



ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE INUNDACIÓN Y DESHIDRATACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM MEDIANTE LA TECNICA EIS

F. Loyola-Morales, U. Cano-Castillo

Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Instituto de Investigaciones Eléctricas,
Av. Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C. P. 62490.

Tel (777) 362-38 11, ext. 7798, Fax (777) 362-3881, ext. 7781, feloyola@yahoo.com.mx

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo el estudio de los procesos de inundación y deshidratación de una celda de combustible tipo PEM mediante la técnica EIS. Los experimentos fueron realizados en una celda de 50 cm². La inundación gradual del sistema se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y manteniendo la salida de gases cerrada (i. e. estequiometría de 1 tanto en ánodo (H₂) como en cátodo (O₂)) para permitir que el agua producida por la reacción se acumulara en el interior de la misma. La deshidratación gradual se indujo operando la celda a un potencial de 0.3 V de celda y estableciendo un flujo de gas oxidante correspondiente a una estequiometría de 4. A lo largo de ambos procesos se aplicaron pruebas EIS. Los resultados mostraron que la técnica EIS es altamente sensible en el análisis de los procesos de inundación en sus diferentes grados mediante el monitoreo de la variación de la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') o del ángulo de fase (θ); para los grados bajos de inundación, la técnica mostró buena sensibilidad entre 1 y 6 Hz, en tanto que para los grados elevados de inundación, la mayor sensibilidad de la técnica se limitó al intervalo de 1 a 2 Hz. En el caso del proceso de deshidratación del sistema, los resultados mostraron que este tipo de procesos pueden ser analizados tanto por la variación del valor de la componente real (Z') como por el de la imaginaria de la impedancia total, así como por la variación del ángulo de fase. El análisis de la deshidratación a partir de Z' fue posible en un intervalo bastante amplio: de 100 a 1000 Hz, en tanto que a partir de la variación de Z'' o θ sólo fue posible en el intervalo de 20 a 200 Hz.

Palabras clave: EIS, PEMFC, inundación, deshidratación.



1. Introducción

En los años recientes, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), ha mostrado ser una herramienta muy útil para el estudio de diferentes procesos que ocurren al interior de una celda de combustible tipo PEM: eléctricos, cinéticos y difusivos. Por sus características de ser una técnica no invasiva, no destructiva, no intrusiva (lo que le permite trabajar en línea) y su gran sensibilidad para detectar incluso pequeñas variaciones en el estado que guardan algunos de los componentes críticos que conforman la celda de combustible, como es el nivel de hidratación del electrolito y de acumulación de agua líquida en la capa catalítica, se ha convertido en una potencial herramienta en la predicción y detección de “situaciones de falla” de la celda durante su operación: deshidratación de electrolito e inundación por agua líquida de electrodos.^{1,2} Desde el punto de vista de control, el contar con información en línea y prácticamente en tiempo real sobre el grado de hidratación del electrolito o de inundación de la capa catalítica, es de gran utilidad para el establecimiento de secuencias lógicas de control más efectivas, cuyo objetivo sea mantener o reestablecer el óptimo balance de agua al interior de la celda o conjunto de celdas de combustible durante su operación.

Se sabe con certeza que en la celda, una condición de deshidratación de la membrana polimérica, es posible asociarla al incremento de la componente real de la impedancia total del sistema analizado a altas frecuencias y de hecho se ha propuesto que para su detección basta analizar el sistema en un solo valor de frecuencia: 1000 Hz.² Por otra parte, se ha propuesto que los estados de inundación se pueden asociar a variaciones de la componente imaginaria de la impedancia total del sistema^{1,2} o a la variación del ángulo de fase,¹ sin embargo aún existe controversia al tratar de establecer un valor de frecuencia para detectar estados o tendencias a estados de inundación. En este sentido, algunos investigadores, han hecho propuestas conservadoras que consisten en intervalos relativamente cortos de frecuencia (de 0.5 a 100 Hz),¹ en tanto que otros se han aventurado a fijar un valor (0.5 Hz).²

El objetivo del presente trabajo fue explorar la sensibilidad de la técnica EIS a los diferentes estados de hidratación o inundación de una celda de combustible tipo PEM en busca de parámetros que puedan asociarse directamente a dichos estados. Este tipo de información podría utilizarse para el establecimiento de modelos empírico-experimentales que permitan diagnosticar el estado de hidratación de una celda de combustible tipo PEM a partir una mínima información de entrada.

