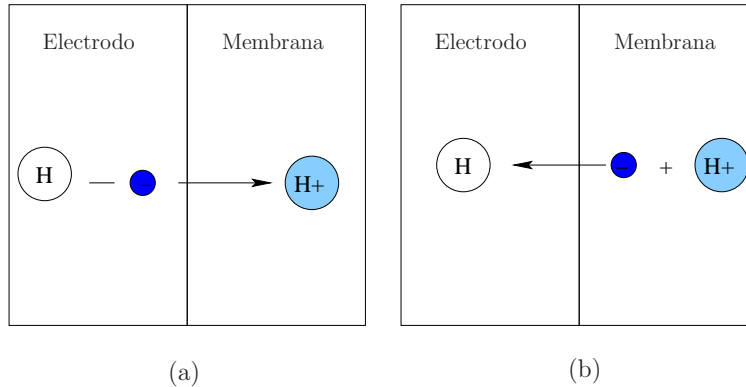


Figura 29: Transferencia de carga en la interfaz entre un electrodo y la membrana.

La electronización se describe en términos matemáticos en (31). Como se observa en la figura 29 (b), la electronización corresponde al caso en el que el ión positivo acepta cargas negativas (electrones) para convertirse en un compuesto eléctricamente neutro, este proceso es también llamado reducción.

$$i_e = i_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nFV_a}{RT}} \quad (31)$$

La expresión para la deselectionización está dada por (32). En este caso, se produce una reacción completamente opuesta a la descrita anteriormente. La oxidación del compuesto

provoca que este entregue los electrones que posee en su estructura, por lo que se convierte en un ión con carga positiva (véase figura 29 (a)).

$$i_d = i_0 e^{\frac{\alpha n F V_a}{P T}} \quad (32)$$

En condiciones de equilibrio, las reacciones químicas que causan ambas corrientes se producen a la misma velocidad, por lo que éstas tienen la misma magnitud [6]. Debido a estas condiciones, se identifica el efecto de ambas corrientes como densidad de corriente de intercambio i_0 . Bajo esta perspectiva es posible establecer la igualdad de (33):

$$i_0 = i_e = i_d \quad (33)$$

Al conectar una carga a la celda, se produce una corriente como resultado del desequilibrio entre las interfaces [6]. Esta corriente está dada por (34):

$$i = i_d - i_e \quad (34)$$

La relación entre la corriente demandada por la carga de la celda y el sobrepotencial por activación se describe por medio de la *ecuación de Tafel* [5] [6] [13], que se obtiene al sustituir (31) y (32) en (34) como se muestra en (35)

$$i = i_0 \left(e^{\frac{\alpha n F V_a}{P T}} - e^{\frac{-(1-\alpha) n F V_a}{P T}} \right) \quad (35)$$

El efecto físico representado por (35) es la transferencia de electrones en una interfaz [6], en este caso puede ser la interfaz entre uno de los electrodos y la membrana o incluso a lo interno ésta, ya que se requiere que los iones positivos sean transportados a través de la membrana por medio de los grupos sulfónicos, que presentan una carga negativa. En la figura 30 se muestra la forma gráfica de (35).

Como se muestra en la figura 30, a medida que el sobrepotencial de activación aumenta las pérdidas debidas al fenómeno de reducción se vuelven despreciables, mientras las pérdidas por el efecto de oxidación aumentan.

Se considera entonces que se alcanza un punto en el que $i_d \gg i_e$, por lo que el efecto de la corriente de electronización puede ser despreciado para el cálculo de las pérdidas por activación y es únicamente la corriente de deselectionización la que contribuye a este efecto, por lo que (35) se simplifica tal como se muestra en (36):

$$i = i_0 e^{\frac{\alpha n F V_a}{P T}} \quad (36)$$

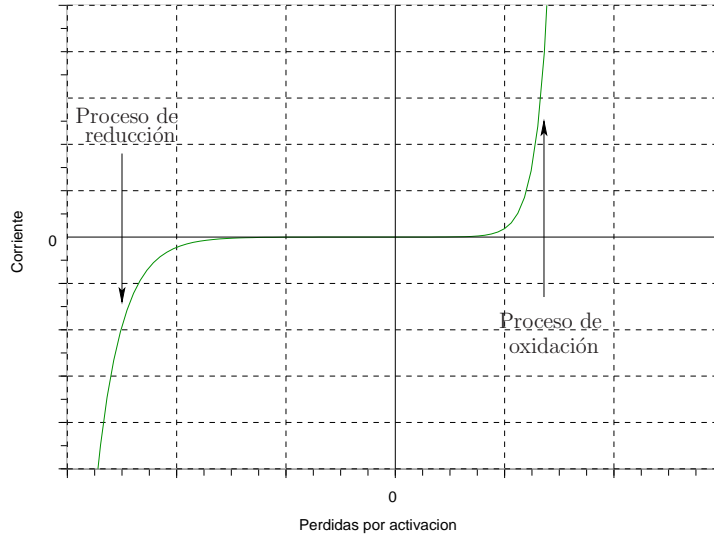


Figura 30: Corriente de electronización y deselectionización como función del sobrepotencial de activación.

Se requiere la expresión explícita de la dependencia del sobrepotencial de activación como función de la corriente entregada a la carga, dicha expresión se muestra en (37) y fue obtenida a partir de (36).

$$V_a = \frac{PT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (37)$$

Aplicando (38) se obtiene la expresión equivalente de (37) mostrada en (39):

$$\ln(x) = \frac{\log(x)}{\log(e)} \quad \text{donde} \quad \log(e) \approx 0,4343 \quad (38)$$

$$V_a = \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (39)$$

Donde cada uno de los miembros de (39) representan aspectos propios de la cinética de la reacción química que se lleva a cabo en las interfaces. De esta forma, la *ecuación de Tafel* está conformada por:

P define la constante universal de los gases³⁴.

³⁴En este trabajo se emplea la variable P para denotar a la constante de los gases con la finalidad de evitar la confusión entre dicha constante y la resistencia eléctrica, donde ambas se denotan con la letra R . El valor para dicha constante es de $P = 8,314462 \frac{J}{mol * K}$.

T identifica la temperatura de operación, medida en Kelvin.

α representa *el coeficiente de transferencia de carga*.

El coeficiente de transferencia de carga define la magnitud del valor de la salida del equilibrio de un par redox, de forma que se produzca una transferencia de electrones entre el electrodo y el electrolito [5].

El valor del coeficiente de transferencia de carga depende, entre otros factores:

1. La temperatura de operación de la celda.
2. Las presiones parciales de los reactantes.
3. La cantidad y distribución de catalizador empleado en los electrodos de la celda.

Desde una perspectiva química, α representa el equivalente de la constante de velocidad para las reacciones químicas [7].

n define la cantidad de electrones por molécula del compuesto.

F representa la constante de Faraday³⁵.

i define la corriente que demanda la carga conectada a la celda.

i_o corresponde a la corriente de intercambio³⁶, que representa una medida de la facilidad de la ocurrencia de una reacción en la interfaz electrodo/electrolito [5].

La expresión de (39) puede ser reordenada, aplicando la propiedad de logaritmos para la división, para obtener una ecuación de la forma $y = mx + b$.

A partir de (40) es posible observar, de forma clara, la dependencia del sobrepotencial de activación al logaritmo de la corriente generada en la celda de hidrógeno.

$$V_a = \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log(i) - \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log(i_o) \quad (40)$$

A partir de la gráfica de (40), se obtienen los parámetros cinéticos asociados con la pérdidas que se producen como resultado de la activación de la región interfaz entre el electrodo (ánodo o cátodo) y la membrana. Dicha gráfica se muestra en la figura 31.

³⁵Esta constante tiene un valor de $F = N_a e = 96485,3399 C mol^{-1}$, con N_a como el número de avogadro y e que representa la carga del electrón.

³⁶La relación entre la corriente de intercambio y la superficie del electrodo es directamente proporcional, por lo que un aumento en esta corriente implica una mayor generación de potencia. Esta corriente es una medida de la cantidad de corriente que puede entregar la celda sin que se produzca una caída de tensión considerable.

Como se observa en la figura 31, el valor del coeficiente de transferencia de carga (α) se calcula a partir de la pendiente (m) de la *ecuación de Tafel*. Para una temperatura T constante y suponiendo que todas las moléculas del compuesto tienen la misma cantidad de electrones, se obtiene que el valor de α está dado por (41):

$$\alpha = \frac{2,3PT}{mnF} \quad (41)$$

Donde m representa la pendiente de la gráfica, P la constante ideal de los gases, n la cantidad de electrones por molécula y F es la constante de Faraday.

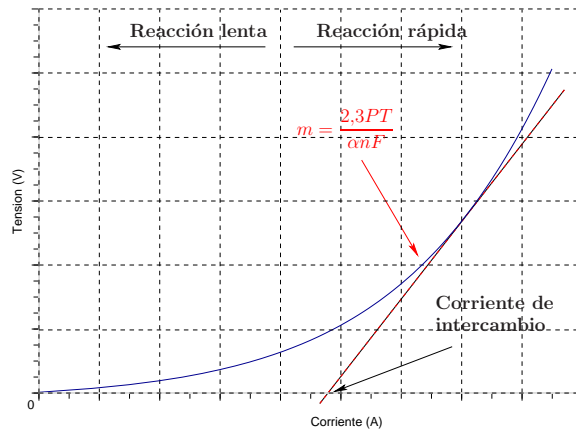


Figura 31: Gráfica de ecuación de Tafel.

Debido a que el potencial eléctrico necesario para este proceso se toma de la misma celda [6], el potencial de activación se resta al potencial de Nernst como se muestra en (63).

Añadiendo el efecto de la densidad de corriente interna³⁷, se obtiene la representación del sobrepotencial de activación para una celda de combustible que se muestra en (42).

$$V_a = \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) \quad (42)$$

Algunos factores que reducen el sobrepotencial por activación son [5]:

1. Aumentar la concentración de los reactantes.
2. Elevar la presión.
3. Utilizar catalizadores más efectivos.

³⁷Ver el apartado de *Densidad de corriente interna* en la sección *Membrana de intercambio de protones*.

La pérdidas por activación se muestran en la gráfica de la figura 32. Se observa como este tipo de pérdidas aumentan a medida que se eleva la densidad de corriente en la celda.

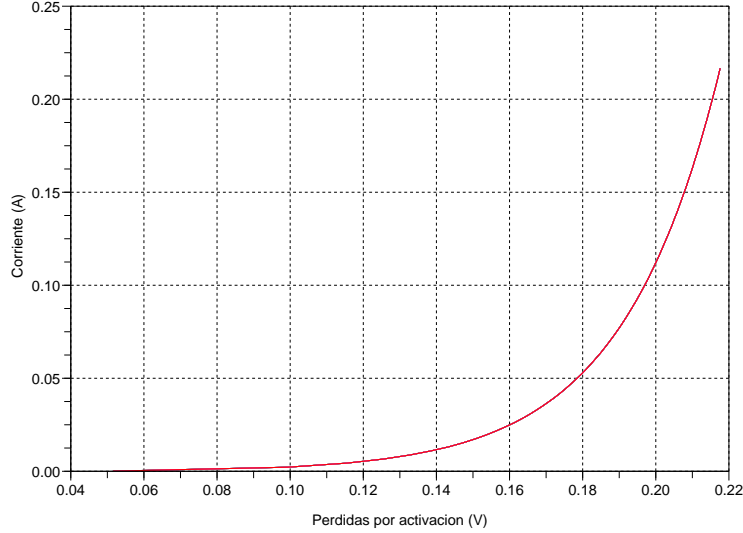


Figura 32: Curva obtenida para el sobrepotencial por activación.

