



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA.
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
MECÁNICA.**

**DISEÑO POR SIMULACIÓN
NUMÉRICA DE UNA MICRO CELDA DE
COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO
PROTÓNICO (PEMFC)**

TESIS

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA:

ING. LUIS MIGUEL PONCE HERRERA

ASESOR:

DRA. GEORGINA CARBAJAL DE LA TORRE

CO- ASESOR:

DR. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ



MORELIA, MICHOACÁN

MARZO 2016

Índice General

Índice.....	I
Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	I
Glosario.....	I

Índice

Índice.....	I
Índice de Figuras	I
Índice de Tablas	I
Glosario.....	I
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Resumen.....	1
1.2 Abstract.....	2
1.3 Motivación y Justificación.....	3
1.4 Objetivo General.....	3
1.4.1 Objetivos Específicos.....	3
Capítulo 2. Fundamentos Teóricos.....	4
2.1 Antecedentes.....	4
2.2 Clasificación de celdas de combustible.....	8
2.2.1 Celda de combustible de solución alcalina (AFC).....	9
2.2.2 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).....	10
2.2.3 Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC).....	11
2.2.4 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).....	12
2.2.5 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).....	13
2.2.6 Comparativa de cada una de las celdas de combustible.....	15
2.3 Principio de Funcionamiento de una Celda PEMFC.....	17
2.3.1 Componentes de una celda de tipo PEM.....	19
2.3.2 Capacidad energética útil.....	22
2.3.3 Potencial teórico de la celda.....	24
2.3.4 Influencia de la temperatura.....	26
2.3.5 Influencia de la presión.....	27
2.3.6 Eficiencia teórica.....	29
2.3.7 Rendimiento de la celda. Curva V-I.....	29
2.4 Celdas PEM para Aplicaciones Portátiles.....	33
2.5 Influencia de la Geometría en el Rendimiento de una PEMFC.....	35
2.5.1 Placas de Flujo.....	35
2.5.2 Longitud de Canal y Número de Canales.....	37
2.5.3 Relación de Aspecto de la Sección Transversal del Canal: Alto/Ancho.....	37
Capítulo 3. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD).....	39

3.1	Introducción.....	39
3.2	Antecedentes.....	40
3.3	Software COMSOL Multiphysics.....	41
Capítulo 4. Resultados.....		46
4.1	Propuesta de diseño.....	46
4.1.1	Criterios de Diseño.....	46
4.1.2	Consideraciones hidrodinámicas.....	47
4.1.3	Diseño de los Canales y Placas de Flujo.....	49
4.2	Modelo Matemático.....	51
4.2.1	Consideraciones del Modelo.....	51
4.2.2	Dominios del Modelo.....	51
4.2.3	Ecuaciones Gobernantes.....	52
4.3	Simulación.....	56
4.3.1	Condiciones de Frontera e Iniciales.....	56
4.3.2	Calculo de sensibilidad de malla.....	58
4.3.3	Distribución de la presión total y dinámica.....	60
4.3.4	Electroquímica.....	61
4.3.5	Curvas de polarización $E-i$ y $P-i$	62
4.3.6	Curvas de Polarización $E-i$ y $P-i$ a cambio de AR.....	64
Conclusiones.....		67
Referencias.....		69
Presupuesto y Financiamiento.....		72
Anexo.....		73

Índice de Figuras

Capítulo 1.

Fig. 1. 1 Celda de combustible de Grove	4
Fig. 1. 2 Tractor Impulsado por FC	7

Capítulo 2.

Fig. 2. 1 Esquema de una Celda de Combustible AFC	10
Fig. 2. 2 Esquema de una Celda de Combustible PAFC	11
Fig. 2. 3 Esquema de una Celda de Combustible MCFC.....	12
Fig. 2. 4 Esquema de una Celda de Combustible SOFC.....	13
Fig. 2. 5 Esquema de una Celda de Combustible PEMFC	14
Fig. 2. 6 Esquema de una Celda de Combustible	17
Fig. 2. 7 Sección transversal de una monocelda de combustible de tipo PEM.....	19
Fig. 2. 8 Curva típica de polarización (V-I) de una celda de combustible tipo PEM.	30
Fig. 2. 9 Configuraciones geométricas de placas de flujo: a) Canal tipo serpentin; b) Canales rectos paralelos o tipo Z; c) Canales interdigitados.	36
Fig. 2. 9 Configuraciones geométricas de placas de flujo: a) Tipo pin o malla; b) En casada.....	36

Capítulo 4.

Fig. 4. 1 Gráfica logarítmica del número de Knudsen en función del diámetro hidráulico de diferentes microcanales.....	48
Fig. 4. 2 Dimensiones físicas de los canales de la micro-PEMFC.....	50
Fig. 4. 3 Vista Isométrica de una celda PEM a) Serpentin codo de 90°, b) Serpentin codo radial.	51
Fig. 4. 4 Vista isométrica de malla a) codo 90° b) codo radial	58
Fig. 4. 5 Grafica comparativa entre Presión y Número de elementos de dominio.	60
Fig. 4. 6 Contornos de presión estática a) codo radial b) codo 90°.	61
Fig. 4. 7 Curva de Polarización Computacional.....	62
Fig. 4. 8 Curva de Polarización Computacional VS Experimental.	63
Fig. 4. 9 Densidad de Corriente VS Densidad de Potencia.....	64
Fig. 4. 10 Sección Transversal de Canal a distintos Razón de Aspecto AR.	64
Fig. 4. 11 Curva de Polarización a distintas Razones de Aspecto AR.....	65

Anexo

Fig. Anexo 1 Geometría Celda Microfluídica.	73
Fig. Anexo 2 Concentración de HCOOH.	73
Fig. Anexo 3 Concentración de O2.....	73

Índice de Tablas

Capítulo 2.

Tabla 2. 1 Comparativa de celdas de combustible y características principales.....	16
Tabla 2. 2 <i>valores de entalpías y entropías de formación de los productos y reactantes de una PEMFC, a 25 °C y presión atmosférica.</i>	23
Tabla 2. 3 <i>Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, para procesos de oxidación del hidrógeno a 25 °C y presión atmosférica.</i>	26
Tabla 2. 4 <i>Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs y potencial eléctrico, para procesos de oxidación del hidrógeno a diferentes temperaturas.</i>	26
Tabla 2. 5 <i>Compañías dedicadas a la fabricación de celdas de combustible con aplicaciones portables.</i>	34

Capítulo 4.

Tabla 4. 1 <i>Criterios de diseño de placa monopolar.</i>	47
Tabla 4. 2 <i>Dimensiones de micro-PEMFC propuesta.</i>	50
Tabla 4. 3 <i>Componentes de las Figuras Isométricas de la celda PEM a) y b).</i>	52
Tabla 4. 4 <i>Parámetros de Modelo.</i>	57
Tabla 4. 5 <i>Análisis de sensibilidad.</i>	59
Tabla 4. 6 <i>Análisis de sensibilidad.</i>	59

Glosario

- PEMFC:** Acrónimo en inglés de Proton Exchange Membrane Fuel Cells; Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico, también conocidas como Polymeric Electrolyte Membrane Fuel Cells; Pilas de Combustible de Membrana de Electrolito Polimérico.
- CFD:** Acrónimo en inglés de Computational Fluid Dynamics; Dinámica de Fluidos Computacional.
- NASA:** Acrónimo en inglés de National Aeronautics and Space Administration; Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos.
- MEMS** Acrónimo en inglés de Micro Electro Mechanical Systems; Sistema Micro Electro Mecánico.
- APS:** Acrónimo en inglés de American Physics Society; Sociedad Americana de Física.
- AFC:** Acrónimo en inglés de Alkaline Fuel Cells; Pilas de combustible alcalinas.
- PAFC:** Acrónimo en inglés de Phosphoric Acid Fuel Cells; Pilas de combustible de ácido fosfórico.
- MCFC:** Acrónimo en inglés de Molten Carbonate Fuel Cells; Pilas de combustible de carbonatos fundidos.
- SOFC:** Acrónimo en inglés de Solid Oxide Fuel Cells; Pilas de combustible de óxido sólido.
- GDL:** Acrónimo en inglés de Gas Diffusion Layer; Capa Difusora de Gases.
- MEA:** Acrónimo en inglés de Membrane Electrode Assembly; Ensamble Membrana Electrodo.
- CL:** Acrónimo en inglés de Catalyst Layer; Capa Catalizadora.
- Pt:** Símbolo del elemento Platino.
- OCV:** Acrónimo en inglés de Open Circuit Voltage; Potencial de Circuito Abierto.
- PNGV:** Acrónimo de Programa Nacional de Generación de Vehículos.
- FEM:** Acrónimo en inglés de Finite Element Model; Modelado por Elemento Finito.
- EDP:** Acrónimo de Ecuaciones Diferenciales Parciales.
- AR:** Acrónimo en inglés de Aspect Ratio; Razón de Aspecto.
- CR:** Acrónimo en inglés de Channel to Rib Ratio; Cociente Canal Poste.
- Rib:** Espacio entre dos canales adyacentes.

Capítulo 1. Introducción.

1.1 Resumen.

En el presente trabajo, se presenta el diseño por simulación de un prototipo de celda de combustible a escala pequeña para el suministro de energía eléctrica en dispositivos móviles. Se realizó un análisis numérico mediante la simulación de dinámica de fluidos computacional del campo de flujos utilizando el software COMSOL Multiphysics[®], con lo cual se pudo obtener una óptima distribución de los reactivos sobre la superficie activa de la celda de combustible a la escala propuesta. Se evaluó la influencia sobre el rendimiento de la celda de combustible de diversas relaciones de aspecto de la sección transversal de los microcanales. Para evaluar el comportamiento eléctrico se obtuvieron las principales figuras de mérito de una celda de combustible, es decir el gráfico de potencial eléctrico del cátodo en función de la densidad de corriente eléctrica, y el gráfico de la densidad de potencia eléctrica en función de la densidad de corriente eléctrica, a su vez la comparación de los gráficos por la influencia del cambio de aspecto de la sección transversal de la celda de combustible.

PALABRAS CLAVE: Celda de combustible, COMSOL Multiphysics, eléctrico, densidad de corriente, potencia eléctrica.

1.2 Abstract.

In this thesis is presented the design of a micro fuel cell prototype by a theoretical analysis of its fundamental principles. The analysis was performed by simulating computational fluid dynamics flow field using the COMSOL Multiphysics[®] software. One of the most important results was the identification of an optimal distribution of the reactants on the active surface of the fuel cell at the proposed scale. It was evaluated the influence on the performance of the fuel cell at various aspect ratios of the cross section of the microchannels. The electrical performance of the fuel cell was evaluated by analyzing its figures of merit where it was observed a dependence on the cathode potential and the power density a function of the electric current density. It was possible to discuss the results obtained by changing the aspect ratios at the cross section of the fuel cell.

1.3 Motivación y Justificación.

Esta investigación plantea el diseño por simulación de un sistema micro para una celda de combustible (PEMFC), con el objetivo de aplicación en dispositivos electrónicos portables, ya que con este se disminuyen dimensiones de las celdas de combustible y un bajo costo de construcción.

Dando como resultado una contribución al estado del arte en cuanto al diseño de sistemas micro con aplicaciones a celdas de combustible, y por otra parte reducir los niveles de contaminación ocasionados por el uso excesivo de fuentes de energía no renovables.

1.4 Objetivo General.

Diseñar y simular un sistema micro para una Celda de Combustible de Membrana Polimérica (PEMFC), con el objetivo de aplicaciones en dispositivos electrónicos móviles y bajo costo de construcción.

1.4.1 Objetivos Específicos.

- Estudiar las características de las celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC).
- Realizar la simulación de los canales y placa de flujo por medio de CFD con el software COMSOL Multiphysics[®].
- Realizar la modificación de la geometría de sección transversal del canal, verificando la influencia de la geometría con la eficiencia de la celda.

Capítulo 2. Fundamentos Teóricos.

2.1 Antecedentes.

Cuando se habla de celdas de combustible, lo primero que se piensa es en avances tecnológicos con los cuales nos conducirán a la producción limpia de energía con altas eficiencias y barata.

Un salto considerable hacia la obtención de esta energía del futuro fue dado en el año 1839 cuando el galés William Grove (1) comprobó que podía generar una corriente eléctrica mediante una reacción electroquímica usando hidrógeno y oxígeno como reactivos.

La humanidad lleva más de 120 años tratando de comprobar la viabilidad de producir energía eléctrica de manera eficiente usando corriente continua. Fue en los años cincuenta y sesenta del siglo XX, cuando la NASA descubrió que podía usarlas para proveer electricidad en sus naves espaciales.

1839-1849. El científico galés Sir William Robert Grove (1811-1896), considerado el padre de la celda de combustible, usando sus recursos monetarios y una gran cantidad de platino, desarrollo un sistema basado en celdas de combustible/electrólisis usando electrodos de platino, como se ve en la Figura 1.1

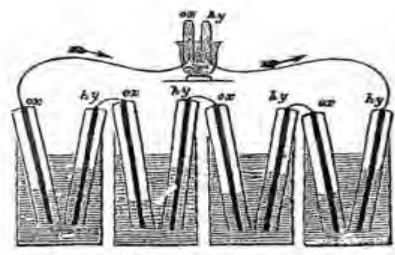


Fig. 1. 1 Celda de combustible de Grove (2)

La manera en que operaba su sistema fue la siguiente: inicialmente se sometió el sistema a un proceso de electrolisis, aplicando electricidad a una solución electrolítica de ácido sulfúrico y agua, mediante el cual obtuvo hidrogeno y oxígeno.

Cuando se dejó de suministra corriente eléctrica, el proceso de electrólisis se detuvo y el sistema conecto a las terminales de unas celdas dispuestas en arreglo en serie y el hidrógeno y oxígeno reaccionaron y el resultado fue la obtención de corriente eléctrica y agua.

1855. El científico francés Antonio Becquerel desarrolló un tipo de batería mezclando nitrato de potasio y platino en un recipiente e insertó una barra de carbón, después, procedió a medir la corriente eléctrica que circulaba cuando los cables hacían contacto con el recipiente y la barra de carbón.

1889. Ludwing Mond y Carl Langer profundizaron el trabajo de Grove al diseñar y desarrollar una batería alimentada por gas, las cual también llamaron celda de combustible. Como característica principal en sus celdas se emplearon diafragmas muy delgados de matrices no conductivas impregnadas de electrolito y “*emparedadas*” entre electrodos metálicos.

La ventaja de este diseño fue que se obtuvo una corriente de 2 amperes con voltajes muy bajos (alrededor de 0.73 volts). Una de las desventajas más significativas fue el alto costo del platino y esto limitó el trabajo que tenían planeado a futuro.

1896. El Dr. William W. Jacques, un empresario de Boston, experimento usando carbón como electrodos en su celda de combustible, estas nuevas celdas llegaron a ser una novedosa tecnología.

La celda desarrollada por Jacques se componía de una barra central de carbón que actuaba como ánodo, el cual estaba contenido en un electrolito de hidróxido de potasio fundido entre 400-500 °C; para poder retener el electrolito fundido se usaron contenedores circulares de hierro, las paredes de dichos contenedores también cumplían la función de catalizador en el cátodo, el resultado obtenido fue un mejor desempeño de la celda.

Jacques obtuvo con este arreglo en la celda, corriente del orden de los 100 mA/cm^2 por cada volt generado durante periodos prolongados de operación. Posteriormente experimentó con un sistema de 100 monoceldas cilíndricas, montadas sobre un horno plano de alta temperatura y demostró un buen funcionamiento durante un periodo de medio año; con este sistema se generaron alrededor de 1500 Watts.