2. Condiciones experimentales

Una hipótesis propuesta en este estudio, es que independientemente del tamaño de celda o configuración de campo de flujo de placa bipolar, la aplicación de la técnica EIS es válida y los resultados

pueden ser comparables entre sí. Para corroborarla, se llevaron a cabo mediciones de EIS en una celda de 25 cm² bajo condiciones de inundación y en una de 50 cm² bajo condiciones de inundación y deshidratación.

2.1. Análisis del proceso de inundación en una celda de 25cm².

Para esta prueba, se indujo el estado de inundación en una monocelda con área activa de 25 cm², con configuración de campo de flujo de serpentín simple tanto en ánodo como en cátodo. Se usó un ensamble comercial E-tek con carga de platino de 0.5 mg/cm² y difusor de tela de carbón. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in²) de presión en ánodo y cátodo, los gases alimentados fueron hidrógeno y oxígeno, ambos a estequiometría de 1 (i. e. sistema con salida cerrada para permitir la acumulación de agua al interior de la celda). Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado a un potenciostato Solartron 1287. El intervalo de frecuencia utilizado fue de 0.1 a 10000 Hz y la amplitud de señal aplicada fue de 10 mV.

2.2. Análisis de los procesos de inundación-deshidratación en una celda de 50 cm²

El estudio de los procesos de inundación y deshidratación se llevó a cabo en una monocelda de 50 cm², cuyas configuraciones de campo de flujo fueron de canales paralelos en ánodo y de 4 serpentines paralelos en cátodo. El ensamble membrana electrodo empleado fue hecho en casa y tiene una carga de catalizador de 0.7 mg Pt /cm² depositado de manera simétrica en membrana Nafion NRE-212. El difusor de gases usado fue papel de carbón con capa micro-porosa GDL-30-BC. Las condiciones de operación fueron 343.15 K (70°C) y 69 kPa (10 lb/in²) de presión en ánodo y cátodo, los gases alimentados fueron hidrógeno y oxígeno. Para inducir el proceso de inundación, hidrógeno y oxígeno se alimentaron a ánodo y cátodo, respectivamente, con una estequiometría de 1 (i. e. salida de ambos gases cerrada para permitir la acumulación de agua). En el caso del proceso de deshidratación, el gas hidrógeno se alimentó a ánodo a una estequiometría de 1 y el oxígeno se alimentó a cátodo a estequiometría de 4. El flujo de O₂ correspondiente a la estequiometría de 4 se calculó considerando que este provenía de aire, por lo que se introdujo un excedente de gas considerando que este correspondía al nitrógeno:

$$(F_{O_2})_{tot} = (F_{O_{2(reac)}})(4)(100 / 21) \quad (1)$$

La elección de una estequiometría de 4 en cátodo como una condición deshidratante, se basa en un estudio previo sobre el efecto de la estequiometría en el desempeño de una celda de combustible tipo PEM, cuyo resultado indicó que era suficiente una estequiometría de 3 para provocar la deshidratación del sistema ³.

Las pruebas EIS se hicieron mediante el uso de un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 acoplado a un potenciostato Solartron 1287 y booster Solartron 1290. Para compensar el efecto del uso

del Booster entre la celda y el potenciostato, la amplitud de la señal ac aplicada se incrementó a 80 mV. La presencia del Booster también incrementó el tiempo que tardaba un barrido, invirtiendo el mayor tiempo en las mediciones a frecuencias bajas (entre 0.1 y 1 Hz), este hecho no garantizaba que el sistema no hubiera sufrido cambios considerables durante la medición, por lo que el intervalo de frecuencia del barrido se estableció entre 1 y 10000 Hz.