4.6. Sobrepotencial por polarización óhmica V_o

El sobrepotencial por polarización óhmica se produce, como resultado de las pérdidas debidas al transporte de los electrones a través de los electrodos de la celda. Además se toma en cuenta la resistencia al flujo de los iones a través del electrolito, de forma que la expresión general para las pérdidas óhmicas está dada por (43):

$$V_o = R_o i \quad (43)$$

Donde R_o corresponde a la resistencia total de la celda de combustible, que corresponde a la sumatoria de los efectos resistivos de elementos de la celda de hidrógeno:

1. La resistencia aportada por el material de construcción de los electrodos R_{e-} .
2. La resistencia de la membrana de intercambio protónico (R_m) que impide el paso de los iones H^+ .
3. La resistencia que se produce en los elementos conductores de electrones y que además funcionan como soporte de la estructura física de la celda R_{celda} .

Por lo que R_o está dada por la sumatoria de todas las resistencias de la celda, tal como se observa en (44):

$$R_o = R_H + R_m \quad (44)$$

La resistencia de la membrana se calcula como se muestra en (45) [8]:

$$R_m = \frac{\rho_m(T)l}{A_m} \quad (45)$$

Donde:

$\rho_m(T)$ es la resistividad propia del material del que está construido el electrolito, y es función de la temperatura.

A_m es el área efectiva de la membrana.

l es el espesor de la membrana.

Debe considerarse además la relación entre la resistividad y la conductividad de un material dado. La resistividad de la membrana se relaciona con la conductividad como se muestra en (46):

$$\rho_m(T) = \frac{1}{\sigma_m(T)} \quad (46)$$

Como se muestra en (44), otro componente de la resistencia total R_o está dada por R_H que se denomina resistencia de hardware. Esta resistencia está compuesta por la resistencia al paso de los electrones a través de los electrodos R_{e^-} y de los demás componentes conductores de la celda de hidrógeno R_{celda} [6] dada en (47):

$$R_H = R_{e^-} + R_{celda} \quad (47)$$

El aporte de (47) al valor final de resistencia total R_o en (44) depende de la magnitud de ésta con respecto al aporte de la resistencia de la membrana. Por lo que el criterio para simplificar la expresión de (44) está dado por (48).

$$R_o = R_m \quad R_m \gg R_H \quad (48)$$

El efecto de R_H puede ser despreciado siempre que su magnitud sea pequeña en comparación con la resistencia de la membrana R_m , en cuyo caso el sobrepotencial óhmico estaría dado en función únicamente de la resistencia de la membrana de intercambio protónico.

Tomando en cuenta el efecto de la densidad de corriente interna³⁸, las pérdidas óhmicas estarían dadas por (49):

$$V_o = (i + i_n)R_o \quad (49)$$

En la figura 33 se muestra la relación existente entre la corriente entregada por la celda y las pérdidas óhmicas.

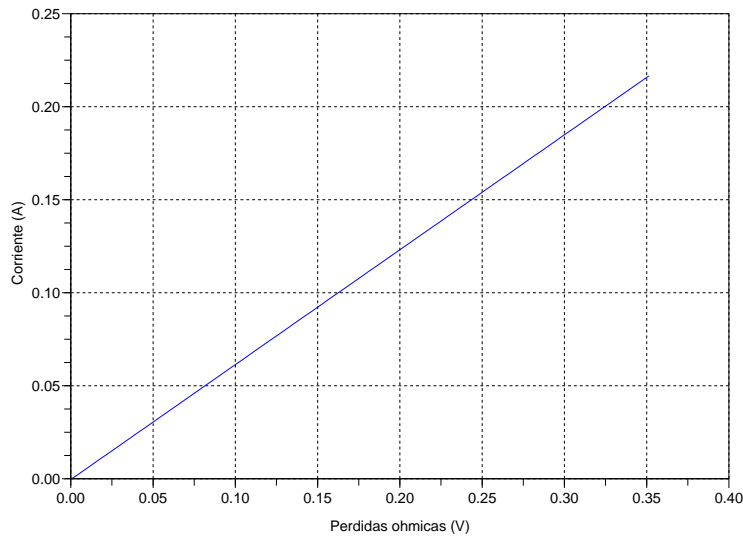


Figura 33: Curva de pérdidas óhmicas en una celda de hidrógeno.

Algunos factores que reducen las pérdidas óhmicas son [5]:

1. Utilizar una membrana del menor grosor posible.
2. Utilizar material altamente conductor para la construcción de los electrodos.
3. Utilizar materiales apropiados para las placas colectoras de corriente.

³⁸Ver el apartado de *Densidad de corriente interna* en la sección *Membrana de intercambio de protones*.

4.7. Sobrepotencial de polarización por concentración o transporte de masas V_c

Las pérdidas por concentración se componen por dos causas principales [13]:

1. El sobrepotencial por difusión η_d , que se refiere a la tasa límite de transferencia de masa.
2. El sobrepotencial de la reacción η_r , que está relacionado con los obstáculos que puedan presentarse en la reacción preliminar.

El análisis de estas pérdidas, para la obtención de la expresión matemática, es general. Esto implica que se toman en cuenta los dos sobrepotenciales mencionados de forma general, sin analizar cada uno por separado. Tanto η_d como η_r son pérdidas que se presentan en los electrodos de la celda de combustible, donde las pérdidas por transporte de masas se representan por medio de (50).

$$V_c = \eta_d + \eta_r \quad (50)$$

En la figura 35 se muestra la distribución de concentraciones entre la capa de difusión de gases y el electrodo. Como es posible observar, la concentración del reactante disminuye a medida que éste avanza en la capa de difusión.

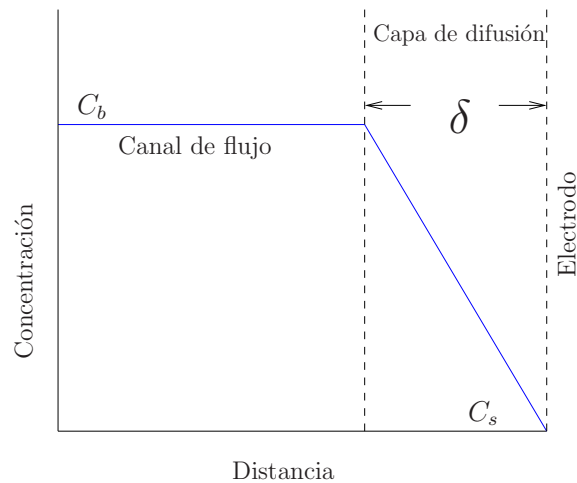


Figura 34: Concentración en la capa de difusión del electrodo.

La reducción de la concentración del reactante originan la formación de un gradiente, debido a la diferencia de concentraciones de los reactantes entre la capa de difusión de gases y la superficie del electrodo.

La diferencia de concentraciones en el electrodo se produce por efecto de una velocidad menor de abastecimiento de combustible con respecto a la velocidad con la que estos reaccionan en el electrodo. Por lo que con el paso del tiempo, el electrodo es alimentado con una menor cantidad de gas para efectuar las reacción química de oxidación o reducción, ya sea en el caso del ánodo o cátodo respectivamente.

Si se considera la caída de concentración de los reactantes de forma lineal se tiene que la disminución de la concentración está dada por la expresión [6]:

$$N = \frac{S(C_b - C_s)}{\delta} \quad (51)$$

Donde:

N representa el flujo del reactivo.

C_b es la concentración del reactivo en la capa de difusión.

C_s la concentración del reactivo en la superficie del electrodo.

D coeficiente de difusión.

δ el espesor de la capa de difusión.

Además, la densidad de corriente implica que el flujo de cargas eléctricas (protones y electrones, a través de la membrana y los electrodos respectivamente), es igual (52) [6]:

$$N = \frac{i}{nF} \quad (52)$$

Sustituyendo (52) en (51) se obtiene (53) [6]:

$$i = \frac{nSF(C_b - C_s)}{\delta} \quad (53)$$

La densidad de corriente máxima se produce cuando, en condiciones de operación, las reacciones que se producen en la celda de hidrógeno sobrepasan la capacidad de transporte de masas³⁹ de la misma [6]. Por lo que produce un fenómeno en el que la concentración de reactivo en la superficie del electrodo es igual a cero.

Bajo estas condiciones la celda no es capaz de mantener su funcionamiento normal, por lo que se vuelve inestable y luego detiene el proceso de producción de energía. La densidad de corriente límite está dada por la expresión de (54) [6]:

³⁹Proceso mediante el cual se $R_o = R_m$ $R_m \gg R_H$ suministran los reactantes a los electrodos de la celda de hidrógeno y se eliminan los productos que se obtienen de la reacción química [7].

$$i_{max} = \frac{nSFC_b}{\delta} \quad (54)$$

El potencial eléctrico del electrodo y de la capa de difusión de gases están dados respectivamente por (55) y (56) [6]:

$$V_s = V^0 - \frac{PT}{nF} \ln(C_s) \quad (55)$$

$$V_b = V^0 - \frac{PT}{nF} \ln(C_b) \quad (56)$$

El sobrepotencial por transporte de masas está dado por (58) [6]:

$$V_c = -(V_b - V_s) \quad (57)$$

Al sustituir (55) y (56) en (58) se obtiene:

$$V_c = -\frac{PT}{nF} \ln\left(\frac{C_s}{C_b}\right) \quad (58)$$

Despejando las concentraciones a partir de (53) se obtiene (59):

$$\frac{C_s}{C_b} = 1 - \frac{i\delta}{nFSC_b} \quad (59)$$

Sustituyendo (59) en (58):

$$V_c = -\frac{PT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i\delta}{nFSC_b}\right) \quad (60)$$

Finalmente sustituyendo (54) en (60) se obtiene la expresión en términos de la corriente límite en (61):

$$V_c = -\frac{PT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{max}}\right) \quad (61)$$

En (62) se muestra el efecto que tiene la corriente interna sobre la magnitud de las pérdidas por concentración:

$$V_c = -\frac{PT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i + i_n}{i_{max}}\right) \quad (62)$$

En la figura 35 se muestra la relación entre la densidad de corriente y las pérdidas por concentración o transporte de masas.

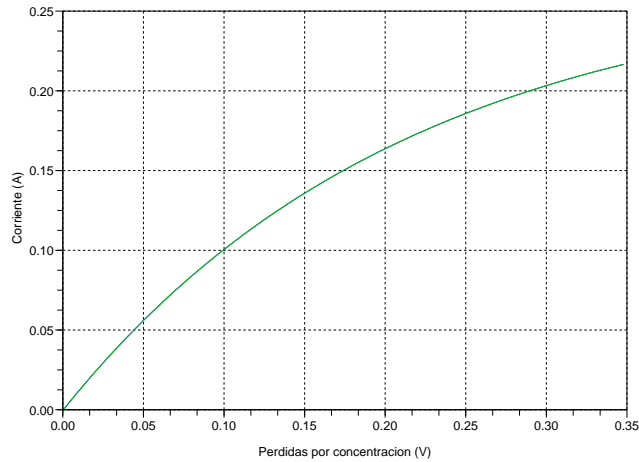


Figura 35: Curva obtenida para las pérdidas por transporte de masas.

En la figura 36 se observan en una sola gráfica tanto las pérdidas por activación como las pérdidas por concentración y las pérdidas resistivas.

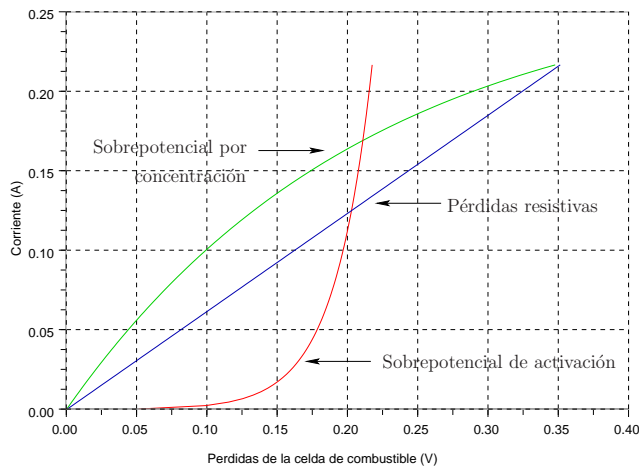


Figura 36: Diagrama que muestra cada una de las pérdidas de la celda.