1898. W. Nernst sugirió que el sistema de celda de combustible, se basara en una reacción tipo *redox* (oxidación-reducción), la cual puede tener más flexibilidad y más opciones de reactivos.

1930. Francois Bacon de la Universidad de Cambridge en Inglaterra, trabajó en C.C., su planteamiento fue usar sistemas alcalinos que no usaban metales nobles como catalizadores.

En sus experimentos encontró que los electrodos elaborados de níquel eran buenos catalizadores de las reacciones electroquímicas del hidrógeno y oxígeno, y además encontró que el desempeño de la celda se mejoraba

mediante el incremento en la presión de alimentación de los reactivos (realizó pruebas a 40 atmósferas). Para mantener una baja presión diferencial en celdas de gran diámetro se emplearon electrodos de doble porosidad.

1959. El doctor Harry Irigh de la compañía Allis-Chalmers en Milwaukee, Wisconsin, introdujo el primer tractor impulsado por celdas de tipo alcalino tal como se observa en la Figura 1.2.



Fig. 1. 2 Tractor Impulsado por FC (2)

En la década de los 50, el profesor Posner de la Universidad de Florida, en los días previos al lanzamiento del Sputnik, diseñó un sistema de oxidación-reducción (en base al modelo de Nersnt), usando soluciones de bromuro de estaño.

El sistema desarrollado por Posner no fue adecuado para los viajes espaciales de esa época por la dificultad del bombeo de las soluciones químicas en estado de gravedad cero (1).

Hablando de dispositivos a pequeña escala en los años recientes, el campo de la miniaturización ha progresado notablemente. En la actualidad es posible miniaturizar todo tipo de sistemas: mecánicos, fluidicos, electromecánicos, ópticos, térmicos, etc. Como resultado de esta tendencia en reducir la escala

de los sensores y actuadores, fue así como en 1980 surgió una tecnología novedosa llamada MEMS (*Micro Electro Mechanical Systems*).

El año de 1959 es considerado el inicio de la historia en micro y nanotecnología debido a la conferencia presentada por Richard Feynman durante la reunión de la Sociedad Americana de Física (APS), realizada en el Instituto Tecnológico de California. En ella, Feynman propuso la miniaturización de sistemas con diferentes aplicaciones, entre ellas la manipulación de células y átomos (3).

2.2 Clasificación de celdas de combustible.

Actualmente existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se diferencian entre sí por el combustible que utilizan, por su temperatura de operación, el tipo de electrolito, o la potencia eléctrica que producen. En seguida se presenta la clasificación de las celdas de combustible en función del tipo de electrolito (4):

- ❖ Celda de combustible de solución alcalina: AFC.
- ❖ Celda de combustible de ácido fosfórico: PAFC.
- ❖ Celda de combustible de carbonato fundido: MCFC.
- ❖ Celda de combustible de óxido sólido: SOFC.
- ❖ Celda de combustible de membrana de intercambio protónico: PEMFC.

2.2.1 Celda de combustible de solución alcalina (AFC).

Las celdas de combustible alcalinas fueron unas de las primeras en desarrollarse. Empezaron a utilizarlas en el programa espacial de la NASA como fuente de energía eléctrica y agua a bordo de las naves espaciales. Estas celdas de combustible utilizan una solución de hidróxido de potasio como electrolito y pueden utilizar una variedad de metales no preciosos como catalizador tanto en el ánodo como en el cátodo, con lo cual se reduce el costo. En la Figura 2.1 se muestra el esquema de funcionamiento de una celda AFC, en la cual la reacción en el ánodo es la siguiente:



Los electrones liberados en el ánodo reaccionan en el cátodo con el oxígeno y con parte del agua producida en la reacción anterior, se liberan hidroxilos que toman parte de la reacción del ánodo, dando como reacción en el cátodo:



El alto rendimiento de estas celdas se debe a la velocidad con que tienen lugar las reacciones electroquímicas en su interior, demostrando una eficiencia del orden del 60%.

La principal desventaja de este tipo de celda es la facilidad de intoxicación por dióxido de carbono (CO_2). Incluso, pequeñas cantidades de CO_2 en el aire pueden afectar su funcionamiento, por lo que es necesario purificar el hidrógeno y el oxígeno utilizado, lo cual tiene un costo muy alto.

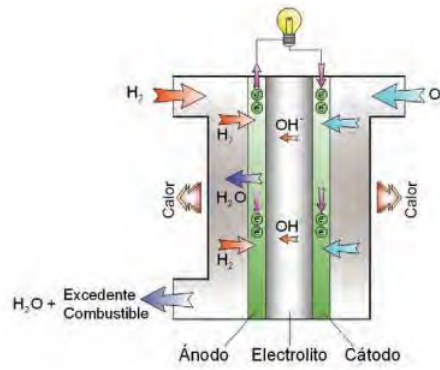


Fig. 2. 1 Esquema de una Celda de Combustible AFC (5)

2.2.2 Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) se consideran como la “primera generación” de las celdas de combustible modernas, es uno de los más desarrollados y el primero en ser utilizado de forma comercial. Este tipo de celda de combustible se utiliza normalmente para la generación de energía estacionaria, algunas se han utilizado en automóviles de gran potencia como autobuses. El electrolito utilizado es el ácido fosfórico (H_2PO_4), en la celda de combustible se realizan las siguientes reacciones para el ánodo y cátodo respectivamente:



Aunque el rendimiento de las celdas de ácido fosfórico es más bajo que en otro tipo de celdas (37%-42%). En la Figura 2.2 se muestra un esquema de funcionamiento de una celda de combustible de ácido fosfórico.

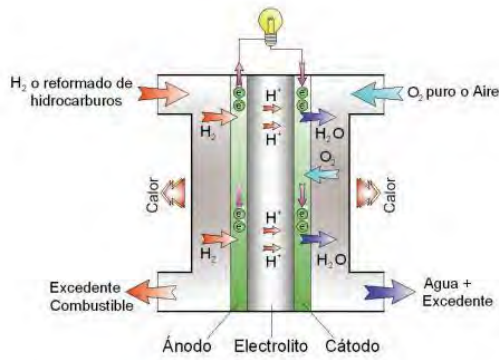


Fig. 2. 2 Esquema de una Celda de Combustible PAFC (5)

2.2.3 Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC).

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos utilizan como electrolito una mezcla bifásica de carbonatos metálicos (litio y potasio o litio y sodio) contenido en una matriz cerámica porosa de $LiAlO_2$. Ya que operan a muy altas temperaturas ($650\text{ }^\circ\text{C}$ y superiores), pueden utilizarse metales no preciosos como catalizadores, con esto reduciendo el costo.

Las celdas de combustible MCFC pueden alcanzar eficiencias de hasta el 65%, superando a las celdas de ácido fosfórico PAFC, las reacciones producidas en el ánodo y cátodo respectivamente son:



Normalmente el CO_2 producido en el ánodo se recircula a través de un circuito externo para ser consumido en el cátodo, en la Figura 2.3 muestra un esquema del funcionamiento de una celda de combustible de carbonatos fundidos MCFC.

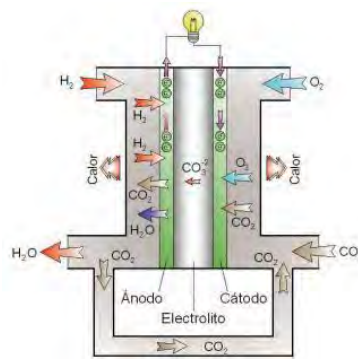
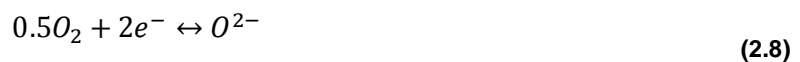


Fig. 2. 3 Esquema de una Celda de Combustible MCFC (5)

2.2.4 Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Las celdas de combustible de óxido sólido SOFC utilizan un material cerámico como electrolito, lo que significa que es completamente sólido. Esto facilita su construcción a diferencia de otras celdas de media y alta temperatura. El rendimiento de la celda SOFC es del orden del 50% en la conversión de combustible a electricidad.

Las celdas de óxido sólido funcionan a temperaturas muy altas (alrededor de 1,000 °C), lo que evita la necesidad de catalizadores de metales nobles, reduciendo su costo. Las reacciones producidas en el ánodo y cátodo respectivamente son:



La celda SOFC no presenta envenenamiento por CO, el cual puede ser utilizado como combustible, por lo cual las reacciones producidas en el ánodo y cátodo serían:



La Figura 2.4 representa un esquema de funcionamiento de una celda de combustible de óxidos sólidos SOFC:

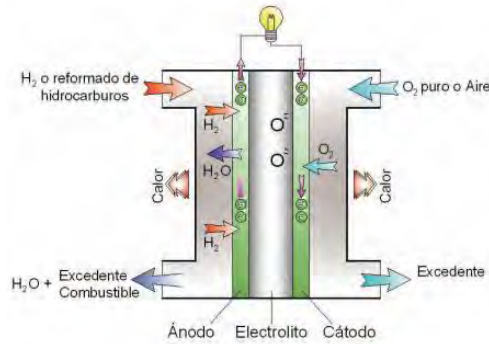


Fig. 2.4 Esquema de una Celda de Combustible SOFC (5)

2.2.5 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

Las celdas de combustible PEMFC o también llamadas de membrana polimérica, nos ofrecen una alta densidad de potencia por unidad de peso y volumen en comparación con otros tipos de celdas. El electrolito utilizado es un polímero sólido (ácido perfluorosulfónico) y los electrodos son finas capas de carbón poroso que contiene el catalizador (normalmente platino). Para la que operen este tipo de celdas, solo necesitan ser alimentadas con hidrógeno y oxígeno (o aire), obteniéndose agua y calor como únicos subproductos. La temperatura a la que operan estas celdas de combustible es relativamente baja (40 – 80 °C), lo que favorece un arranque más rápido y una durabilidad mayor en sus componentes. Sin embargo existen dos principales inconvenientes, el primero es que ya que trabaja a bajas temperaturas el catalizador necesario

para separar los electrones y protones suele ser un metal noble (platino), lo que aumenta considerablemente el costo, considerando que el platino es extremadamente sensible al envenenamiento por CO , por lo que cuando el combustible es un alcohol (metanol) o un derivado de un hidrocarburo es necesario un pretratamiento lo que incrementa el costo aún más. En la actualidad se están desarrollando catalizadores de rutenio, que son más resistentes a la contaminación por CO .

El almacenamiento de hidrógeno sigue siendo un importante obstáculo para el desarrollo de las aplicaciones de transporte, a causa de la baja densidad de energía del hidrógeno, es complicado almacenar suficiente gas a bordo para recorrer grandes distancias a comparación de los vehículos a gasolina, pero con este tipo de celdas se evitaría la gran emisión de dióxido de carbono (gas de efecto invernadero), con lo que se reduce en gran medida la contaminación.

La Figura 2.5 representa un esquema de funcionamiento de una celda de combustible de tipo PEM.

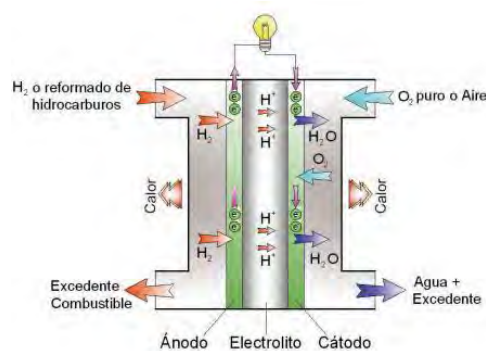


Fig. 2.5 Esquema de una Celda de Combustible PEMFC (5)

2.2.6 Comparativa de cada una de las celdas de combustible.

Teniendo en cuenta la información de las secciones pasadas, se presenta las diferentes ventajas y desventajas entre cada tipo. La Tabla 2.1 muestra a modo de resumen una comparativa de todas ellas, destacando las características principales de cada caso (6).

Tabla 2.1 Comparativa de celdas de combustible y características principales. (6).

Tipo	Electrolito	Temperatura de Operación	Rango de Potencia	Eficiencia	Aplicaciones	Ventajas	Desventajas
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de Hidróxido de Potasio empapado en una matriz	100-250 °C	10kW - 100kW	60%	*Militares *Espaciales	*Racción catódica rápida *Electrolito con alto rendimiento *Económicas	*Sensible al CO ₂ *Gestión del electrolito
Ácido Fosfórico (PAFC)	Ácido Fosfórico empapado en una matriz	200 °C	100kW - 100kW	40%	*Generación distribuida	*Permite cogeneración *Alta tolerancia a las impurezas	*Catalizadores caros *Arranque lento *Densidad de corriente y potencia bajas
Carbonatos fundidos (MCFC)	Solución de Litio-Sodio y/o Carbonatos de Potasio	650 °C	300kW - 3MW	65%	*Generación distribuida	*Alta eficiencia *Flexibilidad de combustible *Gran variedad de catalizadores	*Corrosión y vida reducidos *Arranque lento *Baja densidad de potencia
Óxido Sólido (SOFC)	Circonia estabilizada con Itria	1000 °C	1kW - 2MW	60%	*Potencia axial *Generación distribuida	*Alta eficiencia *Flexibilidad de combustible *Gran variedad de catalizadores	*Corrosión y vida reducidos *Arranque lento
Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)	Ácido Perfluorosulfónico	40-80 °C	1 kW - 100kW	60%	*Portátiles *Generación distribuida *Transporte *Vehículos espaciales	*Menores problemas de corrosión *Baja temperatura *Arranque rápido	*Catalizadores caros *Sensibilidad a las impurezas *No permite cogeneración

2.3 Principio de Funcionamiento de una Celda PEMFC.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica. A diferencia de las baterías, que son dispositivos de almacenamiento de energía, las celdas de combustible son dispositivos que proporcionan energía de manera continua mientras se mantenga el suministro de reactivos.

En la Figura 2.6 muestra un esquema básico de una celda de combustible de hidrógeno.

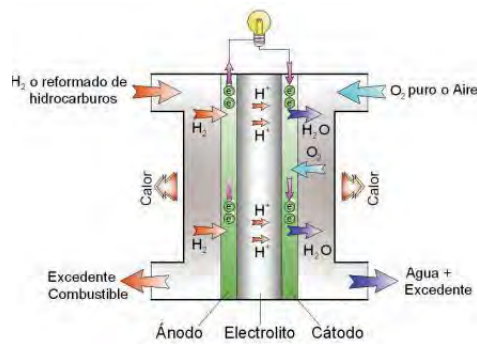


Fig. 2. 6 Esquema de una Celda de Combustible (5)

Para su funcionamiento, por el cátodo se suministra un flujo de un agente oxidante, generalmente O_2 , para proveerla de oxígeno, mientras que un flujo de hidrógeno se hace circular por el ánodo para proveerla de combustible, es decir hidrógeno molecular H_2 . Cuando el combustible circula sobre la superficie del catalizador en la zona del ánodo, el hidrógeno se oxida, es decir pierde electrones por el efecto catalítico del platino, el hidrógeno se divide en sus constituyentes primarios, electrones y protones. Los protones atraviesan el electrolito o membrana permeable sólo los iones H^+ y llegan hasta el cátodo;

los electrones se transportan hacia el cátodo mediante un circuito externo, el resultado es trabajo eléctrico útil. En el cátodo, los electrones e iones del hidrógeno se recombinan y reaccionan con el oxígeno el cual se reduce para formar agua en una reacción exotérmica (7). En ambos electrodos se genera un potencial eléctrico propio de la reacción de oxidación o reducción. El trabajo eléctrico surge por el transporte de electrones a través de esta diferencia de potencial eléctrico o fuerza electromotriz entre ambos electrodos. La propiedad que determina el trabajo -potencial- que un sistema puede generar desde un estado inicial a un estado final se denomina exergía . Del mismo modo, las propiedades o potenciales termodinámicos denominados energía interna y entalpía denotan la capacidad para generar trabajo (8).