Previo a todas las mediciones, se aplicó un protocolo de pre-acondicionamiento de la celda, desarrollado en el Laboratorio de Celdas de Combustible del IIE, durante el cual se lleva a la celda a un nivel óptimo de hidratación (i. e. máxima hidratación y sin inundación) en el que presenta su máximo desempeño posible dado un voltaje de operación. A partir de este estado inician tanto las pruebas de inundación como las de deshidratación.

3. Resultados y análisis

3.1. Análisis del proceso de inundación en una celda de 25cm²

Para esta prueba, se llevó a cabo el protocolo de acondicionamiento de la celda de 25 cm², posteriormente se indujo el proceso de inundación operando la celda a estequiometría de 1, tanto en ánodo como en cátodo, durante 310 minutos. A lo largo de la prueba se llevaron a cabo mediciones de EIS. En la figura 1a, se muestra la curva de producción de corriente de la celda en función del tiempo. Esta curva de desempeño, muestra buena estabilidad de la corriente producida hasta los 250 minutos de operación; en lo posterior, nos referiremos a este periodo de operación como: etapa A. Después de la etapa A, se observa una caída estrepitosa de la corriente producida; periodo al que llamaremos en lo posterior: etapa B. El análisis de las mediciones de impedancia realizadas dentro de la etapa A (17, 23, 27 y 35), muestran que en el intervalo de baja frecuencia (de 0.1 a 1 Hz), tanto los valores de la parte imaginaria de la impedancia total del sistema (Z'') (figura 1d), como los valores del ángulo de fase (theta) (figura 1c), no presentan una tendencia clara que permita distinguir de manera relativa el grado de inundación del sistema a lo largo del tiempo. Por otra parte, cuando se analizan estos mismos parámetros pero en el intervalo de 5 a 8 Hz (figuras 1e y 1f), sí se observa de manera clara una tendencia relacionada con el grado de inundación del sistema, es decir, de acuerdo al orden en que se hicieron las pruebas: $17 < 23 < 27 < 35$.

Contrario a lo observado en la etapa A, cuando el sistema se encuentra en la etapa B (figura 2), el análisis de la variación del ángulo de fase o de la componente imaginaria de la impedancia total, sólo es posible en intervalos de frecuencias bajas de 0.1 a 1 Hz. Pues no resulta muy claro el hacerlo en el intervalo de 5 a 8 Hz. Estos resultados indican que no es posible estudiar al sistema en sus diferentes grados de inundación mediante la aplicación de una sola frecuencia, haciendo necesario el establecimiento de un

intervalo de frecuencias (i. e. 0.1 a 8 Hz). Sin embargo, desde el punto de vista de control y predicción de estados anómalos de operación de la celda, el objetivo es desarrollar herramientas que provean información en línea y prácticamente en tiempo real, del estado que guardan determinadas variables, como pueden ser el grado de inundación de la capa catalítica, que permita predecir o detectar cualquier tendencia hacia un estado