Es posible observar a partir de la gráfica de la figura 36 como las pérdidas por activación siempre son menores que cualquiera de las otras pérdidas graficadas para un mismo valor de corriente. Este comportamiento se refleja en el modelo que se plantea para la celda de hidrógeno en la siguiente sección. Esto fundamentalmente debido a que es posible despreciar el efecto de las pérdidas por activación con respecto al efecto de los sobrepotenciales por concentración y óhmico.

5. Modelado de la celda de combustible

5.1. Introducción

El modelo eléctrico de una celda de hidrógeno busca la descripción y representación de los procesos electroquímicos, que se dan en su interior, como una serie de componentes eléctricos con una topología singular, que permita establecer comparaciones y un análisis correcto pero sencillo de eventos físicos que tienen una complejidad mayor sin estas aproximaciones eléctricas.

Como se verá en esta sección, cada una de las secciones físicas que conforman una celda de combustible pueden ser representadas mediante equivalentes eléctricos, con lo que se pueden aplicar técnicas de análisis de circuitos tales como la Ley de Tensiones de Kirchhoff entre otras.

Por medio del análisis de las expresiones matemáticas obtenidas, se aproxima el comportamiento real de una celda de combustible tipo PEM, con lo que se conoce su comportamiento en el tiempo, que es un factor de relevancia al momento de incluir este tipo de tecnologías en procesos de investigación y diseño de sistemas electrónicos que impliquen el almacenamiento de energía.

5.2. Caracterización eléctrica de una celda de combustible

La caracterización eléctrica de un sistema permite establecer una simplificación del comportamiento real del sistema en estudio. En el caso de las celdas de combustible, dicha caracterización implica la conversión de los fenómenos de índole químico a representaciones empleando elementos eléctricos que han sido estudiados ampliamente. Dichos elementos son condensadores, resistencias y fuentes de tensión directa como se verá en este capítulo.

El establecimiento de esta equivalencia entre la respuesta real de una celda de hidrógeno y los componentes eléctricos conocidos facilita el uso de estos dispositivos como parte del diseño de sistemas de energía de mayor tamaño, por ejemplo como parte de los sistemas de generación distribuida.

Es importante además establecer que tanto el análisis de la celda de combustible como de sistemas más generales que la contienen, se simplifica como resultado de la caracterización de este dispositivo.

Una vez que se tiene un circuito equivalente de la celda de hidrógeno es posible aplicar leyes fundamentales de la electricidad para establecer un comportamiento más detallado de ésta. Las leyes de la electricidad empleadas para este análisis son:

1. Ley Fundamental del Capacitor
2. Ley de Tensiones de Kirchhoff (LTK)
3. Ley de Corrientes de Kirchhoff (LCK)
4. Ley de Ohm

La mayoría de estas leyes se aplican con la finalidad de establecer la respuesta dinámica de la celda, sin embargo son necesarias de igual forma para describir el modelo de estado estacionario de este dispositivo.

La obtención de un modelo que describa el comportamiento de una celda real permite la inclusión de estos datos en el modelado de sistemas de mayor tamaño y que la incluyan. Esto se refleja directamente en una simplificación en el análisis así como en un mayor control y conocimiento del papel que es capaz de desempeñar una celda de hidrógeno, como dispositivo de almacenamiento, dentro de un sistema de producción de energía.

5.3. Modelo de estado estacionario de la celda de combustible (MEE)

5.3.1. Circuito eléctrico equivalente

Un modelo detallado de una celda de combustible representa ambos electrodos (cátodo y ánodo) como una capacitancia con una resistencia en paralelo. Dicho modelo se observa en la figura 37, en donde se presentan los electrodos a cada uno de los lados de la resistencia que representa la membrana intercambiadora de protones.

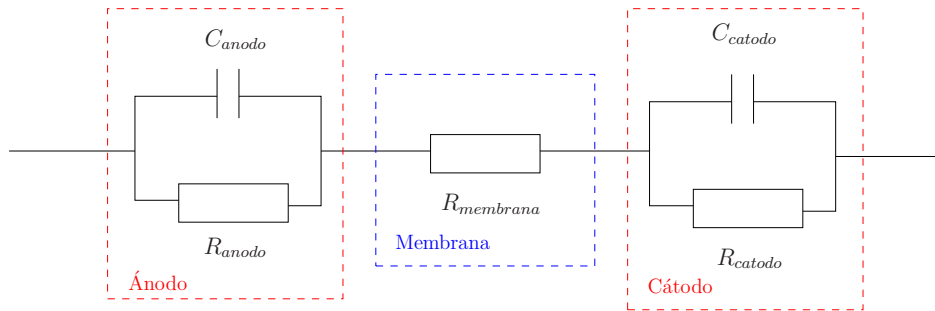


Figura 37: Modelo ampliado de una celda de combustible

Desde el punto de vista químico, las reacciones se llevan a cabo de forma más lenta en el cátodo que en el ánodo, esto se debe a que el proceso de reducción del oxígeno debe superar barreras energéticas más elevadas que las que se producen en el ánodo de la celda con el hidrógeno.

Es por esta razón que el sobrepotencial en el ánodo se desprecia con respecto al del cátodo de la celda. Esto permite la simplificación del modelo de la figura 37 como se muestra en la figura 38.

En dicha figura, se considera únicamente la característica de la celda para almacenar energía así como las pérdidas óhmicas. Esta función como almacén de energía se muestra por medio del capacitor en paralelo con la resistencia, donde esta configuración representa el comportamiento no ideal de la celda como medio de almacenamiento, esto debido a que con el paso del tiempo, el dispositivo pierde la energía que almacena.

Las pérdidas por concentración no se consideran dentro de este modelo, por lo que es necesario plantear una modificación al modelo presentado de forma que incluya dicho sobrepotencial.

De acuerdo con [8], las pérdidas por transporte de masas se representan con una resistencia en serie. Las pérdidas óhmicas de una celda de hidrógeno se modelan mediante la resistencia colocada en serie con la fuente de tensión directa, por lo que regula la corriente total del circuito.

La fuente de tensión directa que se muestra en el modelo de la celda de hidrógeno corresponde al potencial de Nernst, que representa una medida de la tensión de salida del circuito en vacío, es decir, el circuito no tiene una carga conectada en los terminales de salida.

A ni nivel físico, esta fuente de tensión representa la característica que poseen las celdas de mantener un valor de tensión eléctrico aún bajo circuntacias de circuito abierto.

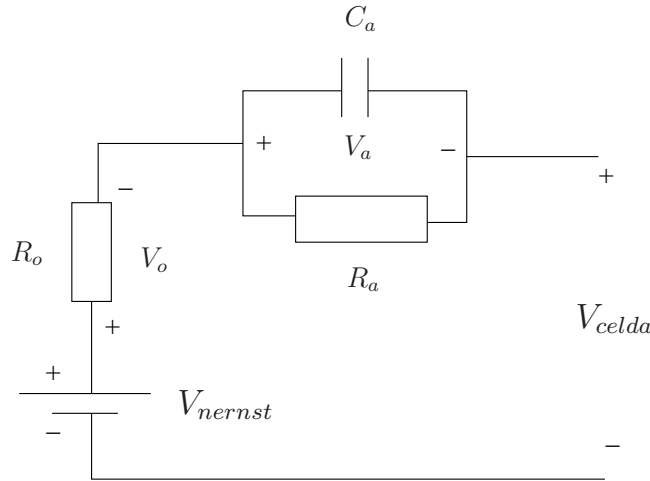


Figura 38: Circuito equivalente de una celda de hidrógeno

Una nota aclaratoria debe hacerse en cuanto a los subíndices que se muestran en la figura 38. Dichos subíndices muestran su relación con las pérdidas de la celda de hidrógeno, por lo que su función es la de establecer la relación entre los componentes del circuito eléctrico equivalente y las pérdidas de una celda de combustible real.

Así las pérdidas debidas al efecto del sobrepotencial de activación en los electrodos se modelan como la resistencia en paralelo con el capacitor, por lo que el subíndice a emplear es la a . Las pérdidas por efecto óhmico se denotan con la letra o , y se representa en el circuito con la resistencia R_o .

Para obtener la ecuación diferencial que describe el comportamiento de una celda de hidrógeno se debe aplicar el análisis de circuitos a la figura 38. Para iniciar, al aplicar la Ley de Tensiones de Kirchhoff a la malla de mayor tamaño en el circuito equivalente de la figura se obtiene:

$$V_{celda} = V_{nernst} - V_a - V_o \quad (63)$$

Donde (63) presenta en forma matemática, el efecto que se observa en la figura 27, en donde la tensión de salida de la celda no alcanza el valor ideal dado por la tensión de Nernst. Los términos de (63) representan:

Voltaje de Nernst (V_{nernst}).

Pérdida de tensión debido al fenómeno de activación (V_a).

Pérdida de tensión por el efecto óhmico (V_o).

Finalmente la expresión que representa la tensión de salida de la celda de combustible se muestra en (64), donde la expresión para V_a y V_o están dadas por (42) y (49) respectivamente. Por otra parte el potencial de Nernst está dado por (30).

$$V_{celda} = V_{nernst} - \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) - (i + i_n)R_o \quad (64)$$

Le forma de la tensión de salida de acuerdo con (64) se muestra en la figura 39. En la curva se muestra como la tensión de salida de la celda disminuye de forma pronunciada al inicio, como resultado de las pérdidas por activación de la celda.

Posterior a este intervalo, en el que predomina el efecto de activación, se tiene que el descenso de la tensión de salida es lineal y dependiente de las pérdidas óhmicas generadas en la celda.

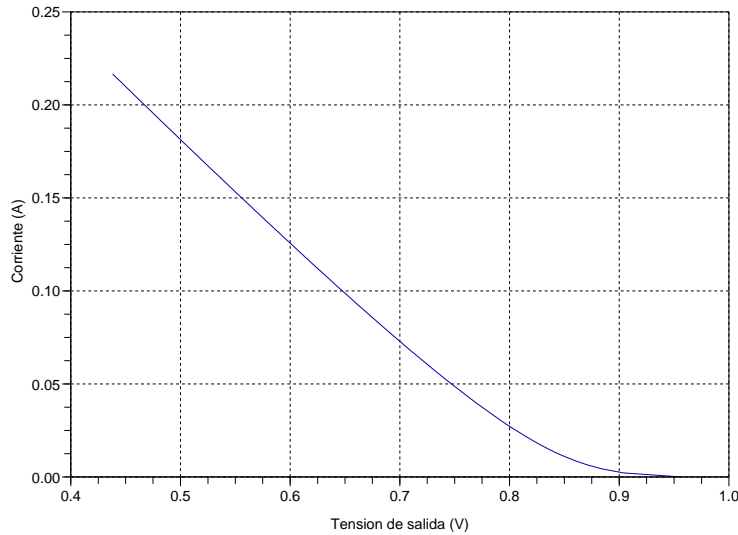


Figura 39: Curva de polarización para una celda de hidrógeno tomando en cuenta las pérdidas por activación y óhmicas.

Sin embargo, al comparar la curva obtenida en la figura 39 con la curva teórica de la figura 27, se observa que la primera no se ajusta de forma correcta a la curva de polarización teórica tal como se muestra en la figura 40.