Las celdas de combustible de baja potencia, funcionan a una temperatura relativamente constante: los reactivos y los productos tienen la misma temperatura. Debido al carácter isotérmico de las reacciones, una mayor cantidad de energía química se convierte en energía eléctrica. Dentro del proceso de generación de electricidad, la oxidación del hidrogeno en el ánodo origina un potencial eléctrico $E_a = 0 V$, ec. (1.1); el potencial eléctrico ideal generado en el cátodo durante el proceso de reducción es $E_c = 1.23 V$, ec. (1.2), también denominado voltaje de circuito abierto o E_{ocv} cuando no hay flujo entre ambos electrodos (9).



El resultado de ambas reacciones da como resultado un flujo de electrones a través de un circuito eléctrico externo.

La alta eficiencia de las celdas de combustible y las perspectivas de generación de electricidad sin emisiones han convertido a las celdas de combustible en una opción muy válida a sustituir a los motores de combustión interna en los vehículos. La gran eficiencia radica en que en las celdas de combustible los subproductos de las reacciones es vapor de agua a temperatura baja, mientras en un motor de combustión una gran cantidad de la energía generada en la combustión se pierde en forma de calor, que se disipa al medio ambiente y solo una pequeña cantidad en energía mecánica útil.

2.3.1 Componentes de una celda de tipo PEM.

En la Figura 2.7 se muestra la sección transversal de una monocelda de combustible de tipo PEM, la cual muestra las distintas zonas y componentes que intervienen en el funcionamiento de la misma.

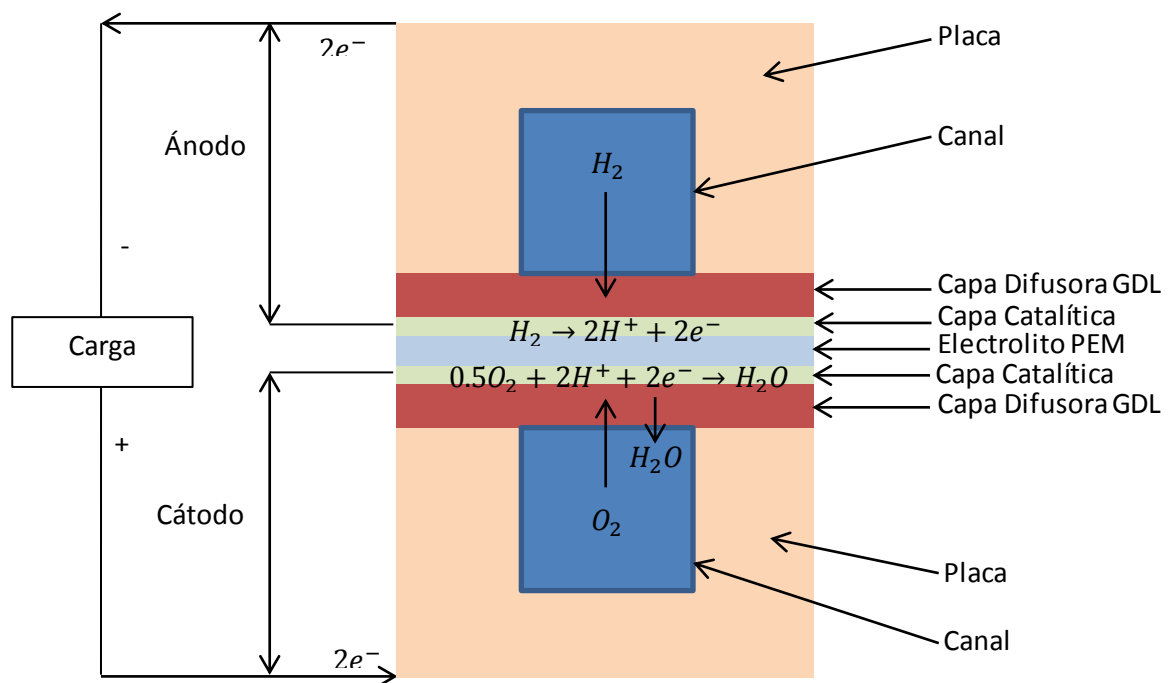


Fig. 2.7 Sección transversal de una monocelda de combustible de tipo PEM

Como se aprecia en la Figura 2.7 se muestran dos zonas (ánodo y cátodo), separadas por una membrana (electrolito sólido polimérico). Dentro del electrodo de la zona del ánodo se oxida el combustible (hidrógeno) y en la zona del electrodo del cátodo se reduce el oxidante (oxígeno).

A continuación se describirá cada uno de los componentes y características dentro un una celda de combustible del tipo PEM.

2.3.1.1 Membrana de intercambio protónico.

Dentro de una celda de combustible tipo PEM es el electrolito, que en este caso, el electrolito es una membrana de ácido polimérico capaz de conducir protones (H^+) mientras es impermeable al paso de los gases reactivos y los electrones. El electrolito comercial más comúnmente utilizado es el *Nafion*[®] de la marca *DuPont*TM, el cual consiste de un polímero perfluorado con grupos sulfonato polares que en presencia de agua se convierte en un excelente conductor protónico. La conductividad protónica depende directamente con el contenido de agua en la membrana, por lo que es esencial mantener un nivel de hidratación de la membrana para obtener un óptimo funcionamiento de la celda.

El espesor de la membrana también es fundamental dentro del proceso, ya que si contamos con una membrana fina se reduce las pérdidas por resistencia a la conducción iónica, sin embargo si la membrana es demasiado fina se corre el riesgo de que algunas moléculas de hidrógeno la atraviesen llegando al cátodo y con esto se recombinen con el oxígeno, con lo cual no se proporcionaría se considera una pérdida de rendimiento de la celda. El espesor de la membrana suele ser de 5 – 200 μm (10).

2.3.1.2 Electroodos.

Los electroodos están compuestos por una o varias capas difusoras y una capa que contiene el catalizador necesario para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas.

2.3.1.2.1 Capa catalítica.

Para las temperaturas de operación de una celda tipo PEMFC las reacciones electroquímicas ocurren a una velocidad muy lenta, sobre todo en el cátodo. Para lograr un aumento de la velocidad, es necesaria la presencia de catalizadores. Un catalizador es una sustancia que en presencia de la reacción electroquímica en contacto físico con los reactivos acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma. En este caso el más utilizado es el platino (*Pt*) soportado sobre carbón. Este se coloca como una fina capa sobre la propia membrana de *Nafion*[®].

2.3.1.2.2 Capa difusora o GDL.

Las capas difusoras o GDL (por acrónimo en inglés de *Gas Diffusion Layer*), estas son capas porosas que se encuentran formadas por fibras de carbón que se encargan de la distribución de los reactantes hacia la capa catalítica, de eliminar los productos de la reacción y de conducir los electrones hacia el circuito externo (8).

El conjunto formado por la membrana, las capas catalizadoras y las capas difusoras se le denomina MEA (por acrónimo en inglés de *Membrane Electrode Assembly*).

2.3.1.2.3 Placas.

Las placas son uno de los componentes clave dentro de la celda de combustible, ya que estas realizan distintas funciones para el buen funcionamiento del sistema: sirve como soporte mecánico, mantiene separado los reactantes, logra la distribución de los reactantes a lo largo de la superficie catalizadora mediante los canales de flujo, gestionar el agua y el calor producido en el interior de la celda. Algunas de las funciones de las placas están atribuidas a las características fisicoquímicas del material de las placas. Otras, están ligadas a la geometría de los canales de flujo, lo cual es nuestro motivo de estudio.

2.3.2 Capacidad energética útil.

Ya que se considera las celdas de combustible dispositivos electroquímicos los cuales convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica, el funcionamiento de las mismas está sujeto a las leyes de la termodinámica. Las reacciones electroquímicas que suceden en el ánodo y cátodo son las siguientes:



Por lo tanto la reacción global es:



El calor (o entalpía) de la reacción es la diferencia entre las entalpías de formación de los productos y reactivos, es decir:

$$Calor = \Delta H = (h_f)_{H_2O} - (h_f)_{H_2} - (h_f)_{O_2} \quad (2.14)$$

En la Tabla 2.2 se muestran los valores de entalpías y entropías de formación de los productos y reactantes de una PEMFC, a 25 °C y presión atmosférica.

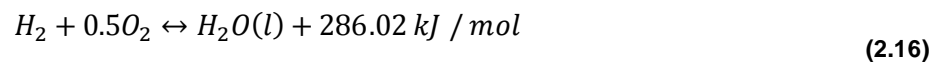
Tabla 2.2 valores de entalpías y entropías de formación de los productos y reactantes de una PEMFC, a 25 °C y presión atmosférica.

	$h_f(\text{kJ/mol})$	$S_f(\text{kJ/mol K})$
Hidrógeno, H_2	0	0.13066
Oxígeno, O_2	0	0.20517
Agua (líquida), $H_2O(l)$	-286.02	0.06996
Agua (vapor), $H_2O(g)$	-241.98	0.18884

Sustituyendo los valores de la Tabla 2.2 en la ecuación 2.14 obtenemos:

$$Calor = \Delta H = -286.02 - 0 - 0 = -286.02 \text{ kJ/mol} \quad (2.15)$$

El signo negativo denota que es un calor que se cede al sistema, es decir, la reacción se considera exotérmica. Este valor corresponde con el poder calorífico superior del hidrógeno. La reacción global se puede definir como:



Esta ecuación solo es válida cuando la reacción es completa a 25 °C, presión atmosférica y el agua en estado líquido.

Si la reacción ocurriera con un exceso de oxígeno (aire) el producto es agua en estado de vapor, por lo tanto, la entalpía producida es menor (241.98 kJ/mol) coincidiendo con el poder calorífico inferior del hidrógeno.

Se puede considerar que esta será la máxima cantidad de energía (térmica) teórica que se puede extraer del hidrógeno. Sin embargo, debido a la entropía producida en toda reacción química, no toda la entalpía producida en la reacción se convierte en trabajo útil. Por lo tanto, el máximo de energía que se puede convertir en electricidad corresponde con la *Energía Libre de Gibbs*, según la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

Al igual que la entalpía, la entropía es la diferencia entre la entropía de los productos y los reactantes:

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - (s_f)_{O_2} \quad (2.18)$$

Por lo tanto, sustituyendo los valores de la Tabla 2.2 en las ecuaciones 2.18 y 2.17, obtenemos que de toda la energía disponible a 25 °C y presión atmosférica (241.98 kJ/mol), solo 237.34 kJ/mol se podrían convertir en energía eléctrica y el resto en calor.

2.3.3 Potencial teórico de la celda.

Se considera al trabajo eléctrico como el producto de la carga por el potencial, según la ecuación:

$$W_{el} = q E \quad (2.19)$$

donde:

- W_{el} = Trabajo eléctrico (J / mol).
- q = Carga (Coulomb / mol).
- E = Potencial (Voltios).

Por otra parte, la carga transferida en la reacción 2.11 es:

$$q = nN_{Avg}q_{el} \quad (2.20)$$

donde:

- q = Carga (*Coulomb / mol*).
- n = Número de electrones liberado por molécula ($n=2$ para este caso).
- N_{Avg} = Número de moléculas por mol o número de Avogadro (6.022×10^{23} *moleculas / mol*).
- q_{el} = Carga de un electrón (1.602×10^{-19} *Coulomb / electron*).

Al producto del número de Avogadro y la carga de un electrón se conoce como la constante Faraday, $F = 96485$ *Coulomb / electron mol*.

Como se ha mencionado anteriormente, la máxima cantidad de energía eléctrica generada por una celda de combustible corresponde con la *Energía Libre de Gibbs*, por lo tanto, en un proceso a presión y temperatura constante se verifica que:

$$W_{el} = n F E = -\Delta G \quad (2.21)$$

Deduciendo de las ecuaciones y sustituyendo valores obtenemos que el potencial eléctrico de la celda a 25 °C, presión atmosférica y suponiendo que el producto de la reacción es agua en estado líquido será entonces:

$$E = \frac{-\Delta G}{n F} = \frac{237.34 \times 10^3 \text{ J / mol}}{2 \times 96485 \text{ A s / mol}} = 1.2299 \cong 1.23 \text{ Voltios} \quad (2.22)$$

2.3.4 Influencia de la temperatura.

Para el análisis del comportamiento del potencial con la temperatura se sustituye la ecuación 2.17 en la ecuación 2.22, obteniendo:

$$E = - \left(\frac{-\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) \quad (23)$$

Para los procesos de oxidación del hidrógeno a 25 °C y presión atmosférica, la Tabla 2.3 muestra los valores de la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs. Dado que ΔH y ΔS son valores negativos, el aumento de la temperatura de operación de la celda ocasionara una reducción del potencial teórico, sin embargo, para temperaturas de hasta 100 °C las variaciones del potencial eléctrico no son muy significativas como se puede mostrar en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3 *Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs, para procesos de oxidación del hidrógeno a 25 °C y presión atmosférica*

	$\Delta H(\text{kJ} / \text{mol})$	$\Delta S (\text{kJ} / \text{mol K})$	$\Delta G(\text{kJ} / \text{mol})$
$H_2 + 0.5O_2$ $\leftrightarrow H_2O(l)$	-286.02	-0.1633	-237.34
$H_2 + 0.5O_2$ $\leftrightarrow H_2O(g)$	-241.98	-0.0444	-228.74

Tabla 2.4 *Entalpía, entropía y energía libre de Gibbs y potencial eléctrico, para procesos de oxidación del hidrógeno a diferentes temperaturas.*

T(K)	$\Delta H(\text{kJ} / \text{mol})$	$\Delta S (\text{kJ} / \text{mol K})$	$\Delta G(\text{kJ} / \text{mol})$	E (V)
273.15	-286.02	-0.16328	-273.34	1.23
333.15	-284.85	-0.15975	-231.63	1.2
353.15	-284.18	-0.15791	-228.42	1.118

2.3.5 Influencia de la presión.

Las ecuaciones que fueron presentadas hasta el momento sólo son válidas cuando son consideradas a presión atmosférica. Sin embargo, una celda puede operar a presiones de hasta 5 -7 bar. Para un proceso isotérmico la variación de la energía libre de Gibbs puede expresarse como (8):

$$dG = V_m dP \quad (2.24)$$

Donde V_m es el volumen molar (m^3/mol) y P es la presión (Pa). Por lo tanto para un gas ideal:

$$PV_m = RT \quad (2.25)$$

Sustituyendo la ecuación 2.25 en 2.24:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (2.26)$$

Integrando la ecuación anterior:

$$G = G_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.27)$$

Donde consideramos G_0 es la energía libre de Gibbs en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm. y 25 °C) y es la presión estándar o de referencia (1 atm).

Para cualquier reacción química se puede escribir:



La variación de la energía libre de Gibbs de la reacción es la variación entre los productos y reactantes:

$$\Delta G = mG_C + nG_D - jG_A - kG_B \quad (2.29)$$

Sustituyendo la ecuación 2.29 en la ecuación 2.27 obtenemos:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^k} \right] \quad (2.30)$$

A esta ecuación se le conoce como ecuación de Nernst, donde P es la presión parcial de los reactantes o productos y P_0 es la presión estándar o de referencia (1 atm.). La ecuación de Nernst aplicada a celdas de hidrógeno y oxígeno es:

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \left[\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}} \right] \quad (2.31)$$

Finalmente, sustituyendo la ecuación 2.22 en la ecuación 2.31 se obtiene:

$$E = E_0 + RT \ln \left[\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right] \quad (2.32)$$

Donde E_0 es el potencial teórico a condiciones estándar, es decir 1.23 V. también denominado potencial de circuito abierto OCV (acrónimo en inglés de *Open Circuit Voltage*) cuando no hay flujo de electrones entre ambos electrodos. Es importante resaltar que el potencial obtenido mediante la ecuación de Nernst corresponde a la relación entre el potencial de circuito E_0 y el potencial de equilibrio E a diferentes temperaturas y presiones parciales de los reactantes y productos. El potencial bajo condiciones de operación (cuando $I \neq 0$) es siempre menos que E_0 , se debe considerar que la ecuación anterior sólo será válida cuando tanto los reactantes como los productos se encuentren en su fase gaseosa. Cuando el agua que se produce en el cátodo este en su

fase líquida, $P_{H_2O} = 1$. De la ecuación anterior se deduce, que al aumentar la presión en los reactivos se incrementa el potencial de la celda.