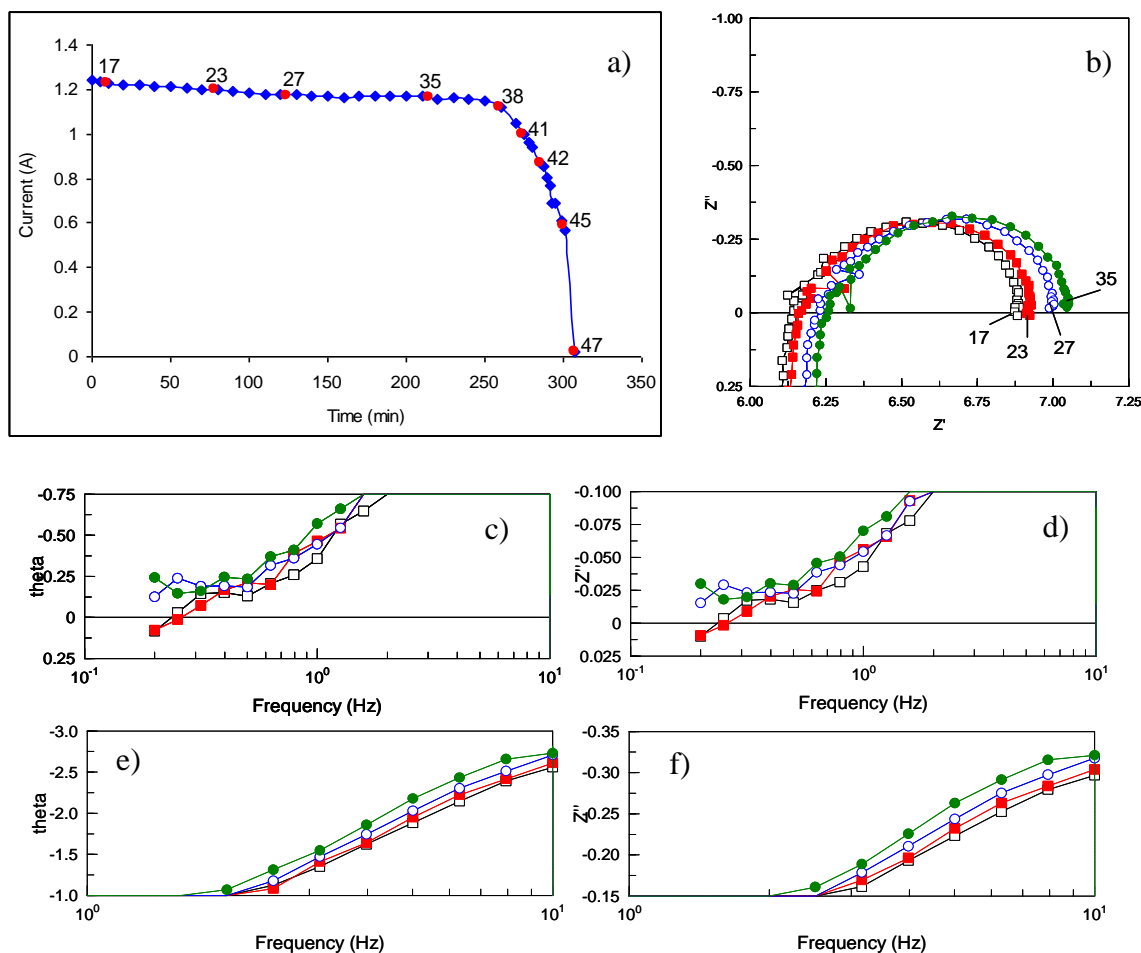


Figura 1. Análisis del proceso de inundación de la celda de 25 cm². a) Producción de corriente a lo largo del proceso de inundación. b) Espectros de impedancia determinados durante la etapa A de inundación. c) y e) Análisis de la variación del ángulo de fase en los intervalos de frecuencia de 0.1 a 1 Hz y de 5 a 8 Hz, respectivamente. d) y f) Análisis de la componente imaginaria de la impedancia total en los intervalos de frecuencias de 0.1 a 1 Hz y de 5 a 8 Hz, respectivamente.

de inundación severa (como el mostrado en la etapa B) desde sus inicios y no cuando el sistema ya se encuentre en este. Por lo tanto, tomando en cuenta esta postura y de acuerdo a estos resultados, para poder obtener información que nos permita predecir una operación anómala de la celda como la mostrada en la etapa B, la aplicación de una señal ac entre 5 y 8 Hz sería suficiente para detectar principios o tendencias a estados de inundación severa. Este tipo de información resulta ser muy valiosa, pues se puede alimentar como dato de entrada a un sistema de control que a su vez le permitiría tomar las medidas pertinentes para corregir o reestablecer el estado óptimo de la variable controlada.