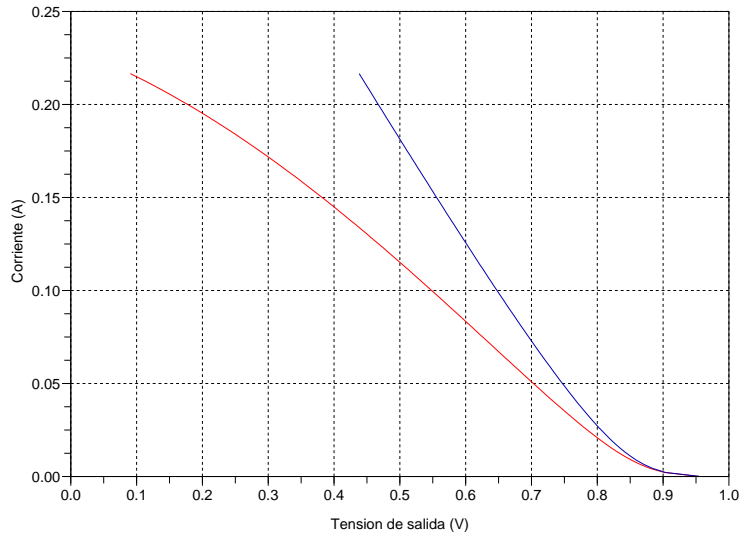


Figura 40: Comparación entre la curva de polarización teórica y la curva descrita por (64)

La comparación establecida en la figura 40 permite concluir que el circuito equivalente mostrado en la figura 38 debe ser modificado de forma que se consideren las pérdidas por transporte de masas.

Como se estableció, las pérdidas por concentración se modelan mediante una resistencia tal como se muestra en la figura 41. El símbolo empleado para la resistencia que describe el sobrepotencial por concentración indica que es un elemento no lineal cuyo valor corresponde al expresado en (62).

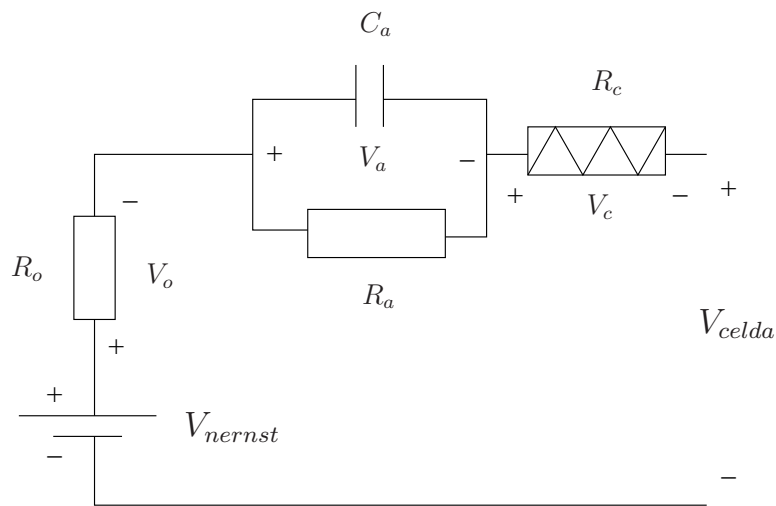


Figura 41: Circuito equivalente de una celda de hidrógeno que considera las pérdidas por concentración

Este ajuste del circuito equivalente de la celda de combustible implica además que tanto (63) como (64) deberán ser replanteadas. Aplicando la Ley de Tensiones de Kirchhoff al circuito mostrado en la figura 41 se obtiene (65):

$$V_{celda} = V_{nernst} - V_a - V_c - V_o \quad (65)$$

Sustituyendo las expresiones correspondientes para cada uno de los miembros no constantes de (65) se obtiene la expresión final de la ecuación que describe la tensión de salida para la celda de combustible y que se muestra en (66):

$$V_{celda} = V_{nernst} - \frac{2,3PT}{\alpha nF} \log \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) + \frac{PT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i + i_n}{i_{max}} \right) - (i + i_n)R_o \quad (66)$$

5.3.2. Respuesta simulada del MEE planteado para una celda de combustible

El modelo planteado para la celda de hidrógeno se describe en términos del circuito eléctrico equivalente, mostrado en la figura 41, en conjunto con la expresión dada en (66).

Para llevar a cabo la simulación de la respuesta de la celda de combustible se toman en cuenta los datos obtenidos por [6], para las distintas variables dinámicas que describen el comportamiento de la celda. En el cuadro 7, se presentan los valores de estas variables.

Cuadro 7: Parámetros empleados para efectuar la simulación del comportamiento de la celda de combustible.

Parámetro	Valor
Coefficiente de transferencia de carga	$\alpha(T) = 0,00004141T^{1,642}$
Corriente de intercambio	$i_o(T) = 0,00002752e^{0,002863T}$
Conductividad de la membrana	$\sigma_m(T) = 0,0033e^{0,0055T}$
Resistencia de los conductores	$R_H(T) = 8,2553 - 1,2119 \ln(T)$
Corriente máxima	$i_{max}(T) = 0,002T - 0,3263$
Valor constante	$B(T) = 3,8527 - 0,6387 \ln(T)$

El valor constante se refiere al coeficiente, compuesto por el cociente de P , F y n , que acompaña la expresión logarítmica del sobrepotencial de concentración (66).

Efecto de la presión en la respuesta de la celda de combustible. La respuesta obtenida con respecto a una variación de la presión de los gases que alimentan a los electrodos de la celda de combustible se muestra en la gráfica de la figura 42.

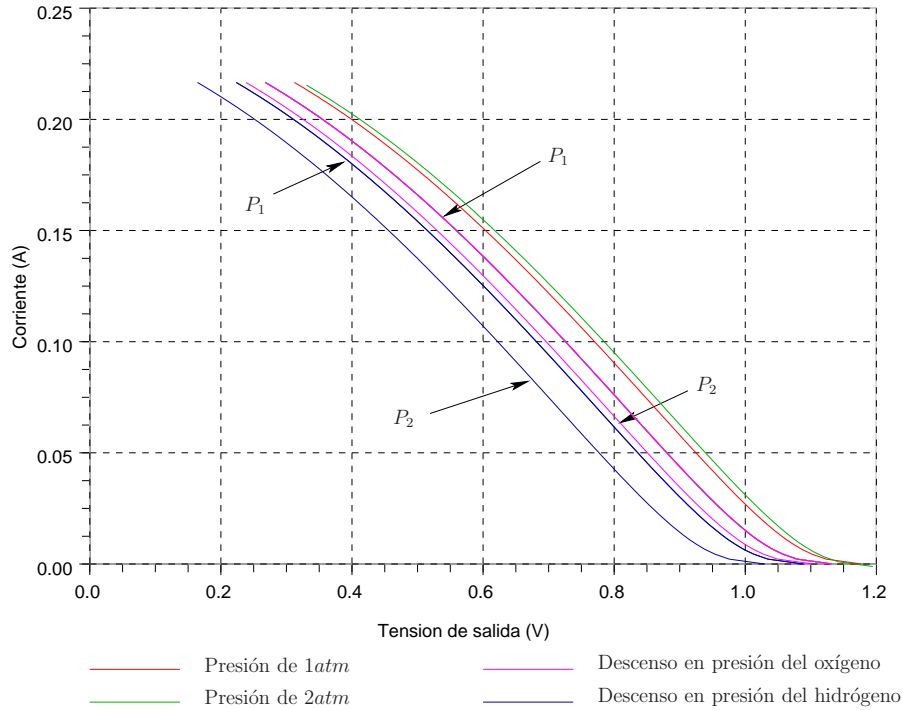


Figura 42: Respuesta del modelo propuesto para una celda de hidrógeno ante variaciones en la presión de los gases alimentados a los electrodos.

Con el análisis de cada uno de los componentes o pérdidas de la tensión de salida de la celda, se estableció que el componente de (66) que tiene una relación directa con la presión es el potencial de Nernst.

Como se muestra en (30), el potencial de Nernst depende tanto de la temperatura como de la presión parcial de los gases suministrados al ánodo y al cátodo de la pila. Además la variación del potencial de Nernst con respecto a la presión se muestra en la figura 17.

Al establecer la comparación entre la figura 42 y la figura 42, se valida la afirmación referente a que el comportamiento de la tensión de salida de la celda es similar al de la tensión de Nernst, esto por ser el único miembro de (66) que presenta dependencia de la presión, como se definió anteriormente.

De acuerdo con la figura 42, ante la elevación de la presión parcial de los gases, se obtiene que la respuesta de la tensión de salida de la celda incrementa. Esto se explica debido a que una mayor presión de los gases producen un mayor contacto entre el gas y el electrodo, específicamente con la capa de catalizador, con lo que se produce el efecto en el que una

mayor cantidad de combustible se encuentra en contacto con éste y se propicia la ocurrencia de las reacciones electroquímicas.

De esta forma, la relación entre las distintas presiones que se muestran la figura 42 está dada por (67). En esta figura se muestra también el efecto de la reducción de la presión del hidrógeno y el oxígeno. Para esto se mantuvo la presión de uno de los gases a 1 atm mientras se varió la del otro gas para observar los efectos mostrados en la figura 42.

$$P_1 > P_2 \quad (67)$$

Tomando en cuenta la expresión de (30), se observa que el efecto de la variación en la presión del oxígeno corresponde a la mitad del efecto esperado para la variación de la presión del hidrógeno, esto porque la expresión que contempla la presión parcial del oxígeno se multiplica por un valor constante de $1/2$.

Esto se muestra gráficamente en la figura 42, en donde para una misma presión, la variación de la tensión de salida de la celda es menor en el caso de una disminución en la presión del oxígeno que del hidrógeno.

Para presiones superiores a 1 atm el efecto de la presión sobre la respuesta de salida de la celda de hidrógeno no presenta un cambio notable, como se muestra en la figura 42.

Efecto de la temperatura en la respuesta de la celda de combustible. La temperatura es otra variable que define el comportamiento de la tensión de salida de la celda de hidrógeno. Se estableció que este factor es un aspecto importante del funcionamiento de la celda (y en especial de la celda tipo PEM) debido a los siguientes procesos que se producen como parte de las reacciones electroquímicas en su interior:

1. La movilidad de los iones a través de la membrana está definida por medio de los grupos sulfónicos, que conforman una capa hidrofílica. Dicha capa depende de la temperatura de forma que disminuye a medida que la temperatura aumenta, por lo que la resistencia de la membrana aumenta conforme aumenta la temperatura.
2. La temperatura incide directamente sobre la cinética de las reacciones químicas. Una temperatura elevada favorece el incremento de la velocidad de éstas.

La temperatura es un factor que afecta de directamente las expresiones para el potencial de Nernst y los sobrepotenciales de activación y por transporte de masas, como se muestra en (30), (42) y (62) respectivamente.

Dicho efecto se muestra en la figura 43, en donde se grafica la tensión de salida para la celda, esto en el intervalo de temperatura en el que este dispositivo debe ser operado.

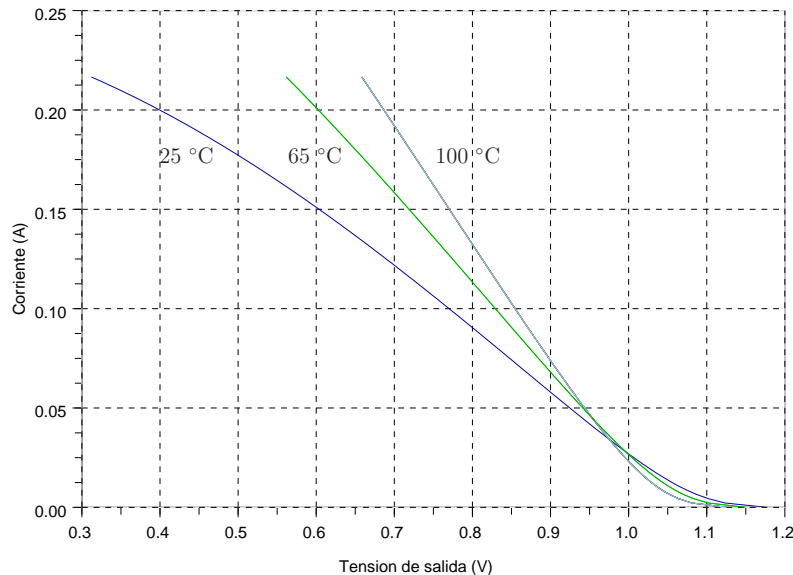


Figura 43: Respuesta del modelo propuesto ante variaciones en la temperatura de la celda de combustible.