2.3.6 Eficiencia teórica.

Para calcular la eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como la relación entre la energía útil extraída y la energía total utilizada en el proceso. Para el caso de una celda de combustible, la energía útil es la generada, y la energía total utilizada es la entalpía del hidrógeno. Es decir:

$$\eta_{Teórico} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83\% \quad (2.33)$$

La eficiencia teórica de una celda de combustible puede ser expresada como relación de potenciales:

$$\eta_{Teórico} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 0.83 \quad (34)$$

donde:

- $\frac{-\Delta G}{nF} = 1.23$ voltios, (potencial teórico de la pila suponiendo como producto de la reacción agua en estado líquido).
- $\frac{-\Delta H}{nF} = 1.428$ voltios, (potencial correspondiente al poder calorífico superior del hidrógeno).

2.3.7 Rendimiento de la celda. Curva V-I.

Para calcular el rendimiento de un dispositivo de una celda de combustible se puede resumir con una gráfica de las variables intensidad de corriente y potencial de la pila. A esta gráfica se le denomina como curva V-I o curva de

polarización, la cual representa el voltaje de la pila para cada intensidad de corriente dada. Si consideramos que a mayor tamaño de la celda de combustible puede producir más electricidad, por lo que normalmente los valores de la intensidad de corriente se representan como valores de densidad de corriente (Intensidad/área reactiva, A/cm), siendo comparables los resultados de celdas de distintos tamaños (11).

En la práctica el voltaje que proporciona una celda de combustible es menor que el voltaje ideal calculado termodinámicamente, debido a pérdidas irreversibles, se puede decir que al aumentar la densidad de corriente las pérdidas se incrementan reduciendo el voltaje de salida de la pila, limitando la potencia total de salida.

La Figura 2.8 muestra una curva típica de polarización (V-I) de una celda de combustible tipo PEM.

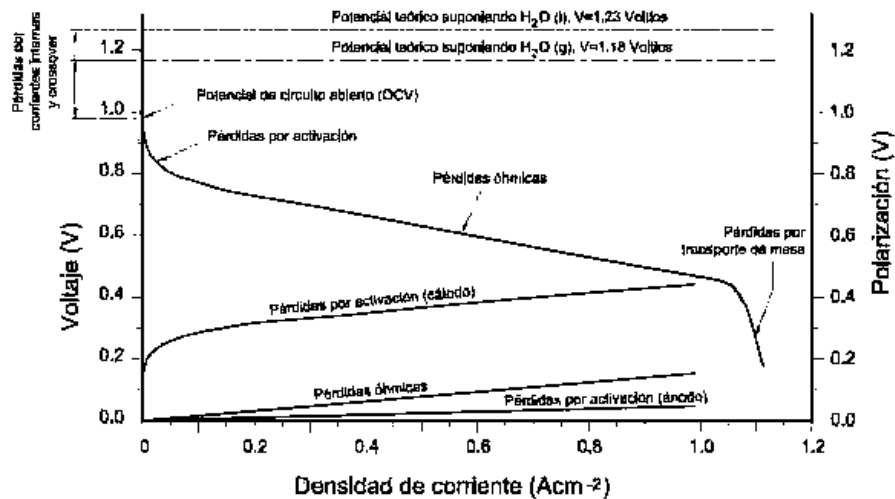


Fig. 2.8 Curva típica de polarización (V-I) de una celda de combustible tipo PEM (5).

Dentro de las celdas de combustible existen cuatro tipos principales de pérdidas o polarizaciones, las cuales les dan a la curva V-I su forma característica:

- Pérdidas por corrientes internas y *crossover*.
- Pérdidas por activación.
- Pérdidas óhmicas.
- Pérdidas por concentración o transporte de masa.

2.3.7.1 *Pérdidas por corrientes internas y crossover.*

Si se considera que el electrolito no es un conductor eléctrico y es prácticamente impermeable a los gases reactantes, en la práctica es diferente, ya que una cantidad de moléculas de hidrogeno lo atraviesan hasta llegar al cátodo donde se oxidan y no aportan electrones al circuito externo. También puede suceder que alguno de los electrones generados en el ánodo se transfiera hacia el cátodo a través del electrolito (corto circuito electrónico). Estas pérdidas pueden considerarse insignificantes en la intensidad de corriente ya que generalmente son muy pequeñas y no son una fuente significativa de ineficiencia en la corriente. Sin embargo, este tipo de pérdidas tiene un efecto muy significativo en el potencial del circuito abierto (OCV), manteniéndose siempre inferior al potencial teórico calculado mediante la ecuación de Nernst, y normalmente inferior a 1 voltio. Si aumentamos el espesor del electrolito reduciremos las pérdidas por corrientes internas, pero posiblemente se tengan perdidas por resistencia al paso de la corriente iónica.

2.3.7.2 *Pérdidas por activación.*

Dentro de las pérdidas, las pérdidas por activación son perdidas irreversibles de voltaje asociadas con superar la barrera de la energía para que la reacción ocurra en el electrodo. Estas, principalmente están en función de la temperatura, la presión, la concentración de especies y las propiedades del

electrodo. Se considera que a mayor densidad de corriente menores son las pérdidas por activación. Las pérdidas por activación dependen del material y microestructura del catalizador, de la actividad química de los reactantes y, en menor medida de la densidad de corriente.

2.3.7.3 Pérdidas óhmicas.

Las pérdidas óhmicas incluyen tanto a las perdidas debidas a la resistencia al paso de corriente iónica a través del electrolito, como las pérdidas debidas a la resistencia al paso de la corriente de electrones a través de los electrodos y de las placas. Las resistencias electrónicas están asociadas con las resistencias de los electrodos, de las capas de difusión (GDL), de las placas, así como la resistencia entre las uniones de la celda de combustible. Aunque las pérdidas debidas a las resistencias electrónicas normalmente son mucho menores a las debidas a la resistencia al transporte de iones a través del electrolito, que para el caso de la PEMFC, es el transporte de los protones (H^+). Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de cada tipo del material utilizado, la geometría de la celda y la temperatura.

2.3.7.4 Pérdidas por concentración o transporte de masa.

Este tipo de pérdidas se producen como resultado del consumo de los reactantes en la superficie de los electrodos, que genera un gradiente en la concentración entre la superficie de los electrodos y los canales de flujo. Las pérdidas por concentración o transporte de masa dependen fuertemente de la densidad de corriente, la activación de los reactantes, la estructura de los electrodos y de la geometría de los canales de flujo (12).

2.4 Celdas PEM para Aplicaciones Portátiles.

Como se ha mencionado anteriormente, el uso de las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) como fuente alternativa y renovable de energía, beneficia su uso desde su por sus bajas temperaturas de operación y el alto rendimiento a comparación de otras.

Desde que en 1993, cuando fueron reportadas las PEMFC como parte de un programa de generación de vehículos (PNGV) en estados unidos (13), pasaron más de 10 años para llegar a la fase de prueba y comercialización. En abril de 2005 en Mónaco, 5 vehículos alimentados con un sistema PEMFC, de las compañías GMC, Hyundai, Daimler-Chrysler, etc. corrieron un rally, cubriendo una distancia total de 410 kilómetros a través de Suiza, dentro del rally fue permitido solo un re-abastecimiento de combustible, teniendo un tiempo de viaje de aproximadamente 6 horas, logrando terminar el rally con éxito.

En general, dentro de las aplicaciones de las PEMFC se pueden clasificar en 3 principales campos, los cuales son el Transporte, Fijos y Portátiles, el desarrollo de cada uno está ligada al entorno social e industrial, así como a la oferta y demanda de energía.

Dado que el proyecto de investigación está enfocado al desarrollo de una PEMFC para aplicaciones móviles o portables, nos enfocaremos en el campo de las PEMFC portátiles.

Debido a las características ya antes mencionadas, el uso de las PEMFC tiene el potencial para complementar o sustituir las baterías y sería una tecnología de futuro para una fuente de alimentación móvil o portátil (14).

Dentro de los dispositivos que están utilizando las celdas de combustible como fuente de energía de alimentación son los teléfonos móviles, donde el crecimiento de su aplicación en Europa, Asia y Norte América tiene un crecimiento promedio del 30% entre los años 2004 y 2009, las computadoras portátiles es otro sector dentro de los electrónicos donde Norte América tuvo un desarrollo en aplicaciones de celdas de combustible promedio del 45% entre los años 2004 y 2009, por ultimo las cámaras fotográficas digitales se encuentran entre los dispositivos con gran crecimiento dentro de la aplicación de celdas de combustible, en Norte América con un crecimiento promedio del 45% y en Asia un promedio del 25% entre los años 2004 y 2009 (15).

En la Tabla 2.5 se mostraran las principales 8 compañías dentro de la fabricación de celdas de combustible con aplicaciones móviles o portátiles (15):

Tabla 2.5 Compañías dedicadas a la fabricación de celdas de combustible con aplicaciones portables (15).

Compañía	Página de Internet	País
TOSHIBA	http://www.toshiba.co.jp	Japón
SONY	http://www.sony.com	Japón
SAMSUNG	http://www.sait.samsung.co.kr	Corea
PANASONIC	http://www.research.panasonic.c	U.S.A
MOTOROLA	http://www.motorola.com	U.S.A
CASIO	http://www.casio.com	Japón
AVISTA LABS	http://www.avistalabs.com	U.S.A
HYDROGENICS CORP.	http://www.hydrogenics.com	Canadá

2.5 Influencia de la Geometría en el Rendimiento de una PEMFC.

Son muchos los factores que interfieren en el rendimiento de una PEMFC (como las condiciones de operación, los fenómenos de transporte en interior, la cinética de la reacción electroquímica y el ensamblaje de la MEA), en esta sección se analizará la influencia de algunos parámetros dentro de la geometría relacionadas con los canales de flujo de las placas y con esto lograr un mejor rendimiento de la PEMFC.

2.5.1 Placas de Flujo.

Como se ha mencionado antes, las placas de flujo son uno de los componentes clave dentro del funcionamiento de una celda de combustible, ya que realizan funciones esenciales para el buen rendimiento del sistema. Por lo que un buen diseño puede llegar a tener un gran impacto en el rendimiento y la densidad de potencia que se obtenga de una PEMFC. Se han descrito aumentos hasta del 50% en la densidad de potencia producida únicamente con un diseño óptimo de las placas de flujo (16; 17).

Existen diferentes configuraciones geométricas para las placas de flujo, cada uno de estos diseños tiene sus ventajas y desventajas asociadas a la fuente de aplicación que se requiera (12).

Entre las configuraciones más estudiadas están las siguientes y representadas en la Figura 2.9 y 2.10 (5):

- Canal tipo serpentin.
- Canales rectos paralelos o tipo Z.

- Canales interdigitados.
- Tipo pin o malla.
- En cascada.

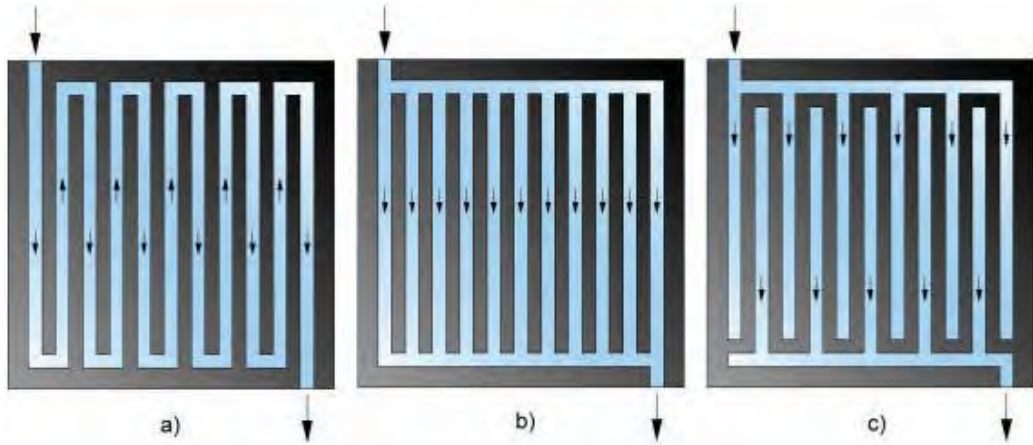


Fig. 2.9 Configuraciones geométricas de placas de flujo: a) Canal tipo serpentín; b) Canales rectos paralelos o tipo Z; c) Canales interdigitados (5).

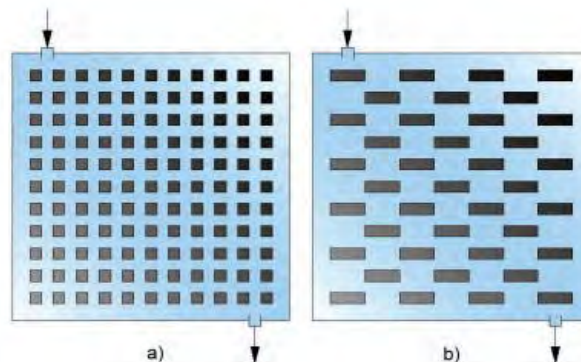


Fig. 2.10 Configuraciones geométricas de placas de flujo: a) Tipo pin o malla; b) En cascada (5).

Tomando en cuenta que la gestión del agua en la membrana de electrolito polimérico para la obtención de la máxima potencia de una celda tipo PEM, por lo cual se requiere de una hidratación completa para permitir una buena conducción protónica. Es común que esta se logre mediante la humidificación de las corrientes de los reactivos, por otro lado la generación de agua en el cátodo como resultado de la reacción electroquímica, es la fuente de la humidificación de la membrana. El conseguir un equilibrio entre la cantidad de

agua producida y la necesaria para obtener una buena conducción protónica, logrando eliminar el exceso de agua y con esto evitar el efecto flooding o inundación de canal (18), es el objetivo de un buen diseño de una placa de flujos.

2.5.2 Longitud de Canal y Número de Canales.

Dentro de los parámetros geométricos de más influencia dentro del comportamiento de una celda de combustible es la longitud de canal, sobre todo para placas de flujo de tipo serpentín.

En estudios realizados donde se investigó la influencia que sobre el rendimiento y la distribución de los reactivos ejercían la longitud del canal y el número de canales (19). El estudio se realizó sobre campos de flujo de 200 cm^2 con canales de tipo serpentín. Los resultados demostraron que la temperatura local, el contenido de agua en la membrana y la distribución de la densidad de corriente son más uniformes en los campos de flujo de tipo serpentín cuyos diseños tienen longitudes de recorrido más corto o un número mayor de canales, esto favorece al diseño propuesto de la micro-celda.

2.5.3 Relación de Aspecto de la Sección Transversal del Canal: Alto/Ancho.

Para algunos trabajos de investigación se analiza la relación de aspecto de sección transversal del canal de flujo, tomando en cuenta como geometría de la placa de flujo un tipo serpentín.