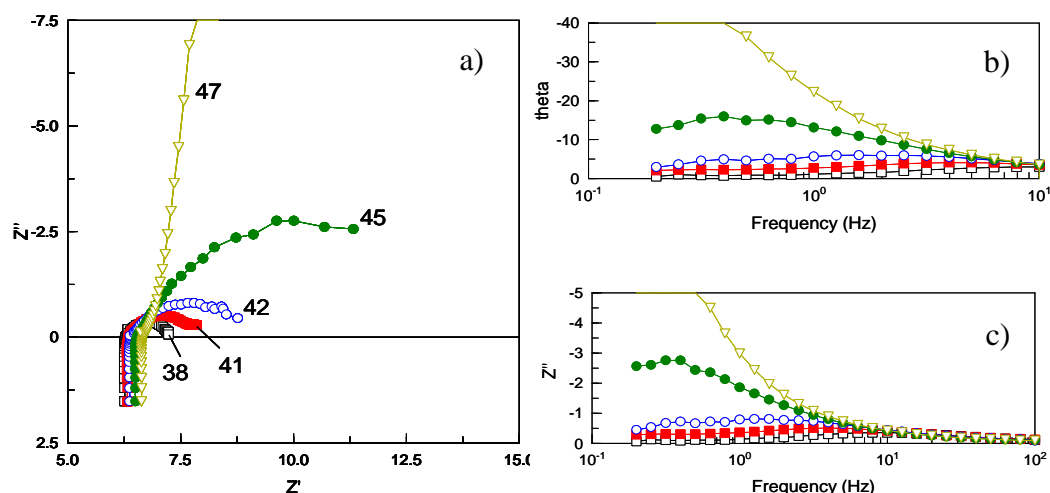


Figura 2. Análisis de la etapa B del proceso de inundación de la celda de 25 cm². a) Espectros completos de impedancia. b) Variación del ángulo de fase. c) Variación de componente imaginaria de impedancia total.

3.2. Análisis de los procesos de inundación y deshidratación en una celda de 50 cm².

De la misma manera que en la celda de 25 cm², en la celda de 50 cm² se llevó a cabo el protocolo de acondicionamiento, posteriormente se indujo el proceso de inundación operando la celda a estequiometría de 1, tanto en ánodo como en cátodo, durante 310 minutos. A lo largo de la prueba se llevaron a cabo mediciones de EIS. Debe mencionarse que una diferencia adicional y muy importante entre ambas celdas, es el hecho de que la celda de 25 cm² se operó a una densidad de corriente inicial de 0.05 A/cm², en tanto que la de 50 cm² se operó a una densidad de corriente inicial de 0.185 A/cm², lo cual se traduce en una velocidad de producción de agua 3.7 veces mayor en la celda de 50 cm².

Al analizar los resultados de las mediciones EIS, hechas durante el experimento de inundación, a partir de la variación del ángulo de fase (figura 3c) y de la componente imaginaria de la impedancia total

(figura 3d), se observa que al inicio de la inundación del sistema se obtiene buena claridad y tendencia lógica de los resultados a una frecuencia de alrededor de 5Hz. Sin embargo, al incrementar el grado de inundación, se pierde claridad en la tendencia de los valores y es necesario analizar los resultados a frecuencias menores (~ 2 Hz) para mantener la mayor sensibilidad de la prueba sobre el estado del sistema. Si bien es cierto que ambos valores de frecuencia analizados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, es relevante señalar que al incrementar el grado de inundación del sistema hace necesario disminuir la frecuencia a la cual se debe analizar la señal de respuesta y viceversa, esto para mantener la mayor claridad y/o sensibilidad de la técnica.

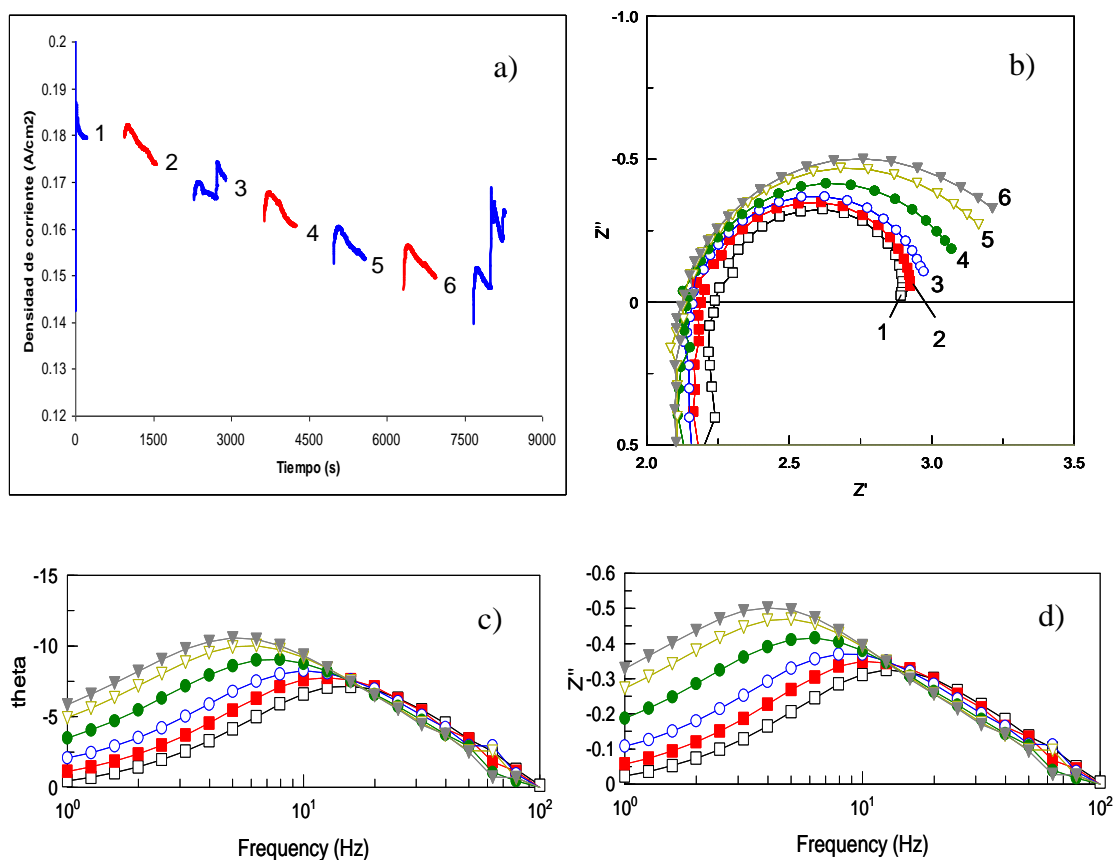


Figura 3. Proceso de inundación en una celda de 50 cm². a) Curva de desempeño de celda de combustible. b) Diagramas de Nyquist determinados durante el proceso de inundación. c) Variación del ángulo de fase. d) Variación de la componente imaginaria de la impedancia total.

Para esta misma celda de 50 cm^2 , se llevó a cabo el estudio del proceso de deshidratación gradual de la celda. Para esta prueba se preconditionó nuevamente el sistema y posteriormente se aplicó un flujo de gas oxidante a estequiometría de 4 y sin humidificación previa; de la misma manera que en los experimentos anteriores, se hicieron mediciones de EIS a lo largo de la prueba. La figura 4a muestra los espectros de impedancia obtenidos de las mediciones hechas a lo largo del experimento. Se conoce que el valor que toma la componente real de la impedancia total cuando la componente imaginaria se hace cero (cruce del eje real), se asocia con la resistencia total del sistema (resistencias de contacto, óhmica e iónica). Si se considera que a excepción de las propiedades conductoras del electrolito (conducción iónica), las del resto de los componentes permanecen constantes cuando se hace pasar por la celda un flujo de gas deshidratante, se puede decir que cualquier cambio en el valor de la componente real de la impedancia, cuando la imaginaria se hace cero, corresponde exclusivamente a la variación de la resistencia iónica del electrolito, esto como resultado de un proceso de deshidratación gradual. La figura 4b muestra la variación de la componente real de la impedancia en función de la frecuencia aplicada, en esta misma, se señala el intervalo de frecuencias en las que los espectros cruzan el eje real (100 a 250 Hz). Es importante mencionar que el espectro 1, correspondiente al estado inicial de la celda (i. e. saturación completa de membrana sin inundación de sistema), tiene su cruce del eje real a una frecuencia de 100 Hz, en tanto que el de mayor grado de deshidratación relativa lo tiene a 250 Hz. Aún cuando la diferencia entre estos valores de frecuencia es relativamente significativa (2.5 veces mayor uno del otro), el hacer el análisis de los diferentes grados de deshidratación en cualquiera de estas dos frecuencias, no tendría demasiado impacto sobre el valor que toma la componente real, ya que de acuerdo a la figura 4b, después de 100 Hz y aproximadamente hasta 1000 Hz, se presenta una zona, en la que el valor de la componente real permanece prácticamente constante. Por otro lado, el analizar al sistema a frecuencias mayores a 1000 Hz, sí podría llevarnos a perder información sobre el estado del sistema. Esto como consecuencia de la poca relación proporcional entre los valores de Z' y la frecuencia aplicada.

Una alternativa más para analizar el estado de deshidratación del sistema, es considerar la variación del ángulo de fase (θ) entre 30 y 200 Hz o la variación de la componente imaginaria de la impedancia total (Z'') entre 20 y 200 Hz, como lo muestran las figuras 4c y 4d, respectivamente. De estas opciones, los valores de variación de θ mostrados en el gráfico 4c muestran una relación proporcional con la frecuencia aplicada (dentro del intervalo de frecuencia citado), contrario a los valores Z'' . Sin embargo al comparar la variación de los valores de θ y Z'' en los mismos gráficos, se observa que los valores de Z'' muestran mayor sensibilidad que los de θ , principalmente a frecuencias entre 30 y 60 Hz. Las ventajas de una u otra opción dependerán de la estrategia de análisis, pero principalmente de las condiciones bajo las cuales se pretenda analizar al sistema (i. e. grado de deshidratación esperado). Recordemos que, como se mencionó antes, desde

el punto de vista de control, el contar con una herramienta capaz de detectar con anticipación cualquier tendencia hacia un estado severo de deshidratación, en este caso, es de mayor ventaja para el rápido actuar del sistema de control para llevar a cabo acciones correctivas, más que disponer de una herramienta que sea aplicable a un amplio rango de estados anómalos de deshidratación de un sistema de celdas de combustible.

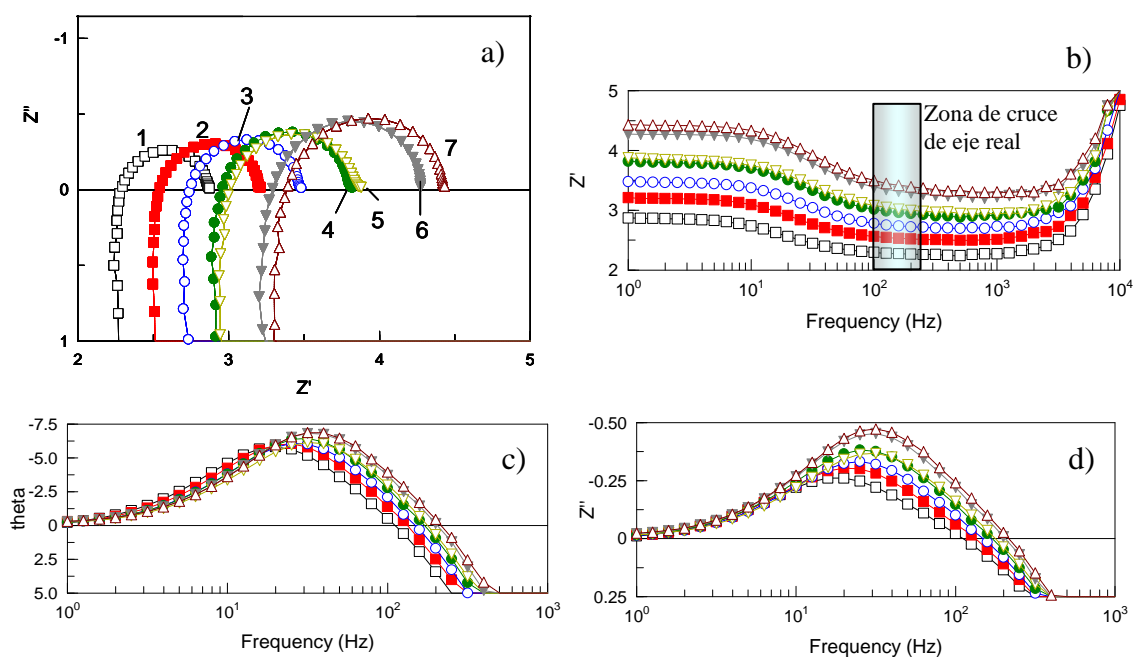


Figura 4. Proceso de deshidratación de una celda de 50 cm². a) Diagramas de Nyquist determinados durante el proceso de deshidratación. b) Variación de la componente real de la impedancia total del sistema en función de la frecuencia. c) Variación del ángulo de fase. d) Variación de la componente imaginaria de la impedancia total.

4. Conclusiones

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica mostró alta sensibilidad en el análisis de los procesos de inundación y deshidratación de la celda de combustible tipo PEM. Los resultados mostraron que es posible identificar principios tanto de inundación como de deshidratación del sistema, antes de que estos se conviertan en estados anómalos de operación de la celda. El análisis de los procesos de inundación de la celda se hizo a través de la variación del ángulo de fase y del valor de la componente imaginaria de la impedancia total en intervalos de frecuencia de 0.1 a 8 Hz, ambos parámetros mostraron ser adecuados para monitorear la evolución del grado de inundación de una celda, incluso en sus inicios, es decir, aún cuando el



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

desempeño global de la celda no había mostrado tendencias de decaimiento. Típicamente, los procesos de deshidratación se analizan a partir de la variación de la componente real de la impedancia total, sin embargo, en el presente trabajo se mostró que también es posible su análisis a partir de la componente imaginaria de la impedancia total así como del ángulo de fase. Los resultados mostraron que el uso de la componente real permite disponer de un amplio intervalo de frecuencias de 100 a 1000Hz para analizar el proceso de deshidratación, en el que el valor de Z' permanece prácticamente constante. Por otra parte el análisis este proceso de deshidratación a partir de Z'' y θ sólo fue posible a intervalos de frecuencia menores: de 30 a 200 Hz, en el que θ mostró una relación directamente proporcional a la frecuencia aplicada. La relevancia de este resultado radica en que se muestra que es posible detectar y/o analizar tanto los estados de inundación como los de deshidratación de una celda a partir del monitoreo de un solo parámetro de la impedancia: la variación del ángulo de fase.

5. Agradecimientos

Agradecemos profundamente al Instituto de Investigaciones Eléctricas por el financiamiento económico de este trabajo bajo el proyecto 12491. Al CONACyT por la beca económica otorgada durante el desarrollo del presente trabajo bajo el número de registro 202748.

6. Referencias

1. W. Mérida, D. A. Harrington, G. Malean, and J. M. LeCanut, *J. of Power Sources*, 161 (2006) 264.
2. T Kurz, A. Hakenjos, J. Krämer, M Zedda, C. Agert, *J. of Power sources*, 180 (2008) 742.
3. F. Loyola, U. Cano, *Memorias del VIII congreso de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno*, Sep. (2008).
4. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1735.