Por medio de la inspección de (42), (62) y (49) se observa que estas expresiones tienen relación con la temperatura a través de:

1. La variación directa de ésta.
2. La variación de la resistencia total de la celda, como resultado del cambio en la resistencia de la membrana.

De acuerdo con la figura 43, se observa que en la región del sobrepotencial por activación se presenta una mayor linealidad de la curva para bajas temperaturas, por lo que a medida que ésta aumenta, se acentúa la curvatura en esta zona de la gráfica.

Por otra parte, se muestra que para esta zona de la gráfica se obtiene una tensión de salida mayor a medida que se opera a una temperatura menor, esto para una misma magnitud en el valor de la corriente.

Al avanzar en las demás zonas de la curva de polarización se observa como el comportamiento de la tensión de salida cambia con respecto a la temperatura, ya que en la zona de pérdidas óhmicas y pérdidas por concentración, para un mismo valor de corriente se obtiene una tensión de salida menor para valores de temperatura menores.

En la figura 44 se muestra el efecto de la temperatura sobre las pérdidas por activación, donde dichas pérdidas aumentan a temperaturas menores. Este comportamiento se debe

al efecto de la temperatura sobre el coeficiente de transferencia de carga y la corriente de intercambio de la celda, ambos efectos mostrados en las figuras 45 y 46 respectivamente.

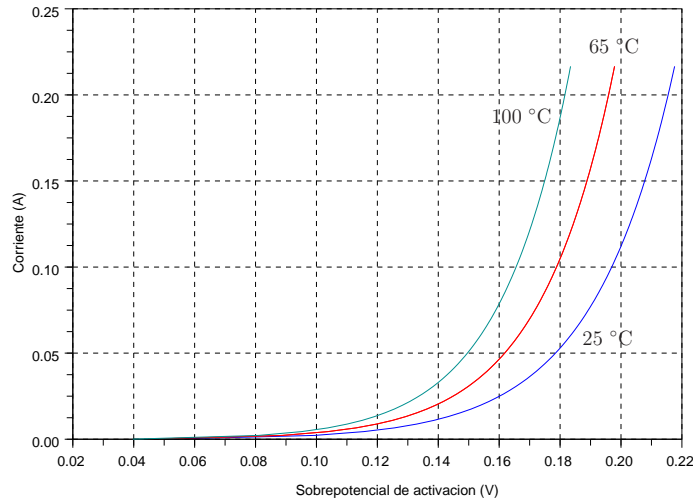


Figura 44: Variación de las pérdidas por activación con respecto a la temperatura

A partir de la figura 45 se afirma que el coeficiente de transferencia de carga aumenta de forma directa con respecto a la temperatura.

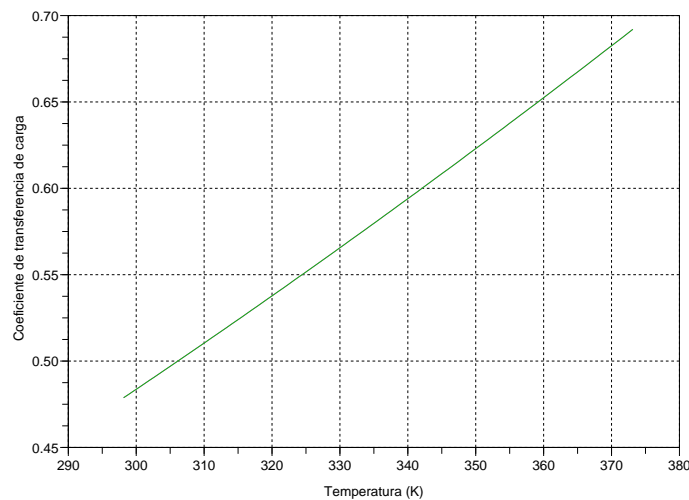


Figura 45: Variación del coeficiente de transferencia de carga α con respecto a la temperatura

El coeficiente de transferencia de carga define la velocidad de la ocurrencia de las reacciones químicas en la interface entre el electrodo y la membrana, por lo que la figura 45

establece que las reacciones químicas ocurren más rápidamente a una temperatura mayor. Esto es consistente con la teoría cinética de los gases, que afirma que una temperatura elevada acelera el movimiento de las partículas del gas y por ende las reacciones entre ellas.

En la gráfica de la figura 46 se muestra el efecto de la temperatura sobre la corriente de intercambio. La corriente de intercambio sirve como parámetro de medición de la capacidad de la celda para entregar corriente a una carga. Esto implica además, la capacidad de la celda para continuar con su funcionamiento normal con la carga conectada en sus terminales.

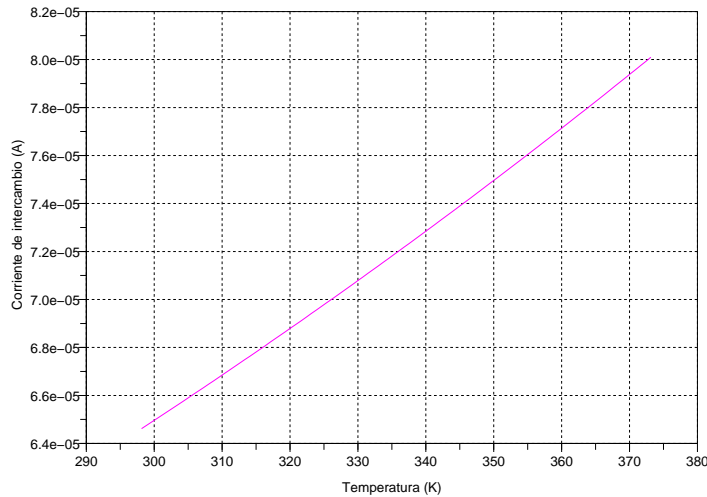


Figura 46: Variación de la corriente de intercambio i_o con respecto a la temperatura

Por lo que la figura 46 refleja que la capacidad de la celda de combustible para entregar energía a una carga aumenta a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, se debe tomar en cuenta el rango de temperaturas de operación del dispositivo, ya que si se opera la celda fuera de éste se produce un resultado negativo que podría incluso dañarla, por lo que aunque se aumenta la velocidad de las reacciones, también se aumenta la resistencia de la celda y finalmente esto provoca la disminución de la tensión de salida de ésta.

En la figura 47 se muestra la variación de las pérdidas óhmicas de la celda. Tanto en la figura 43 como en la figura 47 se observa como esta es una zona lineal, por lo que como se había mencionado, es la zona ideal para establecer el punto de operación de la celda.

Las pérdidas óhmicas varían en función de la temperatura como resultado del cambio en la resistencia de la celda, sin embargo este efecto puede ser controlado por medio de un adecuado manejo del agua en la celda con el fin de hidratar la membrana y facilitar el transporte de iones.

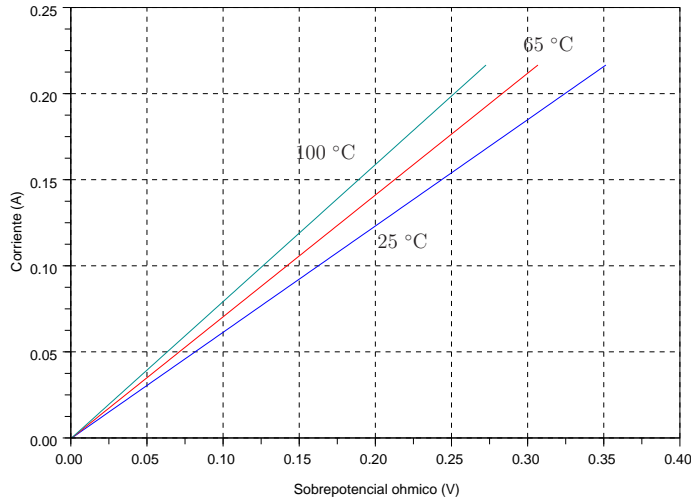


Figura 47: Variación de las pérdidas óhmicas con respecto a la temperatura

En este caso, la variación se debe al cambio en la magnitud de la resistencia total de la celda, por el efecto del aumento en la resistencia de la membrana. Las pérdidas óhmicas están determinadas por la Ley de Ohm, tal como se muestra en (68).

$$V_o = iR_o \tag{68}$$

De acuerdo con (68) y la figura 47, la pendiente de la gráfica corresponde al inverso de R_o . En términos generales, la pendiente de una recta tiene un valor mayor a medida que su inclinación es mayor, por lo que para el intervalo de temperaturas mostrado en la figura 47, se muestra como a medida que aumenta la temperatura de operación de la celda, la pendiente aumenta.

Esto implica que R_o disminuye con un aumento en la temperatura dentro de este intervalo (hasta los 100 °C). El efecto de evaporación del agua contenida dentro de la estructura de la membrana se produce para valores de temperatura superiores a los 100 °C, ya que como se muestra en la figura 48, la resistencia de la membrana muestra un crecimiento de $0,9m\Omega$ en el intervalo de temperatura mostrado.

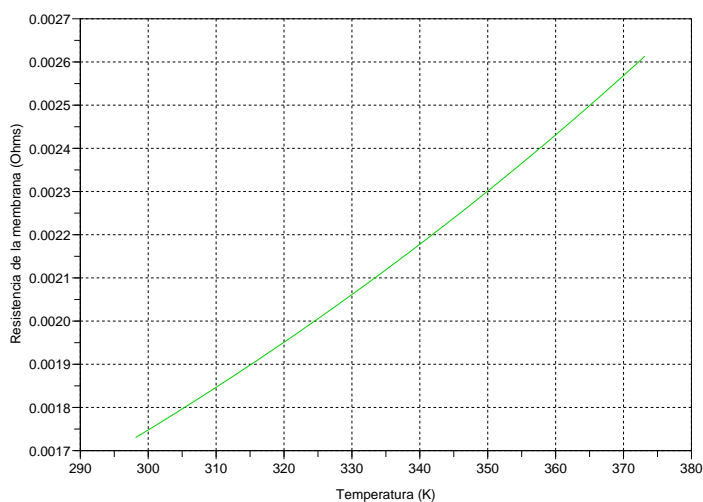


Figura 48: Efecto de la temperatura sobre la magnitud de la resistencia de la membrana.

Apartir de (44) se sabe que la resistencia total de la celda se obtiene como resultado de la suma de la resistencia la membrana R_m y la resistencia de hardware R_H .

En la figura 49 se muestra el efecto de la temperatura sobre la resistencia de hardware de la celda de combustible, donde a medida que aumenta la temperatura, la resistencia de los componentes conductores de la celda disminuye de forma lineal.

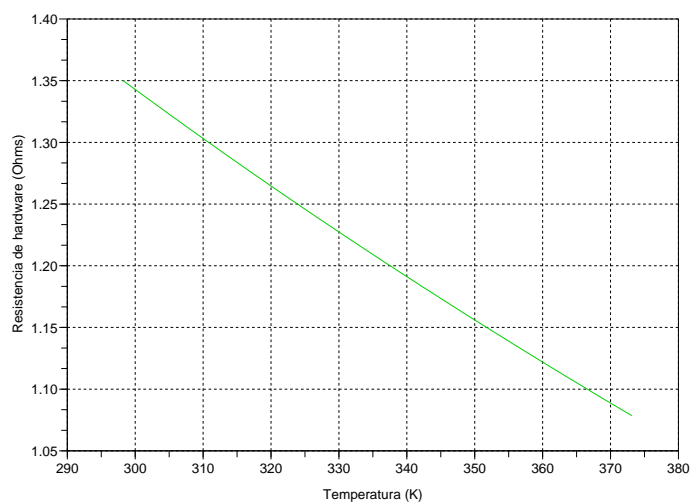


Figura 49: Efecto de la temperatura sobre la magnitud de la resistencia de hardware R_H de la celda de combustible.