En un estudio realizado (20) sobre la influencia de la altura y la anchura del canal sobre un campo de flujo de tipo serpentín de placa de área reactiva de 25

cm^2 . Se hicieron pruebas con alturas de canal diferentes mientras se mantenía constante la anchura de costilla (rib). Los resultados obtenidos mostraron que al aumentar la altura del canal, la sección transversal era superior con lo que la caída de presión disminuía. Este efecto provocó que la fracción de masa de agua líquida a la salida se incrementara, reduciendo el rendimiento de la celda. Por el contrario, el aumento de la anchura del canal permitió un incremento del flujo convectivo que aumento el rendimiento de la celda.

Capítulo 3. Dinámica de Fluidos Computacional (CFD).

Dentro del capítulo se conocerá los pasos a seguir para el diseño por simulación, utilizando como herramienta computacional el software COMSOL Multiphysics[®], desde la creación de la geometría hasta el postproceso, analizando cada proceso.

El software se caracteriza por estar dividido en módulos, cada módulo incluye una extensa gama de físicas. COMSOL Multiphysics[®] brinda un interfaz de fácil manejo y comprensión.

Las físicas que se encuentran en los módulos tienen ya integradas las ecuaciones diferenciales parciales y son predeterminadas por el software, este considera diferentes soluciones para resolverlas.

3.1 Introducción.

En el siglo XVII y XIX se tiene el desarrollo del estudio teórico de la dinámica de fluidos. La dificultad e imposibilidad de obtener soluciones analíticas a las ecuaciones planteadas, ha impulsado como mitología principal la experimentación para desarrollar problemas de dinámica de fluidos, ya sea con modelos a escala o con prototipos reducidos.

Al pasar de los años, la aparición de los ordenadores capaces de trabajar gran cantidad de datos y desarrollo de métodos algorítmicos precisos permitió la aparición de la dinámica de fluidos computacional, la cual revolucionó la forma en el estudio de la dinámica de fluidos. Sin embargo, siendo CFD una

herramienta muy poderosa y de gran utilidad para la solución de dinámica de fluidos, nunca podrá sustituir el estudio teórico y experimental.

Existe grandes ventajas al utilizar técnicas de CFD, por una parte los resultados obtenidos son análogos a los que se consiguen utilizando técnicas experimentales, pero el costo de la fabricación de prototipos para la experimentación pueden resultar muy costosos.

3.2 Antecedentes.

Con respecto a la mecánica de fluidos los primeros análisis matemáticos de un flujo de fluido comenzaron a desarrollarse a principios del siglo XVII, cuando Laplace, Bernoulli y Euler establecieron las ecuaciones básicas de la mecánica de fluidos, su aplicación en esa época fue escasa debido a la complejidad.

En el siglo XIX fueron Navier y Stokes los que establecieron las ecuaciones que describen el flujo real en fluidos viscosos, Prandtl desarrollo a comienzos del siglo XX la teoría de capa límite la cual daba una simplificación de la solución de Reynolds para las ecuaciones de Navier-Stokes.

Hacia 1970, dentro del desarrollo de ordenadores de gran potencia la resolución numérica pudieron entrar en práctica, debido a la gran cantidad de datos con los que se podía procesar.

Todo lo anterior llevo a la aparición de una nueva disciplina en el campo de la mecánica de fluidos, la Mecánica de Fluidos Computacional (CFD por sus siglas en inglés "Computational Fluid Dynamics").

En la actualidad se encuentran una gran variedad de software con las que se pueden resolver problemas de dinámica de fluidos, nombrando algunos,

COMSOL Multiphysics[®], ANSYS Fluent, SolidWorks, Abaqus, entre otros, tomando en cuenta el desarrollo de ordenadores de gran potencia que facilitan y reducen en tiempos los cálculos de solución de problemas.

3.3 Software COMSOL Multiphysics.

El software COMSOL Multiphysics[®] antes llamado FEMLAB (21), es una herramienta útil para el modelado de sistemas físicos basándose en el método de elemento finito (FEM), el software facilita el proceso de modelado, ya que cuenta con un interfaz la cual permite obtener una solución a partir de combinaciones de distintos fenómenos físicos.

El proceso para llegar a la solución de un problema utilizando COMSOL Multiphysics[®] se define a través de los siguientes pasos:

- Modelado o creación de geometría.
- Selección de materiales.
- Selección de Física.
- Mallado.
- Elección del tipo de estudio.
- Visualización de resultados.

3.2.1 Modelado.

Dentro de la etapa del modelado se agregan las siguientes características que definen la geometría:

- Parámetros, funciones y variables: estas tienen la finalidad de definir las características del modelo y condiciones que se utilizarán dentro del análisis.
- Dimensión de la geometría: dentro de esta opción se define la dimensión del espacio en la cual se trabajará (1D, 2D o 3D).
- Diseño de la geometría: este se establece a partir de todas las magnitudes que delimitan la geometría de una forma específica, en la etapa se pueden realizar operaciones que pueden modificar la forma de la misma.

3.2.2 Materiales.

Al utilizar el programa COMSOL Multiphysics[®] existe una sección donde se puede especificar e identificar una extensa variedad de materiales, los cuales se encuentran disponibles para cada física dentro del modelo.

La biblioteca de materiales contiene más de 2500 materiales, cada uno contiene sus propiedades, estas pueden ser modificadas durante el proceso de simulación. Existe la posibilidad de agregar materiales nuevos, añadiendo las características y propiedades del material a agregar.

3.2.3 Módulos de Física.

Los modelados dentro del software se definen en base al estudio al realizar (Fluidos, Eléctrico, Químico o de usos múltiples). Los cuales tienen dentro de ellas físicas para realizar el análisis los cuales tienen definidas las ecuaciones a utilizar, algunos de los módulos son los siguientes (21):

- Módulo AC/DC.

- Módulo Acústica.
- Módulo Celdas de Combustible & Baterías.
- Módulo CFD (Dinámica de Fluidos Computacional).
- Módulo Ingeniería de Reacciones Químicas.
- Módulo Electrodeposición.
- Módulo Transferencia de Calor.
- Módulo MEMS.
- Módulo Microfluídica.
- Módulo Optimización.
- Módulo Rastreo de Partículas.
- Módulo Plasma.
- Módulo RF.
- Módulo Mecánica de Estructuras.
- Módulo Flujo Subsuperficial.

3.2.4 Discretizando (Mallado).

Dentro de la solución de ecuaciones diferenciales parciales (EDP), existen diversas técnicas tales como el elemento finito, los volúmenes finitos, diferencias finitas, etc. Uno de los métodos más utilizados en la actualidad es el método de elemento finito (FEM, por sus siglas en inglés). El software COMSOL Multiphysics[®] realiza la solución de ecuaciones mediante FEM (21).

La generación de la malla tridimensional puede ser la etapa más complicada y costosa de todo el proceso, una malla mal adecuada al problema, arrojaría problemas de solución o no convergencia, por lo tanto, es fundamental obtener

mallas de buena calidad que permiten conseguir la máxima precisión de resultados.

En el software existen diversas herramientas para lograr el mejor mallado dependiente de la física a utilizar (21), dando como posibilidad un mallado inteligente por medio de una malla predeterminada por la física, la cual tiene la ventaja de un mallado sencillo, por otro lado existe la posibilidad de generarse una malla construida por el usuario, dentro de los elementos que encontramos en la malla son hexagonales, triangulares, cuadráticos. La posibilidad de crear una mejor malla se encuentra abierta dentro del software.

3.2.5 Definición de tipo de estudio.

Dentro del software COMSOL Multiphysics[®] existen 4 tipos básicos de estudio (21):

- Estacionario.
- Temporal.
- Frecuencia propia.
- Valor propio.
- Dominio de la frecuencia.

Los diferentes estudios incluyen uno o varios tipos de solución, a continuación se mencionan de qué trata cada uno.

Estacionario: se utiliza para estudios en los cuales se esperan soluciones no dependientes del tiempo, además este tipo de estudio sirve para resolver problemas no lineales.

Temporal: este tipo de estudio nos resuelve problemas dependientes del tiempo, en general el estudio requiere un lapso de tiempo determinado por el usuario para poder generar la solución.

Frecuencia Propia: se utiliza el estudio cuando se requiere resolver un problema de valores propios para un conjunto de frecuencias propias.

Valor Propio: como su nombre lo determina, el estudio determina el tipo de solución que tiene a partir de valores propios. Por lo tanto genera ecuaciones creadas por valores y funciones propias.

Dominio de la Frecuencia: pertenece a una frecuencia de barrido en las que se generan ecuaciones estacionarias.

3.2.6 Visualización de resultados.

Es la etapa final donde se muestran los resultados de la simulación, por lo tanto a partir de imágenes podremos representar la solución del problema. En esta etapa se encuentran subcarpetas dentro del software con las que el usuario es auxiliado para interpretar resultados ya sea de forma gráfica, contornos de superficie y volumen, vectores de superficie y volumen entre otros.

A partir de las gráficas, vectores o contornos se podrá llegar al análisis de resultados para el problema planteado, analizando si la solución encontrada es semejante a la experimental con lo cual se podrá llegar a una validación del modelo experimental con el modelo computacional.

Capítulo 4. Resultados.

4.1 Propuesta de diseño.

Dentro del funcionamiento de una celda de combustible de intercambio protónico existen diferentes componentes que repercuten en el rendimiento de la misma. Las características estructurales y químicas del catalizador determinan sus propiedades electroquímicas, como la energía de activación, la tasa de reacción del combustible y oxidante en la superficie de electrodos, así como la densidad de corriente, la cual nos sirve para predecir la densidad de corriente de la celda de combustible. La membrana es el encargado de la conducción de los protones de hidrogeno y una barrera para los electrones. Las placas de flujo distribuyen el flujo de fluido el cual debe ser uniforme en cuanto a presión y velocidad sobre la zona de reacción electroquímica. Para que las placas de flujo cumplan con su función existen diferentes arreglos o formas ya antes mencionadas (canal tipo serpentin, canales rectos paralelos o tipo Z, canales interdigitados, tipo pin o malla, cascada) con los cuales se logra tener un control en el gradiente de presión y la remoción de agua acumulada. Tomando en cuenta que los colectores de corriente conducen los electrones generados durante la oxidación del combustible hacia un circuito eléctrico externo, generando trabajo eléctrico útil, su principal característica es su alta conductividad electrónica y térmica (22).

4.1.1 Criterios de Diseño.

En base a la bibliografía revisada acerca de las celdas de combustible a escala micro, se ha decidido implementar un diseño en los canales con de razón de

aspecto (*aspect ratio*, AR) unitaria (23), con el cual partiremos para realizar un análisis de la influencia de la razón de aspecto en el rendimiento de la PEMFC variando el AR de los canales. El cociente canal-poste (*channel to rib ratio*, CR) del diseño es igual a uno (24); el área activa, A , de la celda es aproximadamente el doble del área de conducción electrónica, A_e , lo que es igual a 1 cm^2 (25).

En la Tabla 4.1 se mostraran los criterios de diseño de la placa monopolar.

Tabla 4.1 Criterios de diseño de placa monopolar (25).

Área activa, A	1 cm^2
Área de conducción electrónica, A_e	0.5 cm^2
Cociente canal poste, CR	1
Cociente de razón de aspecto, AR	$0.5 \leq AR \leq 1$
Ancho y separación de los canales, w, d	$300 \mu\text{m}$

4.1.2 Consideraciones hidrodinámicas.

Dentro del análisis y diseño de nuestras placas de flujo debemos realizar un análisis hidrodinámico, si consideramos que la dimensión de los canales es comparable con el camino libre medio, λ , de las moléculas de gas, con el número de Knudsen, Kn , determinamos el grado de rarificación del gas, y la longitud característica, L , el cual es igual al diámetro hidráulico, D_h , (26) los anteriores términos los podemos relacionar con la ecuación 3.1 (27):

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (4.1)$$

Para calcular el número de Knudsen podemos obtenerlo a partir de la gráfica logarítmica del número de Knudsen en función del diámetro hidráulico de diferentes microcanales mostrada en la Figura 4.1 (25):

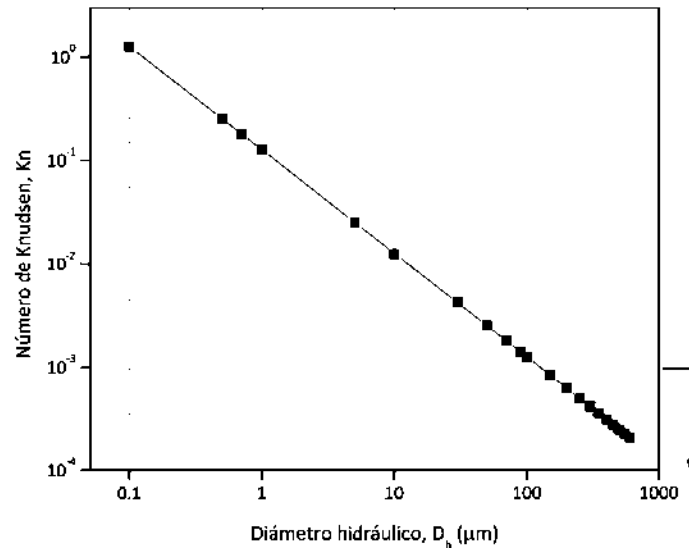


Fig. 4.1 Gráfica logarítmica del número de Knudsen en función del diámetro hidráulico de diferentes microcanales (25).

El número de Knudsen también se puede expresar en términos de Ma y Re (27), Ecuación 4.2.

$$Kn = \sqrt{\frac{\gamma\pi}{2}} \frac{Ma}{Re} \tag{4.35}$$

En sistemas termodinámicos convencionales, en los cuales se utilizan gases a condiciones estándar de temperatura y presión, la longitud característica es mucho mayor el camino libre medio del gas, y el número de Knudsen es esencialmente cero. Para este tipo de sistemas, el dominio físico es grande comparado con el camino libre medio del fluido, $L \gg \lambda$, para lo cual se puede considerar como un continuo de materia en donde sus propiedades locales pueden determinarse a partir del valor promediado de las propiedades moleculares como la masa, velocidad y energía.

4.1.3 Diseño de los Canales y Placas de Flujo.

Para el diseño de una micro PEMFC un parámetro importante a considerar es la *longitud de desarrollo hidrodinámico*, L_d , distancia a la cual el perfil de velocidad de un flujo en el interior de un canal alcanza su velocidad máxima, cuando un flujo recorre una distancia en donde el perfil de velocidad no cambia en la dirección axial, se dice que el fluido está completamente desarrollado. A partir de la experimentación de los coeficientes de fricción de flujos de fluidos se ha encontrado que el límite para micro flujos se tiene valores de *Reynolds*, $Re < 400$ (26), existe una diferencia en el número de Reynolds utilizado a escala meso o macroscópica, para el cálculo de la longitud de desarrollo hidráulico se utilizó la Ecuación 4.3 (26):

$$L_d = 20D_h \quad (4.3)$$

En la Figura 4.2 se muestra el diseño de la placa de flujo propuesto para la monocelda (25). Es una placa tipo serpentín con 17 canales, el cociente canal poste CR=1, es decir el canal y el ancho de poste es de $300 \mu m$, la profundidad es la que variaremos entre 300 y $30 \mu m$, para la primera simulación se utilizó una profundidad de $300 \mu m$ es decir una razón de aspecto AR=1, pero se variara como ya se había mencionado, el área activa de la placa de flujo, A , es de 1 cm^2 , el área de conducción electrónica es aproximadamente 0.5 cm^2 , la longitud total de los canales es de ~ 162 mm, para la conexión hidráulica se utilizaron jeringas comerciales de acero inoxidable de 0.8 mm de diámetro.