En la figura 50 se muestra el efecto de la variación de la temperatura sobre las pérdidas por transporte de masas en la celda. Al igual que en el caso del sobrepotencial por activación, la magnitud de las pérdidas por concentración disminuye a medida que la temperatura aumenta.

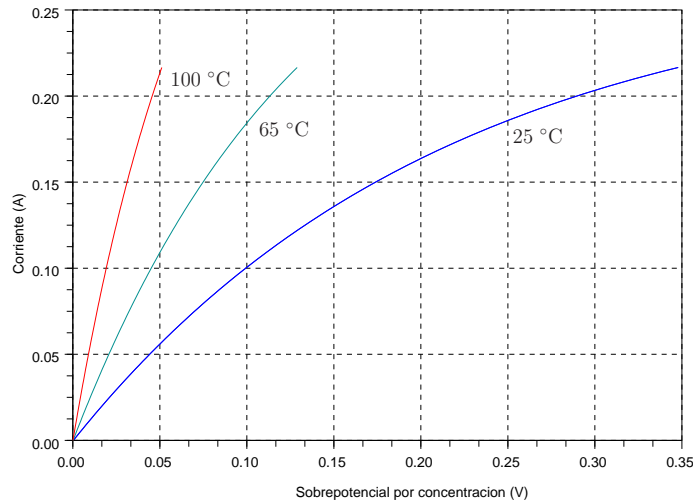


Figura 50: Variación de las pérdidas por concentración como función de la temperatura

La corriente máxima de la celda es aquella que obtenida cuando la velocidad de las reacciones químicas que se producen en la celda sobrepasa la capacidad de transporte de masas.

Esta situación provoca la aparición de un gradiente de la cantidad de reactante en la superficie del electrodo, por lo que llega a un punto en que la concentración de éste es cero en esta superficie.

En la figura 51 se muestra el efecto de la temperatura sobre la magnitud de la corriente máxima de la celda, la corriente máxima incrementa como resultado del incremento en la temperatura.

El sobrepotencial por concentración y la corriente máxima de la celda están relacionadas de forma inversamente proporcional, por lo que con un incremento de esta corriente se produce un descenso de las pérdidas por transporte de masas.

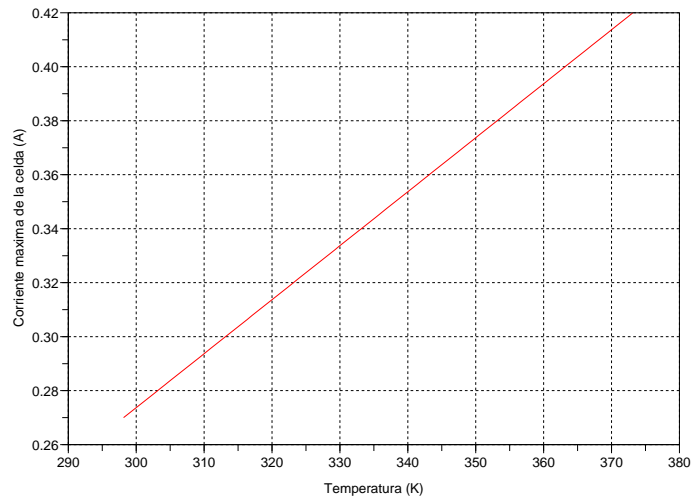


Figura 51: Efecto de la temperatura sobre la corriente máxima de la celda.

En la figura 52 se muestra el comportamiento del potencial de Nernst como función de la temperatura. En el caso del potencial de Nernst, un aumento en la temperatura produce un descenso en el valor de dicha tensión.

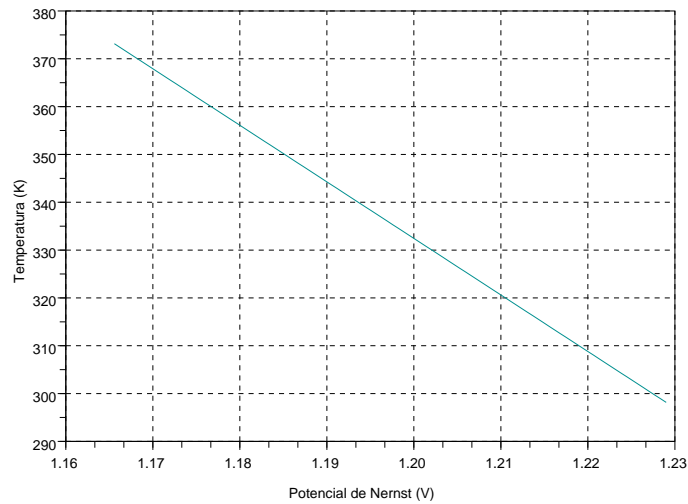


Figura 52: Variación del potencial de Nernst como función de la temperatura.

Efecto de la corriente interna en la respuesta de la celda de combustible. La figura 53 muestra el comportamiento de la celda de combustible ante variaciones de la densidad de corriente interna.

De acuerdo con lo expuesto en la sección de fundamentos teóricos, la densidad de corriente interna está conformada por dos fenómenos que ocurren en la membrana de intercambio protónico, el cruce de combustible y las corriente de fuga.

Se analizó además, que un incremento en estos dos fenómenos produce un decremento en la corriente que circula por la carga, ya que la corriente interna circula a través de la membrana que separa ambos electrodos (ánodo y cátodo) y no por el circuito externo.

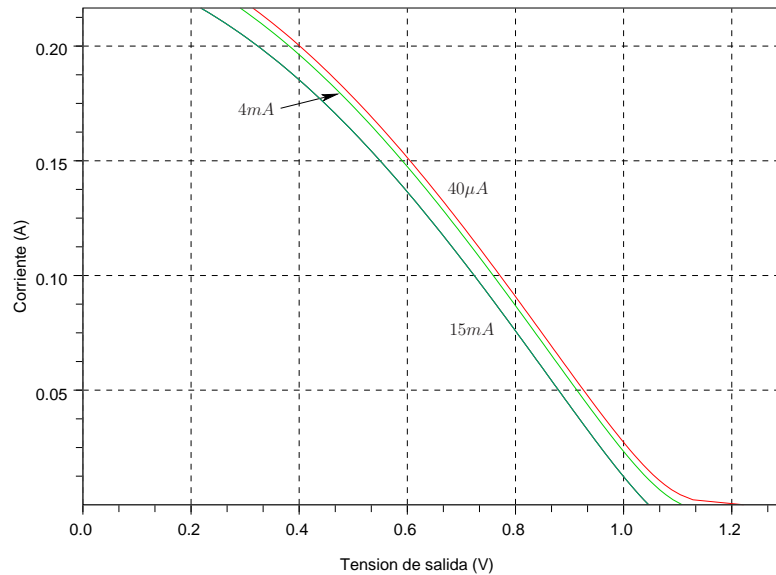


Figura 53: Respuesta de la celda ante variaciones en la densidad de corriente interna.

La tensión de salida de la celda disminuye con el aumento de la corriente interna, según se observa en la figura 53. Se observa además que a medida que disminuye la corriente interna que se produce en la celda, el efecto de ésta sobre la tensión de salida es menor y se observa con mayor peso en la zona del sobrepotencial por activación.

La corriente interna tiene efecto sobre los tres sobrepotenciales, tanto el óhmico como el de activación y el de concentración tal como se muestra en (49), (42) y (62) respectivamente. En la figura 54 se muestra el efecto de las variaciones de la corriente interna sobre el sobrepotencial óhmico.

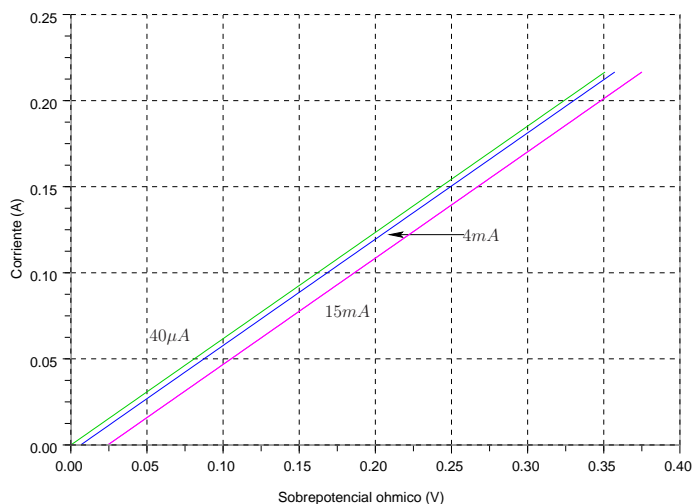


Figura 54: Respuesta de las pérdidas óhmicas por efecto de la variación de la densidad de corriente interna.

En la figura 55, se muestra el efecto de la corriente interna sobre las pérdidas por activación. El efecto de la corriente interna sobre los valores iniciales de este sobrepotencial es considerable. Sin embargo, la influencia de la corriente interna sobre las pérdidas por activación se vuelve despreciable, ya que como se muestra en la figura 55, el valor final de tensión es similar en el caso de las tres magnitudes de corriente graficadas.

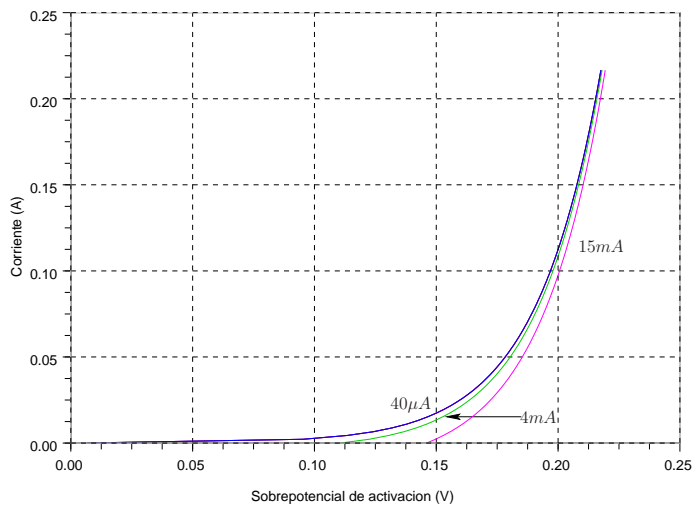


Figura 55: Variación de las pérdidas por activación con respecto a cambios en la corriente interna de la celda de combustible.

En el caso de las pérdidas por concentración o transporte de masas, el efecto de la variación de la corriente interna se encuentra en valores elevados de corriente demandada por la carga.

Como se observa en la figura 56, para valores elevados de corriente entregada a la carga, se tienen mayores pérdidas por concentración a mayor densidad de corriente interna.

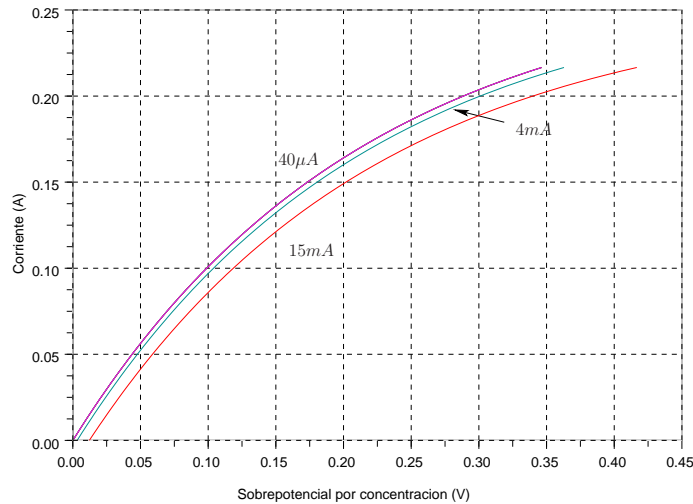


Figura 56: Respuesta de las pérdidas por concentración ante variaciones en la densidad de corriente interna.

Curva de potencia de la celda de combustible. En la figura 57 se muestra la gráfica de la potencia entregada por una celda de combustible en relación con la tensión de salida de ésta.

Se observa como a medida que aumenta la corriente de la celda, la potencia aumenta hasta llegar a un punto máximo de energía, ubicado cercano a la zona de sobrepotencial por concentración.

No se recomienda la operación de la celda de hidrógeno en el punto de máxima potencia debido a que en la zona de pérdidas por concentración se está cercano a alcanzar el valor de la corriente máxima del dispositivo.

Como se expuso, la corriente máxima de la celda de combustible se obtiene como resultado del gradiente de concentración que se presenta en el electrodo de la celda. La corriente máxima se produce una vez que se consume totalmente el reactante suministrado al electrodo, por lo que no hay presencia de éste en la zona cercana al electrodo.

Al ubicar el punto de operación de la celda de hidrógeno en la zona de sobrepotencial por transporte de masas se está operando en una zona inestable, donde al alcanzar el valor de corriente máxima la celda no continúa con su funcionamiento normal, si no que por el

contrario detiene el proceso de entregar energía a la carga y eventualmente se apaga de forma total.

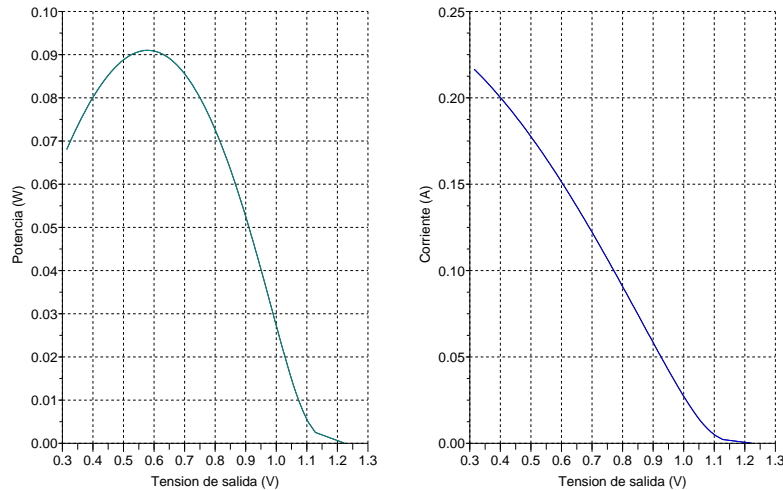


Figura 57: Curva de potencia para una celda de hidrógeno.

5.4. Modelo dinámico de la celda de combustible

En relación con la obtención del modelo dinámico de la celda de combustible existen dos enfoques a partir de los cuales puede ser construido:

1. Modelo dinámico basado en el circuito eléctrico equivalente.
2. Modelo dinámico unificado.

En el primero de los casos, el modelo obtenido no es aplicable de forma general, si no que corresponde a la celda de combustible específica utilizada para obtener los datos experimentales. Por lo que aunque es un método confiable para obtener el modelo dinámico presenta la desventaja de depender estrechamente de los datos experimentales, lo que implica que en este trabajo se empleará el modelo dinámico unificado.

5.4.1. Modelo Dinámico Unificado (MDU)

De acuerdo con [13], la curva de polarización de la celda de combustible puede dividirse, para efectos de definir el modelo dinámico, como se muestra en la figura 58.

Una de las características que presenta la curva de polarización es que valor más elevado de tensión no es igual a la tensión definida por el Potencial de Nernst. A esta diferencia de

potenciales se le conoce como sobrepotencial estático (η_0) [13]. Por otra parte, la caída de tensión en la membrana se produce como resultado de la aparición del sobrepotencial óhmico (V_o) como se ha mencionado.

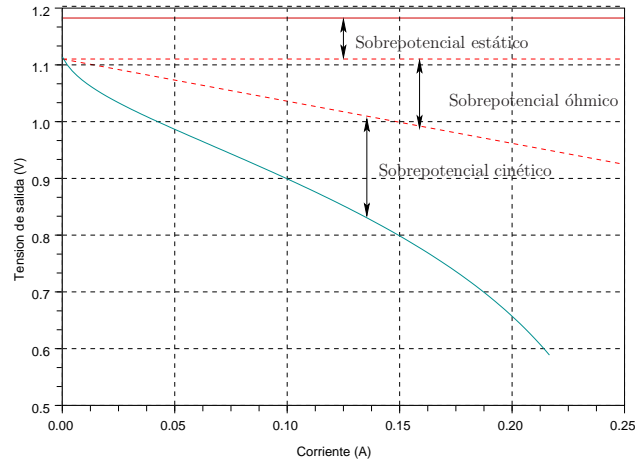


Figura 58: Sobrepotencial cinético para el MDU.

En los electrodos, las pérdidas de tensión son provocadas por la aparición de un sobrepotencial dinámico. Dicho sobrepotencial está formado por [13]:

1. El sobrepotencial producto de la transferencia de carga.
2. El sobrepotencial generado por el cambio de concentración en el electrodo.

A partir del punto anterior se infiere que el sobrepotencial que define el comportamiento dinámico de la celda de combustible está formado por las pérdidas por concentración y las pérdidas por activación.

Por esta razón, en este modelo, se presentan las pérdidas por activación y por transporte de masas en una única caída de tensión V_d como se muestra en la figura 59.

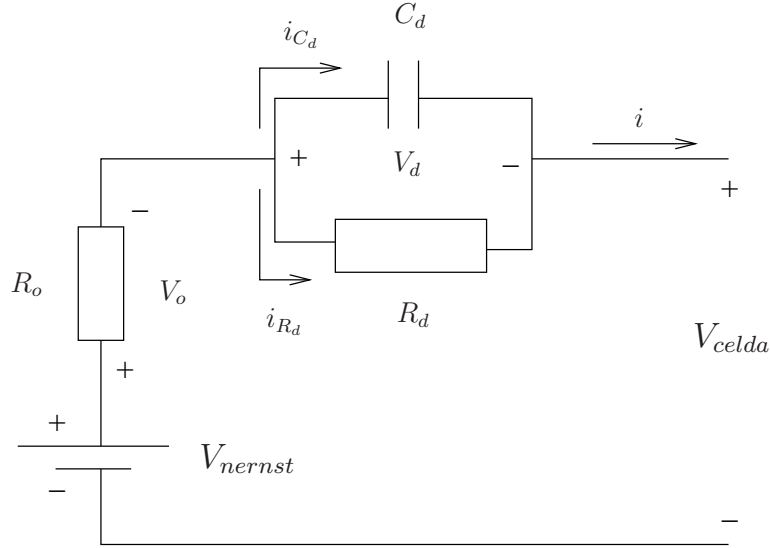


Figura 59: Circuito eléctrico equivalente empleado para el modelo dinámico unificado.

De acuerdo con el modelo de circuito equivalente de la figura 41, tanto las pérdidas por activación como las pérdidas producidas por el transporte de masas se representan por medio de una resistencia⁴⁰.

Siguiendo la analogía del circuito eléctrico y tomando en cuenta la Ley de Ohm, ambas resistencias se representan por medio de (69) para las pérdidas por activación y (70) para el sobrepotencial por concentración.

$$R_a = \frac{V_a}{i} \quad (69)$$

$$R_c = \frac{V_c}{i} \quad (70)$$

Donde V_a y V_c están dadas por (42) y (62) respectivamente, e i es la corriente entregada por la celda a la carga tal como se muestra en la figura 59. Finalmente, la resistencia asociada con la dinámica de la celda de hidrógeno R_d está dada por (71):

$$R_d = \frac{V_d}{i} = \frac{V_a + V_c}{i} \quad (71)$$

En la figura 60 se muestra el potencial dinámico V_d .

⁴⁰Para sobrepasar la resistencia asociada con la interfase entre el electrodo y la membrana se requiere el consumo de energía de la celda, por lo que ambos sobrepotenciales se representan como pérdidas dentro del circuito.

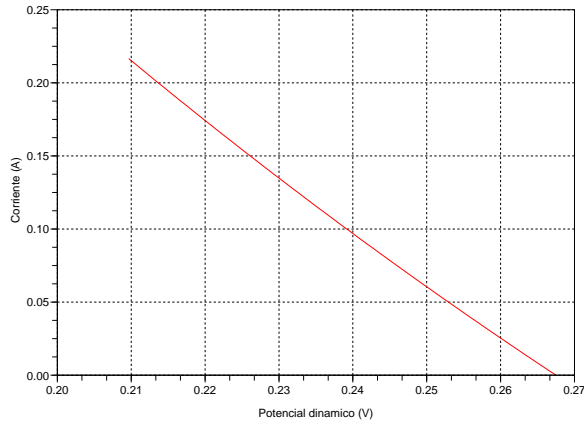


Figura 60: Potencial dinámico como función de la corriente entregada por la celda.

La capacitancia C_d que se presenta en la figura 59, al igual que en el caso de la figura 41, representa el fenómeno de capacitancia de doble capa que se produce en la interfaz entre el electrodo y la membrana.

De acuerdo con [6] el valor de la capacitancia está dado, como función de la temperatura T , por (72).

$$C_d = 5,2532T^{-1,3858} \quad (72)$$

En la figura 61 se muestra el efecto de la temperatura sobre la magnitud de la capacitancia de doble capa.

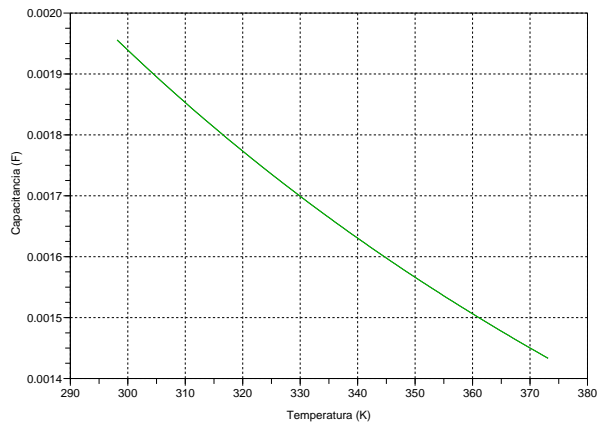


Figura 61: Variación de la capacitancia de doble capa con respecto a la temperatura

Este valor es empleado además por [5] para la elaboración de su trabajo, por lo que se ha

verificado que este valor dado a C_d es aceptable y es confiable para ser usado en este trabajo. Tomando en cuenta el circuito de la figura 59 se aplica la Ley de Corrientes de Kirchhoff (LCK) para obtener (73):

$$i(t) = i_{C_d}(t) + i_{R_d}(t) \quad (73)$$

La corriente en el capacitor se describe a través de la Ley Fundamental del Capacitor, como se muestra en (74):

$$i_{C_d}(t) = C_d \frac{dV_d}{dt} \quad (74)$$

El valor de la corriente en la resistencia dinámica se obtiene por medio de la Ley de Ohm, como se muestra en (75):

$$i_{R_d}(t) = \frac{V_d(t)}{R_d} \quad (75)$$

Al sustituir (74) y (75) en (73) se obtiene la expresión (76):

$$i(t) = C_d \frac{dV_d}{dt} + \frac{1}{R_d} V_d(t) \quad (76)$$

El interés del modelo dinámico es el análisis de la variación del potencial dinámico con respecto al tiempo, por lo que (76) puede ser reacomodada como se muestra en (77):

$$\frac{dV_d}{dt} = -\frac{1}{R_d C_d} V_d(t) + \frac{1}{C_d} i \quad (77)$$

En (78) se muestra (77) con cambios en la notación empleada:

$$\dot{V}_d = \frac{1}{C_d} i - \frac{1}{\tau_d} V_d \quad (78)$$

Donde τ_d representa la constante de tiempo de la celda de combustible y está dada por (79):

$$\tau_d = R_d C_d \quad (79)$$

Al aplicar la Ley de Tensiones de Kirchhoff (LTK), al circuito de la figura 59 se obtiene que la tensión de salida de la celda está dado por (80):

$$V_{celda}(t) = V_{nernst} - V_o - \dot{V}_d \quad (80)$$

Donde:

V_{nernst} : Potencial de Nernst, dado por (30).