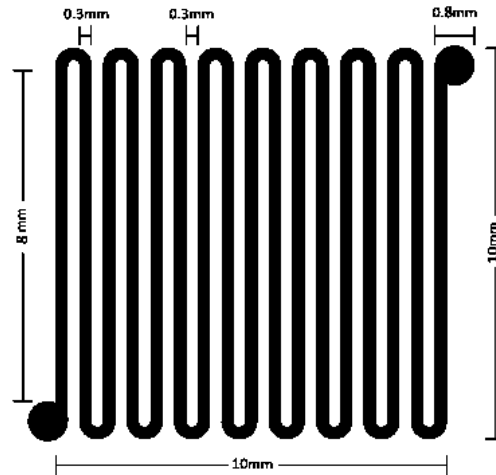


Fig. 4. 2 Dimensiones físicas de los canales de la micro-PEMFC.

A continuación se mencionara los parámetros geométricos de los componentes de la micro-PEMFC con los cuales se llegó a la construcción del modelo en 3D utilizando el software SolidWorks® 2014, en la Tabla 4.2 se enlistaran los parámetros geométricos de la micro-PEMFC.

Tabla 4. 2 Dimensiones de micro-PEMFC propuesta.

PARAMETRO	SIMBOLO	VALOR	UNIDAD
Largo de canal	L	162	mm
Alto de canal	H	0.3	mm
Ancho de canal	W	0.3	mm
Espesor de electrodo	t_c	0.05	mm
Espesor de GDL ánodo	t_{gA}	0.19	mm
Espesor de GDL cátodo	t_{gC}	0.11	mm
Espesor de membrana	t_m	0.18	mm

4.2 Modelo Matemático.

4.2.1 Consideraciones del Modelo.

Para modelar nuestro diseño en 3D utilizando el software COMSOL Multiphysics, se llegaron a las siguientes consideraciones. La mezcla de gas es tratado como un gas ideal. El flujo es laminar debido a que tratamos con un micro-flujo ($Re < 400$). La capa difusora de gases, GDL, está hecho de materiales porosos isotrópicos y homogéneos.

4.2.2 Dominios del Modelo.

Los dominios dentro del modelo 3D se mostraran en la Figura 4.3 y se nombran en la Tabla 3.3, en la cual están incluidas la membrana de Nafion® 117, la capa difusora de gases (GDL), hidrofílico para el ánodo e hidrofóbico para el cátodo, la capa catalizadora de $Pt - C$.

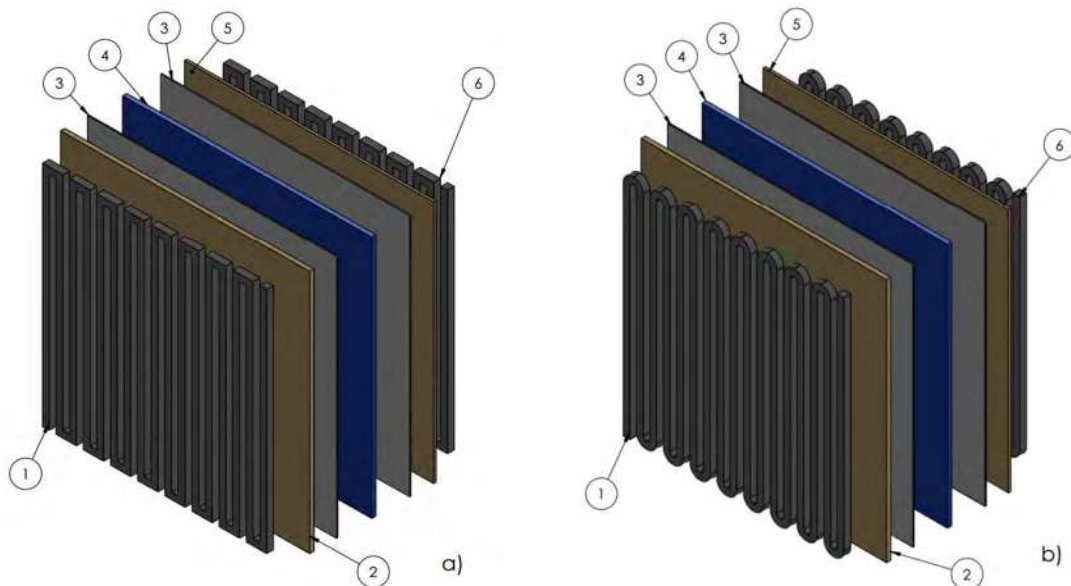


Fig. 4.3 Vista Isométrica de una celda PEM a) Serpentin codo de 90°, b) Serpentin codo radial.

Tabla 4.3 Componentes de las Figuras Isométricas de la celda PEM a) y b).

Componentes Figura a)	Componentes Figura b)
1. Canal ánodo.	1. Canal ánodo.
2. Placa difusora de gas ánodo, (GDLa).	2. Placa difusora de gas ánodo, (GDLa).
3. Placa catalizadora, (CL).	3. Placa catalizadora, (CL).
4. Membrana.	4. Membrana.
5. Placa difusora de gas cátodo, (GDLc).	5. Placa difusora de gas cátodo, (GDLc).
6. Canal cátodo.	6. Canal cátodo.

4.2.3 Ecuaciones Gobernantes.

3.2.3.1 Conservación de Masa y Momentum.

Para iniciar con las ecuaciones que rigen el modelo de nuestra micro-PEMFC, tenemos las siguientes ecuaciones de conservación: Ecuación 4.4 de conservación de masa y la Ecuación 4.5 de conservación de Momentum de la Ley de Stokes.

$$\nabla * u = 0 \tag{4.4}$$

$$\nabla\{-pI + \mu[\nabla u + (\nabla u)^T]\} = 0 \tag{4.5}$$

Donde u es la velocidad de la mezcla de gas (m/s), p es la presión (N/m^2), y μ es la viscosidad dinámica de la mezcla [$kg/(m s)$] la cual es calculada con la Ecuación 4.6 (28).

$$\mu = \sum_i x_i \mu_i \quad (36)$$

En la capa difusora de gases (GDL), la caída de presión es proporcional a la velocidad del gas si el flujo es laminar, y se modela como (28):

$$(\mu/\kappa)u = \nabla\{-pI + (1/\varepsilon)\mu[\nabla u + (\nabla u)^T]\} \quad (37)$$

Donde κ es la permeabilidad de la GDL (m^2) y ε es la porosidad de la GDL.

3.2.3.2 Conservación de Especies.

El transporte de masas multiespecies se encuentra en todo el dominio computacional, incluyendo los canales de flujo y la capa difusora de gas los cuales son descritos por la ecuación de Maxwell-Stefan. La cual resuelve los flujos en términos de fracción de masa. La forma general de la ecuación de Maxwell-Stefan se muestra en la Ecuación 4.8 (28).

$$\nabla \left\{ -\rho w_i \sum_{j=1}^N D_{ij} \left[\frac{M}{M_j} \left(\nabla w_j + w_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j + w_j) \frac{\nabla P}{P} \right] + w_i \rho \vec{u} \right\} = R_i \quad (38)$$

Donde D_{ij} es el coeficiente de difusión binaria, x es la fracción molar, w es la fracción de masa, M es la masa molecular, R es la constante universal de los gases [$8.314 J/(mol K)$], T es la temperatura de operación de la celda (K), ρ es la densidad de la mezcla de gas, la cual es descrita por la Ecuación 4.9 (28).

$$\rho = \left(\sum_i x_i \mu_i \right) P / (R * T) \quad (39)$$

Los subíndices i y j representan las diferentes especies, R_i es la velocidad de reacción, lo que explica el consumo de reactivos y la producción de productos

durante las reacciones electroquímicas en la capa del catalizador, para el cálculo de R_i se utilizara las Ecuación 4.10 (28).

$$\begin{aligned}
 R_{H_2} &= -\frac{j_a}{2F} M_{H_2} \\
 R_{O_2} &= -\frac{|j_c|}{4F} M_{O_2} \\
 R_{H_2O} &= -\frac{|j_c|}{2F} M_{H_2O}
 \end{aligned}
 \tag{4.40}$$

En el lado del cátodo, solo el oxígeno y el agua se sustituye su fracción de masa, ya que la tercera especie siempre se puede obtener de la Ecuación 4.11 de balance de masa (28).

$$w_{N_2} = 1 - w_{O_2} - w_{H_2O} \tag{4.41}$$

En el lado del ánodo, se sustituye la fracción de masa del hidrogeno con lo cual a partir de la Ecuación 4.12 obtenemos la fracción de masa de agua (28).

$$w_{H_2O} = 1 - w_{H_2} \tag{4.42}$$

El coeficiente de difusión binaria D_{ij} usado en la ecuación de Maxwell-Stefan es calculado a partir de una correlación empírica con la Ecuación 4.13 (29).

$$D_{ij} = D_{ij,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \tag{4.43}$$

Donde T_0 es la temperatura de referencia y $D_{ij,0}$ es el coeficiente de difusión binaria de referencia el cual se presentara en la Tabla 4.4. En el medio poroso el coeficiente binario de difusión efectiva se modifica la ecuación 4.13 para

tomar en cuenta el efecto de la porosidad de la GDL, se calcula con la Ecuación 4.14 (30).

$$D_{ij} = D_{ij,0}(\varepsilon)^{1.5} \quad (4.44)$$

3.2.3.3 Conservación de la Carga Eléctrica.

En una PEMFC, la corriente se puede dividir en dos partes: corriente iónica y la corriente electrónica. Cuando los protones viajan a través de la membrana formando una corriente iónica, mientras que los electrones se transfieren solo a través de la matriz solida de electrodos, con lo cual resulta una corriente electrónica. Las ecuaciones de continuidad de corriente se obtienen utilizando la ley de Ohm, la cual se ve en la Ecuación 4.15 (28).

$$\begin{aligned} \nabla * (-\sigma_s \nabla * \phi_s) &= S_s \\ \nabla * (-\sigma_m \nabla * \phi_m) &= S_m \end{aligned} \quad (4.45)$$

Donde ϕ es el potencial de fase, σ es la conductividad eléctrica efectiva (S/m), S es la densidad de corriente volumétrica (A/m^3), los subíndices s indica la característica de la fase solida mientras que m la de la membrana. Los términos base en las ecuaciones de electrones y transporte de protones son el resultado de la reacción electroquímica, que se produce sólo en las capas del catalizador tanto del ánodo como del cátodo, y se obtienen con la Ecuación 4.16 (28).

$$\begin{aligned} \text{Capa Catalizadora ánodo } S_m &= j_a & S_s &= -j_a \\ \text{Capa Catalizadora cátodo } S_m &= j_c & S_s &= -j_c \end{aligned} \quad (4.46)$$

Donde j_a y j_c son la densidad de corriente de transferencia correspondiente a la reacción electroquímica en las capas del catalizador del ánodo y cátodo, respectivamente.

Los términos fuente en ambas especies y ecuaciones de carga están relacionados con la densidad de corriente de transferencia j_a y j_c que se calcula mediante las Ecuaciones 4.17 y 4.18, la ecuación de Butler-Volmer (28).

$$j_a = a_{i_{0,a}}^{ref} \left(\frac{C_{H_2}}{C_{H_2ref}} \right)^{0.5} \left(\frac{\alpha_a + \alpha_c}{RT} F \eta_a \right) \quad (4.47)$$

$$j_c = a_{i_{0,c}}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2ref}} \right) \exp \left(-\frac{\alpha_c}{RT} F \eta_c \right) \quad (4.48)$$

Donde η representa el diferencial de potencia entre la matriz sólida y el electrolito y se define por la Ecuación 4.19 (28).

$$\text{Ánodo: } \eta_a = \phi_s - \phi_e \quad (4.49)$$

$$\text{Cátodo: } \eta_c = \phi_s - \phi_e - U_{oc}$$

4.3 Simulación.

4.3.1 Condiciones de Frontera e Iniciales.

Las condiciones iniciales que se utilizaron para la simulación se muestran en la Tabla 4.4 Realizado la simulación de las presiones (total y dinámica) dentro del canal del cátodo, con el objetivo de visualizar el contorno de presiones, logrando observar si las 2 placas de flujos propuestas inicialmente son

susceptibles de ser afectadas por la inundación, lo cual afectaría el rendimiento de la celda de combustible. Resolviendo la decisión de las 2 propuestas de placa de flujos, se resuelve la electroquímica, utilizando ya solamente una celda, tomando como valores iniciales los mostrados en la Tabla 4.4.

Tabla 4. 4 *Parámetros de Modelo.*

Parámetro	Valor
Condiciones de Operación	
Temperatura de Celda (°C)	30
Presión de Operación (atm)	1
Fracción de masa H_2O	0.1
Fracción de masa O_2	0.2
Fracción de masa H_2	0.8
Flujo volumétrico (m^3/s)	4.667E-7
Voltaje de referencia ánodo (V)	0
Voltaje de circuito abierto (V)	1
Densidad de corriente de intercambio ánodo (A/m^2)	2000
Densidad de corriente de Intercambio cátodo (A/m^2)	2000
Coefficientes de difusión binaria	
$D_{O_2-N_2}$ (m^2/s)	2.2E-5 (calculado)
$D_{O_2-H_2O}$ (m^2/s)	2.82E-5 (calculado)
$D_{H_2O-N_2}$ (m^2/s)	2.56E-5 (calculado)
$D_{H_2-H_2O}$ (m^2/s)	9.15E-5 (calculado)

4.3.2 Cálculo de sensibilidad de malla.

La solución numérica de las ecuaciones se basa en el método de elemento finito, el método se basa en dividir en elementos el cuerpo, estructura o dominio (medio continuo), sobre el que están definidas ciertas ecuaciones integrales que caracterizan el comportamiento físico del problema en una serie de subdominios que no se intersectan entre sí, denominados elementos finitos. Las ecuaciones como se ha mencionado con anterioridad se solucionarían utilizando el programa COMSOL Multiphysics. Con la finalidad de obtener mejores resultados se realizó el análisis de sensibilidad de malla, comparando el tipo de malla, número de elementos, tiempo de solución y resultados.

En la Figura 4.4 se muestra la malla formada por un mallado estructurado, un mallado tetraédrico libre para la sección de los canales, un refinado de malla en las esquinas del canal debido a su geometría y el resto de la geometría con una malla triangular libre.

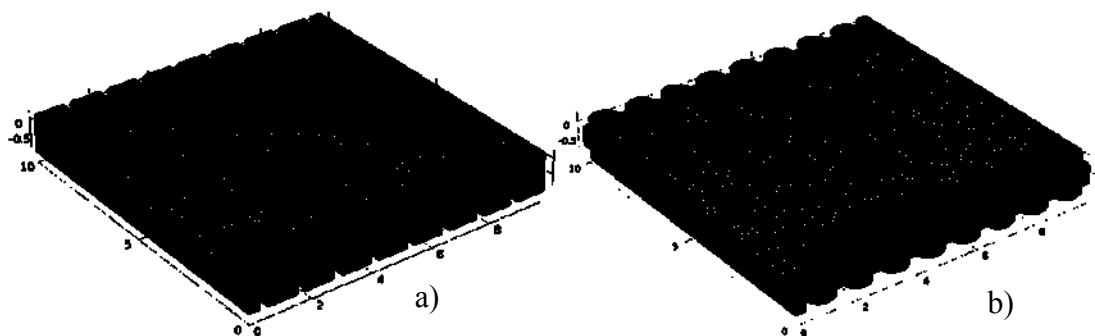


Fig. 4. 4 Vista isométrica de malla a) codo 90° b) codo radial

En la Tabla 4.5 y 4.6 se mostraran los valores para el análisis de sensibilidad de malla, así como en la Figura 4.5 se mostraran las gráficas para cada modelo de celda propuesto.

Los resultados obtenidos de la sensibilidad de malla son cuantificados para elegir la mejor malla y con la cual se trabajara dentro de nuestra simulación.

Tabla 4.5 Análisis de sensibilidad.

Tipo de malla	Número de elementos de dominio	Presión máxima
Más gruesa	42698	1.06 E5
Gruesa	56037	1.07 E5
Normal	116962	1.05 E5
Fina	441377	1.04 E5
Más fina	1377816	1.04 E5
Extra fina	2269796	1.04 E5

Tabla 4.6 Análisis de sensibilidad.

Tipo de malla	Número de elementos de dominio	Presión máxima
Más gruesa	43802	1.06 E5
Gruesa	57086	1.07 E5
Normal	127486	1.05 E5
Fina	455881	1.04 E5
Más fina	1423791	1.04 E5
Extra fina	2357980	1.04 E5

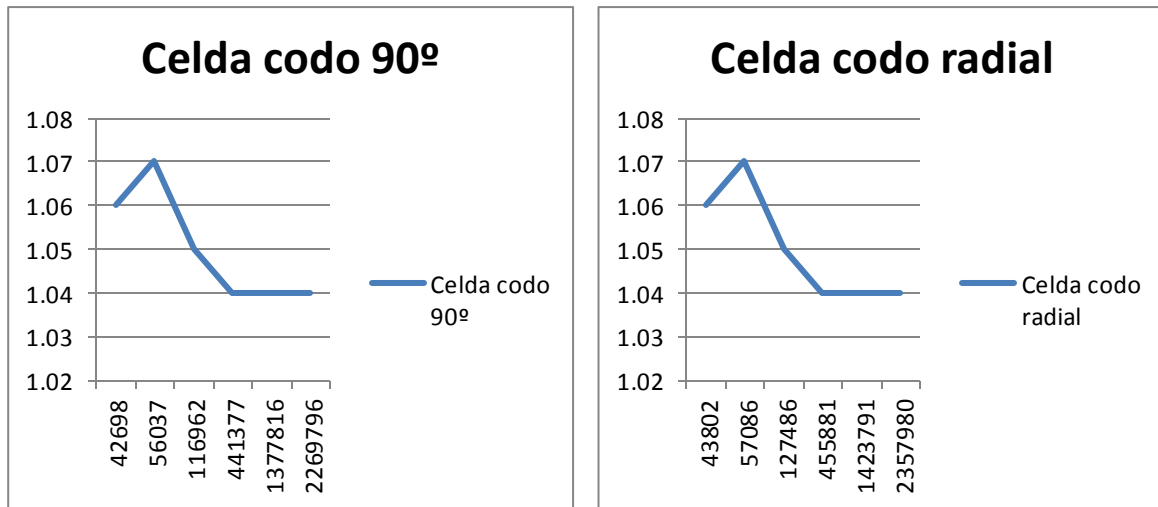


Fig. 4.5 Grafica comparativa entre Presión y Número de elementos de dominio.

Después de haber realizado el análisis de sensibilidad, se llegó a la conclusión que con una malla Fina, se reduce el número de elementos de dominio y como consecuencia el tiempo de solución de la física es menor.

4.3.3 Distribución de la presión total y dinámica.

Para la elección del tipo de placa de flujos, se realizó un análisis de la distribución estática o total P_T . Para el análisis se utilizó como física de nuestro modelo computacional de flujo deslizante, debido a que este modelo realiza simulaciones de flujo a muy bajo número de Reynolds, recordando que contamos con un micro-flujo, como condición inicial de nuestro modelo se utilizó el flujo volumétrico $Q = 1.667E - 7 \text{ m}^3/s$, para conocer la influencia de la forma de la sección transversal de los canales sobre el transporte de masa, en esta simulación no consideramos las reacciones electroquímicas.

En la Figura 4.6 se muestra la distribución de presión estática en las placas de flujo propuestas, el gradiente de presión estática de (a) fue de 2215-0 Pa y el

caso de (b) fue de 2186-0 Pa, observando una caída de presión mayor en (a) a diferencia de (b) con lo cual podemos concluir que la caída de presión puede provocarnos inundamiento, esto afectaría el rendimiento de la FC.

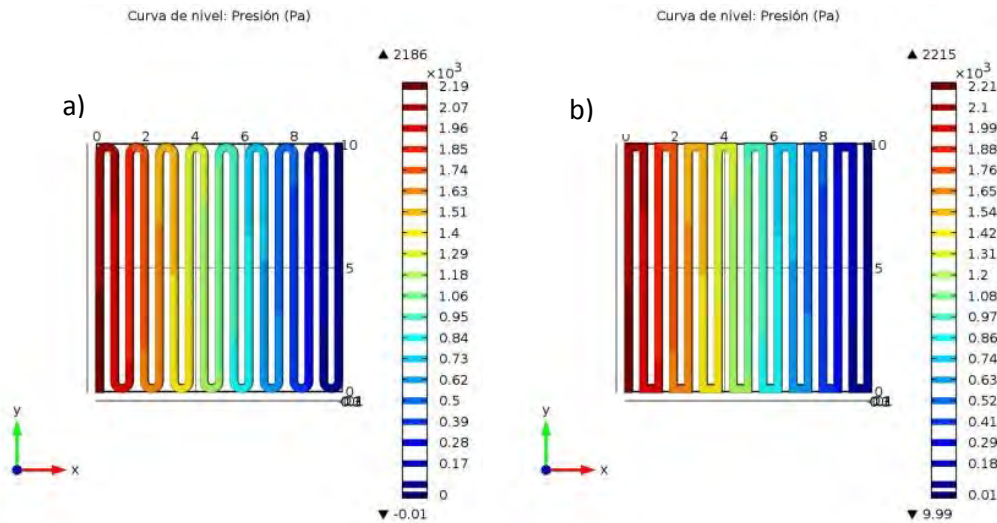


Fig. 4. 6 Contornos de presión estática a) codo radial b) codo 90°.

4.3.4 Electroquímica.

Logrando la observación y comparativa dentro de la placa de flujo de codo radial y de 90°, se realiza el estudio electroquímico con la celda de combustible tipo PEM con canal radial, ya que como se mencionó antes, la caída de presión estática y dinámica es mucho menor, lo cual evitara problemas de inundamiento dentro de los canales.

Para realizar el análisis electroquímico, a partir de las ecuaciones gobernantes ya antes mencionadas y utilizando los valores de la Tabla 3.4 se lleva el análisis electroquímico de la celda con placa de flujo de codo radial.

Las figura de mérito correspondiente al análisis electroquímico de mayor interés, es la curva de polarización, con la cual se podrá visualizar el funcionamiento de la celda de combustible y características, la cual se muestra en la Figura 4.7 exponiendo que a un voltaje de 0.4 V obtenemos una densidad de corriente de 1.3126 A/cm^2 siendo la mayor potencia desarrollada por la celda, la cual es de 0.525 W/cm^2 .

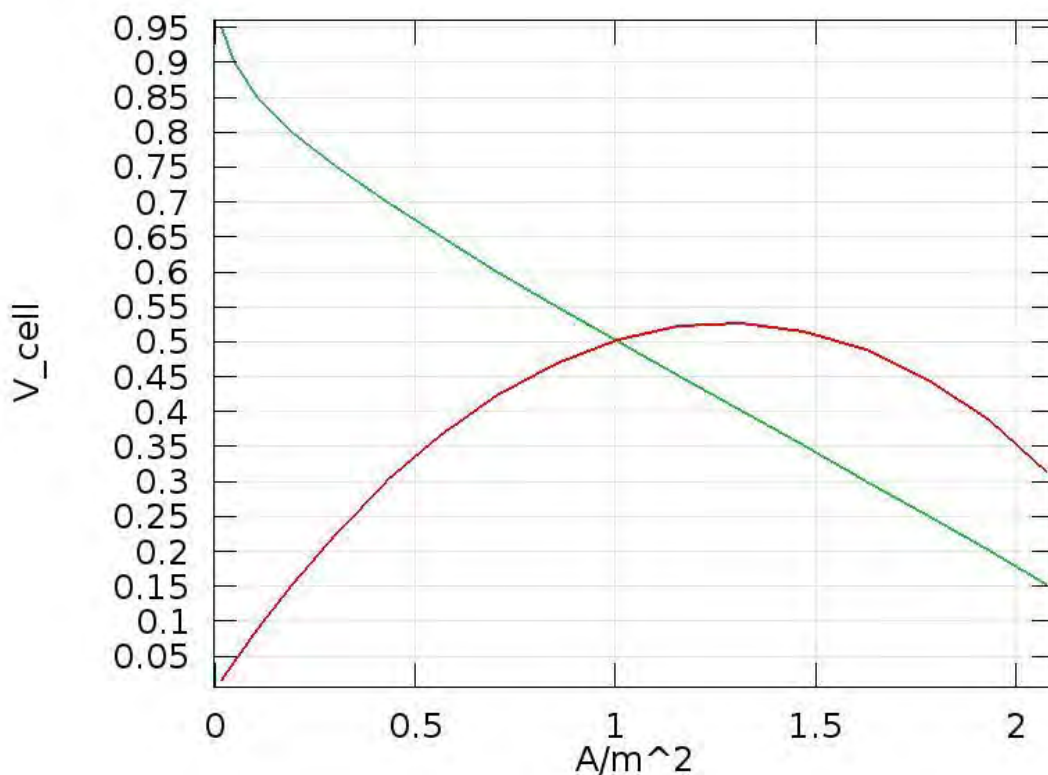


Fig. 4.7 Curva de Polarización Computacional.

4.3.5 Curvas de polarización *E-i* y *P-i*.

A partir de los resultados obtenidos por el análisis electroquímico se obtuvo la curva de polarización del modelo computacional, de datos experimentales obtenidos de una micro celda de combustible de dimensiones semejantes (25),

se realiza una comparativa del comportamiento y curvas de polarización entre el modelo computacional y experimental.

En la Figura 4.8 se muestra la comparativa de las curvas de polarización Voltaje - Densidad de Corriente ($E-i$) con el objetivo de la validación del modelo computacional, observando que para el modelo computacional a un Voltaje de 0.4 V una Densidad de Corriente de 1.3126 A/cm^2 y en el modelo experimental tenemos que a un Voltaje de 0.42 V una Densidad de Corriente de 1.324 A/cm^2 .

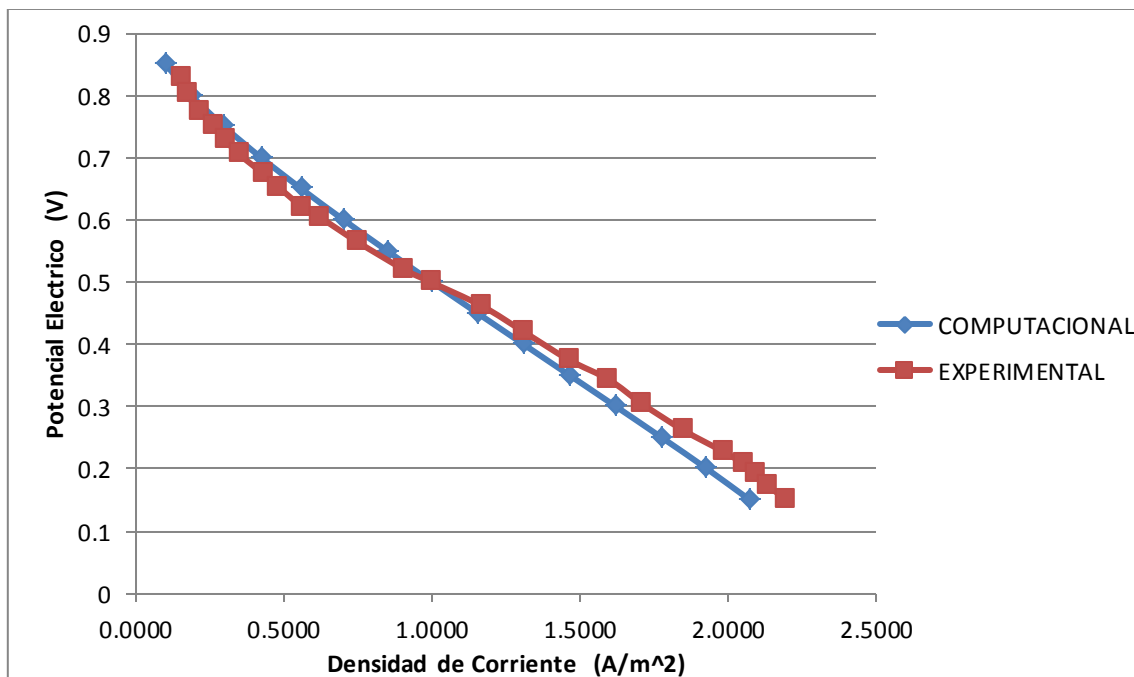


Fig. 4. 8 Curva de Polarización Computacional VS Experimental.

La Figura 4.9 realiza un comparativo dentro de la curva de polarización entre Densidad de Potencia – Densidad de Corriente ($P-i$) del modelo experimental y el modelo computacional.

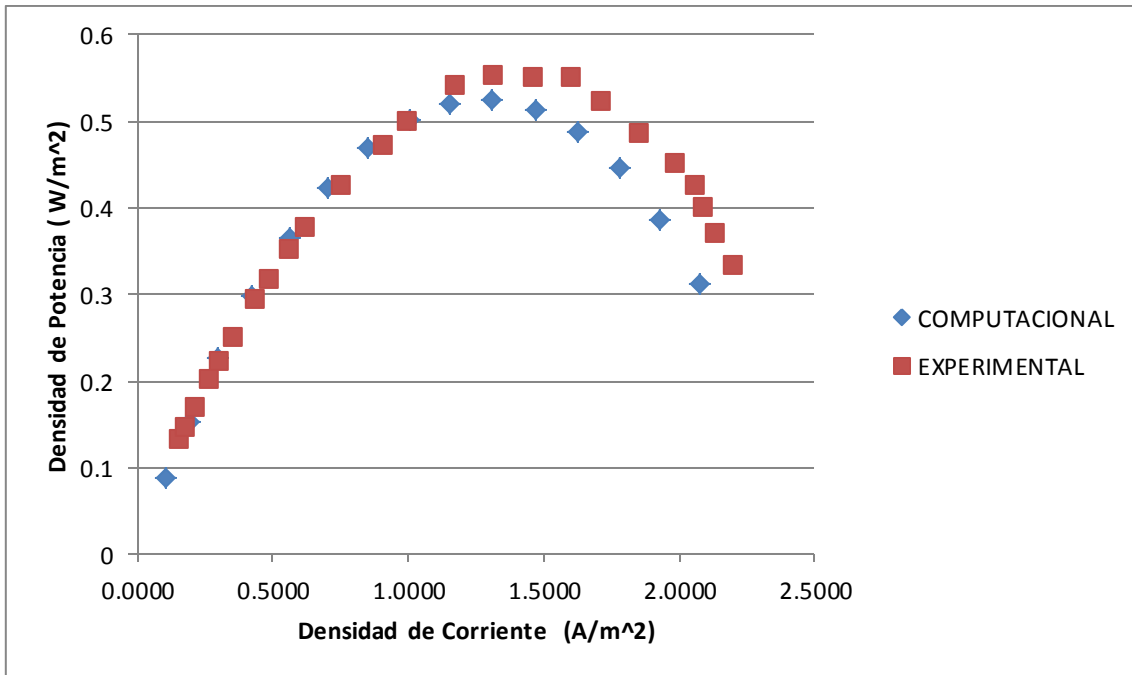


Fig. 4. 9 Densidad de Corriente VS Densidad de Potencia.

4.3.6 Curvas de Polarización *E-i* y *P-i* a cambio de AR.

Variando la razón de aspecto AR dentro de los canales de la placa de flujo, tomando en cuenta que el cambio de geometría debe ser que la $AR \leq 1$ ya que a una AR mayor a la unidad tendremos una disminución del rendimiento de la celda como ya se mencionó, se utilizaron tres cambios en la AR, los cuales se observan en la Figura 4.10.

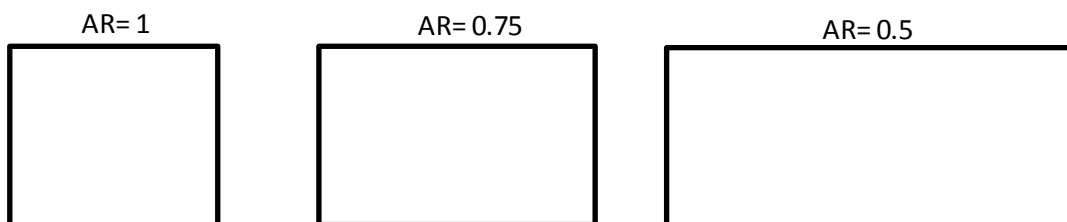


Fig. 4. 10 Sección Transversal de Canal a distintos Razón de Aspecto AR.

Se observa en la Figura 4.11 que al disminuir la AR obtenemos una mayor Densidad de Corriente, y por consiguiente una mayor Potencia, a una AR= 1, se obtiene que con Voltaje de 0.4 V una Densidad de Corriente de 1.3126 A/cm^2 y una Potencia de 0.525 W/cm^2 , se observa que con una AR= 0.75, a un Voltaje de 0.4 V una Densidad de Corriente de 1.4948 A/cm^2 así como una Potencia de 0.597 W/cm^2 , por ultimo con una AR= 0.5, se ve que a un Voltaje de 0.4 V una Densidad de Corriente de 1.6795 A/cm^2 y una Potencia de 0.671 W/cm^2 .

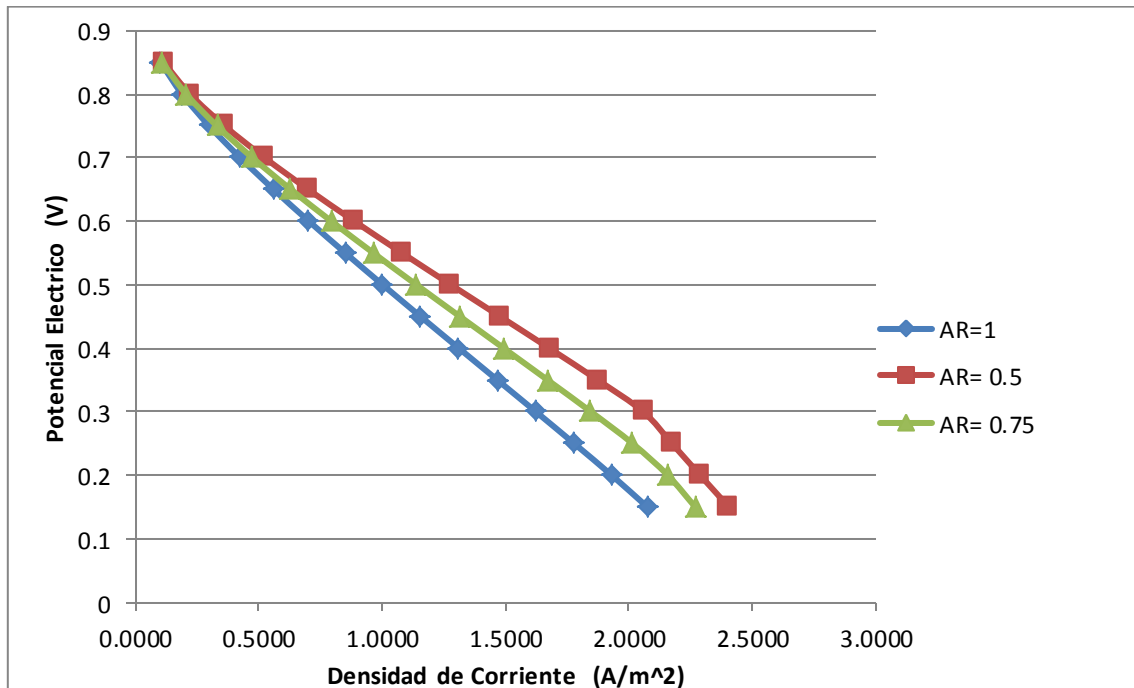


Fig. 4.11 Curva de Polarización a distintas Razones de Aspecto AR.

Conclusiones.

Respecto al diseño por simulación propuesto dentro del trabajo, la creación de la geometría y el discretizando de la misma, fueron factores importantes para lograr una aproximación y validación del funcionamiento de una celda de combustible con similares dimensiones y condiciones de operación, logrando con esto un aporte a trabajos posteriores de optimización de la celda de combustible modificando características físicas y químicas de sus componentes (Capa difusora de gases, catalizador, membrana, etc.) y de geometría.

El lograr la validación de un modelo computacional proporciona el ahorro en construcción de prototipos y el tiempo (prueba y error) dentro del análisis y funcionamiento de una celda de combustible, ya que la construcción de la placa de flujo de celdas de combustible a micro escala exige una mayor exactitud y tiempo de fabricación.

Se muestra una propuesta de diseño por simulación para una celda de combustible a micro escala, considerando los materiales y componentes de la celda comerciales. En el diseño del arreglo de los canales dentro de la placa de flujo es una consideración importante, ya que logrando un arreglo de placa de flujo con una caída de presión estática menor, se evitará posibles efectos de inundación dentro de los canales de flujo, y con esto reducir la eficiencia dentro de la celda de combustible, justifica que en la construcción física de una placa de flujo, el evitar geometrías con ángulos agudos se reducirá la caída de presión.

La razón de aspecto AR se considera un parámetro importante, la densidad de potencial eléctrico aumenta cuando el parámetro disminuye, lo que quiere decir que canales con sección transversal rectangular, donde son más anchos que altos se ven beneficiados en el rendimiento de la celda obteniendo densidades de corrientes y potencia mayor. Lo anterior visualizado en la Figura 4.11 donde al realizar la variación de la AR se incrementa la densidad de corriente y potencia.

A pesar del lograr la miniaturización de la geometría y obtener resultados aceptables en la construcción y simulación de celdas de combustible, el gran reto que se presenta a continuación es la de la construcción de dispositivos de almacenamiento del combustible a micro escala, ya que la construcción de recipientes que soporten grandes presiones resultaría robusto y poco viable para celdas de dispositivos portátiles, y aumentaría el costo – beneficio de utilizar celdas de combustible.

Como solución a lo anterior, el estudio de la microfluídica como ciencia auxiliar en la creación de celdas de combustible permitirá que a partir de concentrar los combustible en medios acuosos, las características y estudio de difusividad en microflúidos beneficien su almacenamiento, todo lo anterior se podrían analizar en estudios posteriores.

Dentro de los estudios realizados utilizando la microfluídica, se muestra una propuesta en forma “Y” utilizando el diseño por simulación numérica, con la variación del uso de combustible en ánodo de Ácido Fórmico (HCOOH) y en cátodo Oxígeno saturado (O_2), ya que como se mencionó anteriormente, la problemática del almacenamiento de los combustibles en estado gaseoso es el

reto a vencer para celdas comerciales y con la alternativa del uso de combustibles en estado líquido facilita su almacenamiento, otra gran ventaja es que se logra eliminar el uso de membrana para el intercambio protónico, utilizando las propiedades de difusividad de los combustibles en el intercambio de protones, la reducción de dimensiones y densidades de corriente comparables con celdas PEM.

La propuesta antes mencionada se incluye en el anexo 1, donde se muestra la geometría, el transporte y concentración de flujo, para trabajos posteriores se pretende realizar el ensamble de la física para el estudio electroquímico de la celda, validación del modelo computacional con modelos experimentales y una posible construcción de celda microfluídica de prueba.

Referencias.

- [1]. Claudio R. Otero. (2000). Celdas de Combustible. 01 de Julio de 2014., de Sitio web: <http://www.claudio-otero.cl>.
- [2]. Patrick Grimes. (2000). Historical pathways for fuel cells. The new electric century. Battery Conference on Applications and Advances, 1, 41-45.
- [3]. Richard P. Feynman. (1960). There's plenty of room at the bottom. Engineering and science, 23, 22-36.
- [4]. Mandil C. (2005). Prospects for Hydrogen and Fuel Cells. International Energy Agency, 3, 23-26.
- [5]. Pérez Manso, Á. (2012). *Influencia del Diseño de los Canales de Flujo en el Rendimiento de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC)* (Doctorado). DONOSTIA-SAN SEBASTIÁN: Universidad del País Vasco.
- [6]. U.S. Department of energy. (2010). Fuel Cell Technologies Program. 20 de Marzo de 2015, de U.S. Department of energy Sitio web: www.energy.gov.
- [7]. Dolf Gielen, Giorgio Simbolotti. (2005). Prospects for hydrogen and fuel cells. International Energy Agency, 26, 26-28.
- [8]. Gregor Hoogers. (2002). Fuel cell technology handbook. New York: CRC Press.
- [9]. William M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno. (2014). Handbook of chemistry and physics. New York: CRC Press.
- [10]. Nigel Sammes. (2006). Fuel cell technology: reaching towards commercialization. Springer, 28, 34-36.
- [11]. Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz. (2009). Fuel Cell Fundamentals. Universidad de Michigan: John Wiley & Sons.
- [12]. Xianguo Li, Imran Sabir. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. International Journal of Hydrogen Energy, 30, 359–371.
- [13]. Paola Costamagna, Supramaniam Srinivasan. (2001). Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 Part I. Fundamental scientific aspects. Journal of Power Sources, 102, 242–252.
- [14]. C.K. Dyer. (2002). Fuel cells for portable applications. Journal of Power Sources, 106, 31–34.
- [15]. Darnell Group Inc. (2003). Fuel Cells for Portable Power: Markets, Manufacture and Cost. Corona California: Breakthrough Technologies & U.S. Fuel Cell Council.

- [16]. Her Majesty The Queen In Righth Of Canada, As Represented By The Minister Of National Defence In Her Britannic Majesty's Government Of The United Kingdom Of Great Britain And Northern Ireland. (1992). Fuel Cell Fluid Flow Field Plate. Canada.
- [17]. Her Majesty The Queen In Righth Of Canada, As Represented By The Minister Of National Defence In Her Britannic Majesty's Government Of The United Kingdom Of Great Britain And Northern Ireland. (1991). Novel Fuel Cell Fluid Flow Field Plate. Canada.
- [18]. Dongryul Lee, Joongmyeon Bae. (2012). Visualization of flooding in a single cell and stacks by using a newly-designed transparent PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 422–435
- [19]. S. Shimpalee, S. Greenway, J.W. Van Zee. (2006). The impact of channel path length on PEMFC flow-field design. *Journal of Power Sources*, 160, 398–406.
- [20]. Kap-Seung Choia, Hyung-Man Kima, Sung-Mo Moonb. (2011). Numerical studies on the geometrical characterization of serpentine flow-field for efficient PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1613–1627.
- [21]. **AB, COMSOL.** *COMSOL Multiphysics*. 7,159,518; 7,596,474; 7,623,991 November de 2013. Software.
- [22]. Xianguo Li, Imran Sabir. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 359–371.
- [23]. Yuhao Lu, Ramana G. Reddy. (2010). Performance of micro-PEM fuel cells with different flow fields. *Journal of Power Sources*, 195, 503–508.
- [24]. Shou-Shing Hsieh, Kuan-Ming Chu. (2007). Channel and rib geometric scale effects of flowfield plates on the performance and transient thermal behavior of a micro-PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 173, 222–232.
- [25]. Alanís-Navarro, J. Reyes-Betazob, C. Moreira, J. Sebastiana. (2013). *Fabrication and Characterization of a micro-fuell cell made of metallized PMMA* (Doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [26]. R.W. Barber, D.R. Emerson. (2002). The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channels. *Advances in Fluid Mechanics*, 4, 207-216.
- [27]. Karniadakis, George Em, Beskok, Ali, Aluru, Narayan. (2005). *Microflows and Nanoflows Fundamentals and Simulation*. New York: Springer.
- [28]. E. U. Ubong, Z. Shi, X. Wangb. (2009). Three-Dimensional Modeling and Experimental Study of a High Temperature PBI-Based PEM Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 156, 1276-1282.
- [29]. Byron Bird, Warren Stewart & Edwin. (2006). *Fenomenos de Transporte*. Wisconsin: Limusa-Wiley.

- [30]. Bear, Jacob, Buchlin, J.M. (1991). Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media. Netherlands: Springer.
- [31]. Douglas E. Smith, Steven Chu. (1998). Response of Flexible Polymers to a Sudden Elongational Flow. Science, 281, 1335-1340.

Presupuesto y Financiamiento.

Para la realización del proyecto, se contó con el apoyo económico por parte de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), apoyo del Posgrado de Maestría de Ingeniería Mecánica de la cual se recibió apoyo para la asistencia a un congreso y el apoyo de proyectos de la Dra. Georgina Carbajal de la Torre para asistencia a congresos.

Anexo

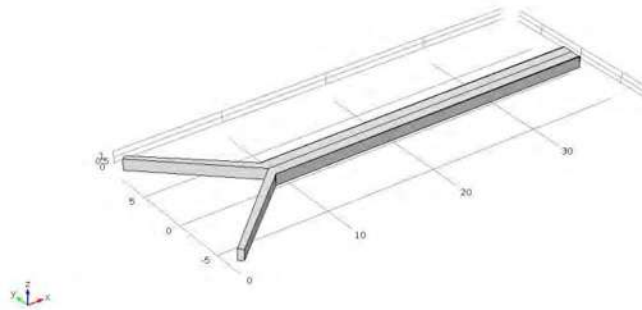


Fig. Anexo 1 Geometría Celda Microfluídica.

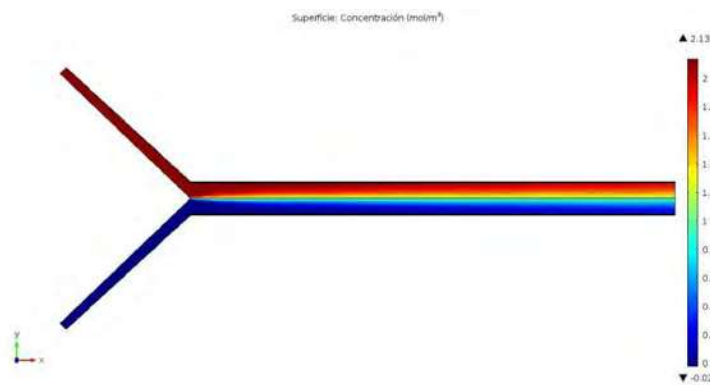


Fig. Anexo 2 Concentración de HCOOH.

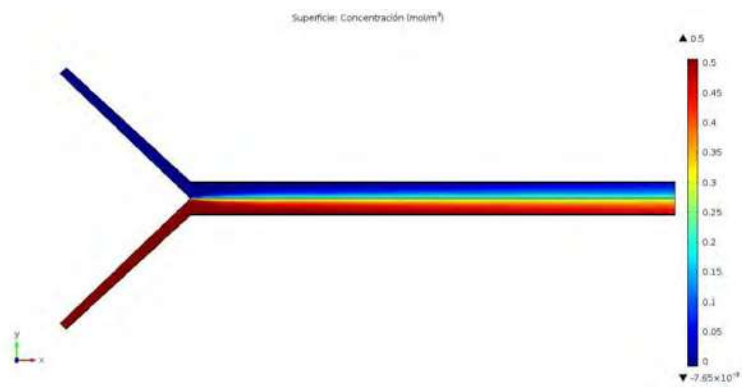


Fig. Anexo 3 Concentración de O2.