V_o : Pérdidas óhmicas de la celda de combustible. La expresión para esta pérdida es la que se presenta en (49).

\dot{V}_d : Variación del potencial dinámico de la celda de combustible con respecto al tiempo.

5.4.2. Dependencia del modelo dinámico unificado con respecto al tiempo

Como se planteó en la sección anterior, la dinámica de la celda de combustible está dada por el circuito RC mostrado en la figura 62. Dicho circuito está conformado por la resistencia dinámica de la celda de hidrógeno, que tiene se define en (71) y el fenómeno de capacitancia de doble capa que se presenta en la interfaz entre el electrodo y la membrana.

De acuerdo con (78) es correcto afirmar que la dependencia de la dinámica de la celda con respecto al tiempo está representada, matemáticamente, por medio una ecuación diferencial de primer orden.

Además esto puede ser corroborado por medio de la inspección del circuito mostrado en la figura 62 ya que en este caso, dicho circuito tiene dentro de sus componentes únicamente un elemento almacenador de energía (capacitor). En el caso de los sistemas eléctricos, el orden de la ecuación diferencial que lo caracteriza está en función de la cantidad de elementos capaces de almacenar energía que posee (inductores y capacitores).

Debido que la dinámica de la celda de combustible está basada en un circuito RC, la respuesta en el tiempo de la tensión de salida de ésta, como resultado de la aplicación de una función escalón de corriente está definida por la constante de tiempo τ_d que está dada por (79).

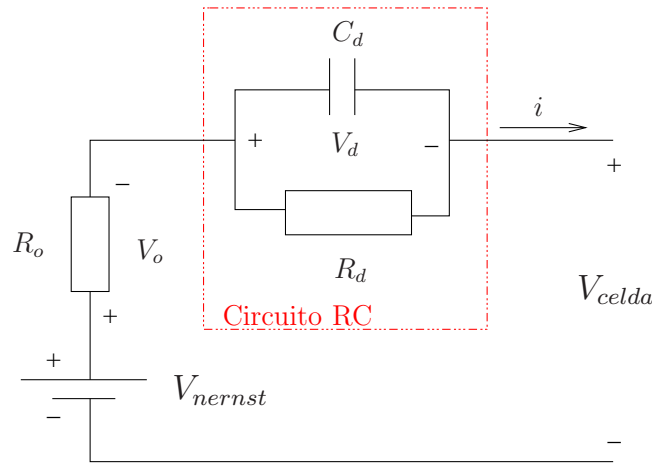


Figura 62: Circuito RC que define la respuesta dinámica de la celda de combustible.

En la figura 63 se muestra el fenómeno de carga de un capacitor. Una característica inherente de la carga de elemento de este tipo, es que se produce, de forma total en un tiempo igual a cinco veces la constante de tiempo dada en (79). Por otra parte, se ha observado que el 63% de la carga total del capacitor se produce luego de un τ , esto se muestra en la figura 63.

Para graficar esta la figura 63, se toman como punto de partida las expresiones propuestas en la sección anterior. A partir de (80), se observa que la tensión de salida de la celda de combustible depende de dos factores que son constantes con respecto al tiempo. Es el último de los factores de (80) el que relaciona la expresión de la tensión de salida de la celda con el tiempo, ya que se refiere a la variación del potencial dinámico de la celda.

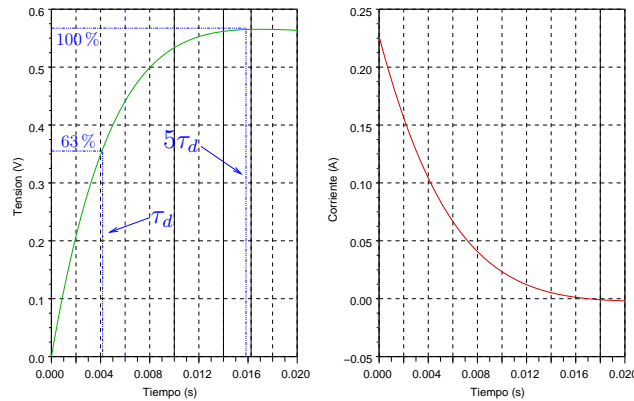


Figura 63: Fenómeno de carga del capacitor como función del tiempo.

El valor de la constante de tiempo, que determina la respuesta dinámica de la celda de combustible, esta dado por (79). En otras palabras, el valor de τ_d determina el tiempo durante el que ocurren los transitorios de la celda, ya que como se observa en la gráfica de la figura 63, el cambio entre el valor de tensión más bajo y el más elevado se produce en un tiempo igual a $5\tau_d$.

Dicha constante de tiempo, está dada en términos de la resistencia dinámica R_d y el efecto de capacitancia de doble capa C_d . De acuerdo con (71), R_d es una función de los sobrepotenciales de activación y de concentración que se obtuvieron en la sección de modelado de estado estacionario, mientras que el valor de la capacitancia se calcula a partir de (72) [6].

6. Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo se presentan las principales conclusiones obtenidas, como resultado del desarrollo del proyecto, así como las recomendaciones para futuros trabajos que involucren este tema.

6.1. Conclusiones

1. La caracterización eléctrica de elementos tales como la celda de hidrógeno, representa la simplificación de procesos químicos cuyas expresiones matemáticas presentan un nivel de dificultad mayor que las obtenidas por medio del análisis eléctrico, esto permite un mejor entendimiento de las reacciones y efectos que se producen en un dispositivo real de este tipo.
2. La caracterización eléctrica permite que el diseño de sistemas, que incluyen celdas de combustible, sea más sencillo ya que extrae los niveles de complejidad derivados del modo de operación de la celda.
3. Los factores de mayor relevancia que determinan el funcionamiento de la celda de combustible son la presión, tanto del hidrógeno como del oxígeno, y el manejo correcto de la cantidad de agua presente en la celda.
4. Una temperatura de operación superior a los 100 °C provoca un incremento en la resistencia de la membrana de intercambio, como resultado de la reducción de las áreas hidrofílicas responsables de favorecer el transporte de los iones a través de la membrana.
5. Las membrana reales producen un efecto de corriente interna provocado por el cruce de combustible y las corrientes internas dentro de ésta.
6. La fluctuación de la presión de los gases suministrados a los electrodos produce un decremento en la eficiencia de la celda, esto como resultado de la reducción del área de contacto entre el gas, la capa de difusión de gases y el catalizador.
7. Debido a que las reacciones producidas en el cátodo son más lentas que las que se producen en el ánodo, se simplifica el modelo de la celda de forma que incluya el efecto del cátodo únicamente.
8. El MEE se ve influenciado por el sobrepotencial de activación, de transporte de masas y óhmico.

9. La respuesta dinámica de la celda de hidrógeno está determinada por los procesos químicos que se llevan a cabo en los electrodos, estos procesos se relacionan con la transferencia de carga y la aparición de un gradiente de concentración de los gases en la superficie del electrodo.
10. El modelo dinámico unificado toma en cuenta el fenómeno de capacitancia de doble capa y los resultados obtenidos para el MEE en el caso del cálculo de la tensión dinámica de la celda.

6.2. Recomendaciones

1. Se recomienda la validación del modelo propuesto en este trabajo utilizando como punto de partida datos experimentales obtenidos a partir de mediciones a una celda de hidrógeno real.
2. Construcción de prototipo de la celda de combustible, esto con la finalidad conocer, con mayor profundidad, el funcionamiento de estos dispositivos y de la misma forma evaluar si es posible disminuir los factores que afectan su funcionamiento, a partir de la variación de las dimensiones o la forma de construcción de los componentes físicos de la celda.
3. El estudio detallado de las implicaciones, así como el establecimiento de los pasos necesarios para la integración de esta tecnología en sistemas de almacenamiento de energía reales.
4. Con base en el estudio previo de esa integración se recomienda la construcción de un sistema prototipo que permita comprobar de forma experimental la utilidad y funcionalidad de esta tecnología como almacén de energía.

Referencias

- [1] Arroyo, M. 2008. *Nuevas fuentes de energía para un futuro sostenible, ¿petróleo caro o protección del medio?*. Universidad de Barcelona. Barcelona. España.
- [2] Acosta Luque, J.L. 2002. *Red de pilas de combustible del CSIC, reunión de lanzamiento*. Instituto de cerámica y vidrio (CSIC). Madrid.
- [3] Basu, S. *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. Springer, NY. 1era ed. India. 2007.
- [4] Chinarro Martín, E. 2003. *Síntesis y caracterización de materiales cerámicos y/o metálicos y desarrollo de ensamblajes de electrodo membrana, para aplicaciones electroquímicas y electrocatalíticas*. Instituto de cerámica y vidrio (CSIC). Madrid.
- [5] Cruz Manzo, S. 2007. *Análisis y modelado de celdas de combustión tipo PEM*. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico CENIDET. Cuernavaca, Mor. México.
- [6] Escobedo Hernández, E. Zamora Campos, L. 2006. *Modelado Dinámico de Celdas de Combustible*. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico CENIDET. Cuernavaca, Mor. México.
- [7] Mayandía Aguirre, A. 2009. *Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico*. Universidad Carlos III de Madrid, Escuela Politécnica Superior. Departamento de Ingeniería Eléctrica. España.
- [8] Ramírez Morales, N. 2004. *La tecnología de celdas de combustible y su interfase electrónica de potencia para aplicaciones domésticas e industriales*. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico CENIDET. Cuernavaca, Mor. México.
- [9] Rangel, C.M¹, Paiva, T.I¹, Hashimoto, T², Thompson, G.E². *Materials degradation mechanisms in a open cathode low power PEM, Fuel Cell*. ¹ National Laboratory for Energy and Geology. Lisboa, Portugal, ² Corrosion and Protection Centre, The University of Manchester. Manchester, UK. Presentado en *HYPOTHESYS IX* (Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium), 2011, Costa Rica.
- [10] Román Ganzer, J. 2008. *Informe de vigilancia tecnológica. Pilas de combustible PEM de alte temperatura*. CIMTAN-Oficina de transferencia de resultados de investigación. Madrid.

- [11] San Martín, J.I. Zamora, I. Aperribay, V. Eguia, P. 2009. *Análisis del comportamiento dinámico de una pila de combustible PEMFC*. Décimo tercer Encuentro Regional Iberoamericano de Cigré.
- [12] Travassos, M.A, Lopes, V.L, Novais, A.Q, Rangel, C.M. *Assesing Cell Polarity Reversal Degradation Phenomena in PEM Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. National Laboratory for Energy and Geology. Lisboa, Portugal. Presentado en *HY-POTHESSYS IX* (Hydrogen Power Theoretical and Engineering Solutions International Symposium), 2011, Costa Rica.
- [13] Vielstich, W. *Fuel cells: Modern processes for the electrochemical production of energy*. Wiley-Interscience. 1era ed (inglés). Bristol, Inglaterra. 1968.
- [14] Yuan, X.Z, Wang, H, Zhang, J, Wilkinson, D.P. 2005. *Bipolar plates for PEM fuel cells - From materials to processing*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems.