



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Química  
Maestría en Ciencias Ambientales

**Diseño y Construcción de una Celda de Combustible de Metanol Directo de Bajo Impacto Ambiental**

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de la  
Maestría en Ciencias Ambientales

**Presenta:**

Ing. Felipe Patiño Jiménez

**Dirigido por:**

Dr. Roberto Hernández Castellanos

**SINODALES**

Dr. Roberto Hernández Castellanos  
Presidente

  
Firma

Dr. Raúl Francisco Pineda López  
Secretario

  
Firma


Dra. Maricela González Leal  
Vocal

  
Firma

Dra. Lucero Robles Dávila  
Suplente

  
Firma

M. en C. Edgar Jesús Borja Arco  
Suplente

  
Firma  
\_\_\_\_\_  
**Q.B. Magali Aguilar Ortiz**  
Directora de la Facultad  
\_\_\_\_\_  
**Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval**  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Marzo de 2007  
México

## RESUMEN

La tecnología para la construcción de una celda de combustible de metanol directo (DMFC) es atractiva para una sociedad moderna donde cada vez se requiere más energía portátil, debiendo ser ambientalmente limpia. En el presente trabajo se muestra el diseño y construcción de una celda de combustible pasiva de metanol directo. El ensamble membrana electrodo (MEA's) de la celda fue fabricado utilizando catalizadores en polvo, para el cátodo ( $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  /Vulcan) y para el ánodo (Pt-Ru negro 1:1 Jonson-Matthey), se utilizó Nafion™ 117 (Dupont) como membrana electrolítica polimérica. Se aplicó cada catalizador en los lados de la membrana de Nafion™ y el ensamble membrana electrodo fue prensado en caliente a  $100 \text{ Kg/cm}^2$  y  $90^\circ\text{C}$  durante 3 minutos. El área activa del MEA's fue  $4 \text{ cm}^2$ . Posteriormente, se colocó entre dos platos colectores de corriente eléctrica de la celda de combustible. Esta celda fue operada a temperatura y presión ambiente. Las concentraciones de metanol usadas como combustible fueron 4.0 y 5.0 Molar. A altas concentraciones de metanol la celda generó valores de voltajes relativamente altos, sin embargo, no se mantuvieron estables. A bajas concentraciones el valor de voltaje fue más estable. El desempeño de la DMFC fue mejor con el cátodo de  $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  cuando se usaron concentraciones medias de metanol (4.0 y 5.0 M), lo cual es acorde a lo reportado en la literatura. Una vez que la celda dio resultados aceptables de estabilidad de voltaje, se efectuaron pruebas de descarga eléctrica para obtener las curvas I-V-P por medio del circuito electrónico de control proporcional conectado a una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) y un software de control. A partir de estos resultados se puede establecer que la DMFC es factible de poder ser utilizada como fuente renovable de bajo impacto ambiental para generación de electricidad.

(Palabra clave: Celda de Combustible de Metanol, Pt-Ru: Platino-Rutenio, OsRu: Osmio-Rutenio, prueba de descarga.)

## SUMMARY

Direct methanol fuel cell (DMFC) technology is attractive to this modern society in which more and more energy is required, as long as it is environmentally clean. In the present work, the development and manufacturing of a passive direct methanol fuel cell is shown. The membrane electrode was made by using dust catalysts, for cathode ( $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n/\text{Vulcan}$ ) and for anode (Pt-Ru black 1:1 Johnson-Matthey), Nafion™ 117 (Dupont) was used as the polymer electrolyte membrane. Each catalyst was placed on either side of a Nafion™ membrane, and the membrane-electrode assembly was hot-pressed at  $100 \text{ kg/cm}^2$  and at  $90^\circ\text{C}$  for 3 minutes. Active area of the MEA's was  $4 \text{ cm}^2$ . Afterwards, it was placed between two electrical current collectors plates. This cell was operated at temperature and ambient pressure. The methanol concentrations used were 4.0 and 5.0 Molar. To high concentrations of methanol the cell generated values of voltage relatively high, however, they were not stable, to low concentration the voltage value was more stable. The performance of DMFC was better with  $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  cathode when average concentrations of methanol were used (4.0 and 5.0 M), which agreed to the reported literature. Once the cell gave acceptable results of voltage stability, electrical discharge tests took place in order to obtain curves I-V-P by means of proportional control the electronic circuit connected to a card of data acquisition (DAQ) and a control software. From these data it can be drawn that it is feasible to establish the DMFC like a low environmental impact renewable source of electricity generation.

(Key Word: Methanol Fuel Cell, Pt-Ru: Platinum-Ruthenium, OsRu: Osmium-Ruthenium, electrical discharge tests.)

# ÍNDICE

	<b>Página</b>
Resumen	i
Summary	ii
Índice	iii
Índice de Cuadros	vi
Índice de Figuras	vii
<b>I INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>II REVISIÓN DE LITERATURA</b>	<b>4</b>
II.1 Definición de celda de combustible	5
II.2 Clasificación de celdas de combustible	5
II.3 Celda de combustible de intercambio protónico (PEMFC)	6
II.3.1 Membrana intercambiadora de protones	10
II.3.2 Difusor de gas	11
II.3.3 Placas colectoras de corriente con campos de flujo de gases	12
II.3.4 Electrocatalizador	14
II.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	17
II.5 Celdas de combustible alcalina (AFC)	17
II.6 Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)	20
II.7 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)	21
II.8 Celdas de combustible reversibles (regenerativas)	22
II.9 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)	22
II.9.1 Problemas de la DMFC	25
II.10 Membrana típica de Nafion™	27
II.11 Desempeño real de la celda de combustible	29
II.11.1 Polarización por activación	31
II.11.2 Polarización ohmica	31
II.11.3 Polarización por concentración	32
II.11.4 Suma de polarizaciones en los electrodos	32

II.11.5	Suma de voltajes en la celda de combustible	33
II.11.6	Eficiencia de la celda de combustible	34
II.11.7	Energía libre de Gibbs y el desempeño ideal	36
II.12	Reacciones en la celda de combustible de metanol	36
II.12.1	Importancia del uso del metanol como combustible	37
II.12.2	Comparación de eficiencias teóricas entre la PEMFC y la DMFC	41
<b>III.</b>	<b>OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN</b>	42
III.1	Objetivo general	42
III.2	Objetivos específicos	42
III.3	Justificación	42
<b>IV.</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	44
IV.1	Requerimientos para la construcción de la celda de combustible de metanol directo	44
IV.2	Diseño y elaboración de platos colectores difusores con diferentes geometrías para una celda de combustible de metanol directo	46
IV.3	Elaboración del ensamble membrana electrodo	49
IV.3	Ensamble de la celda de combustible de metanol directo	52
IV.5	Diseño y construcción de un sistema electrónico que permita evaluar el desempeño eléctrico de la DMFC mediante curvas características I-V	54
IV.6	Adaptación del sistema electrónico con un software de adquisición de datos para garantizar un análisis de forma rápida y eficaz	56
<b>V.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	58
V.1	Resultados del diseño y elaboración de platos colectores difusores con diferentes geometrías para una celda de combustible de metanol directo	58
V.2	Resultados de la elaboración del ensamble membrana electrodo	59
V.3	Resultados del ensamble de la celda de combustible de metanol directo	60

V.4	Resultados del diseño y construcción de un sistema electrónico que permitió evaluar el desempeño eléctrico de la DMFC mediante curvas características I-V	60
V.5	Resultados de la adaptación del sistema electrónico con un software de adquisición de datos para garantizar un análisis de deforma rápida y eficaz	61
V.6	Cálculo de eficiencia de la DMFC construida	67
V.7	Discusión de resultados	68
	<b>Conclusiones</b>	71
	<b>Bibliografía</b>	73
	<b>Anexos</b>	75

## ÍNDICE DE CUADROS

<b>Cuadro</b>		<b>Página</b>
1	Características de los diferentes tipos de celdas de combustible.	7
2	Comparación de algunas propiedades de placas colectoras de corriente.	13
3	Datos del comportamiento de una DMFC con cargas fijas de 3.1 Ohm y una impedancia variable desde infinito hasta 0.0 Ohm.	66
4	Datos del comportamiento de una DMFC con carga fija de 0.47 Ohm, y una impedancia variable desde infinito hasta 0.0 Ohm.	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
1	Esquema de Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico.	9
2	Espectros de impedancia electroquímica ayudan a estudiar diferencias estructurales de electrodos para celdas de combustible.	16
3	Diagrama esquemático que muestra la configuración de funcionamiento de la celda de combustible alcalina.	19
4	Esquema de una celda de combustible de metanol directo.	24
5	Efecto crossover en una PEM de Nafion™, las moléculas de metanol pasan desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana.	26
6	Composición química de la membrana de Nafion™ de Dupont. a) Cadenas laterales formando la estructura química de la membrana PEM. b) Flujo interno de iones H <sup>+</sup> en PEM hidratada.	28
7	Características de Voltaje/corriente en una celda de combustible ideal y real.	31
8	Energía disponible para celdas de metanol e hidrogeno.	40
9	Características voltaje corriente de una celda de combustible ideal y teórico-real (derecha), y los resultados en una DMFC pasiva ante el efecto de la concentración de metanol en su desempeño.	42
10	Diseño de platos difusores cubierta. a) Acero inoxidable 304. b) Aluminio. c) Tapa de de nylamid.	49
11	Proceso de construcción de la PEM para la celda de metanol. a) Trazo para el corte del hule cristal. b) Aplicación de catalizadores en la membrana de intercambio protónico. c) Aspecto de la membrana de intercambio protónico con catalizadores depositados. d) Vista final del ensamble membrana/electrodo	53
12	Elementos integrantes para el ensamble de la celda de combustible de metanol directo.	55



13	Etapa de diseño electrónico. a) Diagrama de circuito electrónico para obtener curvas de descarga de la DMFC. b) Conexión del sistema electrónico con la celda de combustible y la PC.	57
14	Etapa de conexión del sistema electrónico adaptado a la computadora para generar la curvas de descarga de la celda.	59
15	Platos colectores de aluminio y acero inoxidable 304.	61
16	Etapa del ensamble membrana electrodo.	61
17	Ensamble de la celda de combustible de metanol directo. a) Elementos integrantes de la celda. b) Potencial eléctrico (en volt) como resultado preeliminar del buen funcionamiento de la celda.	62
18	Etapa de conexión del sistema electrónico.	63
19	Etapa de conexión del sistema electrónico.	65
20	Curvas I-V durante un periodo de tiempo de 273 segundos, resultado de las pruebas de descarga por duplicado realizadas, a la celda de combustible de metanol directo con una carga fija de 3.1 Ohm.	67
21	Curvas I-V durante un periodo de tiempo de 585 segundos, resultado de las pruebas de descarga por duplicado, realizadas a la celda de combustible de metanol directo con una carga fija de 0.47 Ohm.	69
22	Comparativo gráfico de curvas I-V-P de los resultados obtenidos con la celda combustible construida y los resultados reportados en el Fuel Cell Handbook y por Liu y colaboradores	73

## I. INTRODUCCIÓN

Actualmente los combustibles derivados de los hidrocarburos son la principal fuente de energía en el mundo, sin embargo, no es renovable y tiene un tiempo de aplicación limitado. Por tanto, es necesario el uso de fuentes alternativas que contribuyan a satisfacer la demanda energética mundial. En estas energías conocidas como renovables se encuentran la solar, geotérmica, eólica, oceánica, hidráulica, de biomasa y con grandes expectativas las celdas de combustible como dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible en energía eléctrica. Son cinco diferentes tipos las sobresalientes, entre ellas se encuentra la de metanol directo, conocida como DMFC por sus siglas en inglés. Este tipo de celda ha atraído gran interés entre científicos e ingenieros alrededor del mundo, ya que es un sistema simple que no requiere de reformadores ni humidificadores como es el caso de otro y teóricamente la densidad de energía del metanol (6.1 kWh/kg a 25°C) es mucho más grande que la un gas combustible. Actualmente la DMFC se divide en activa, la cual requiere de dispositivos externos auxiliares, y pasiva, que al tener una estructura más sencilla que la tradicional DMFC activa, evita las pérdidas parásitas de potencia de los dispositivos auxiliares, por lo que ha sido considerada como la más prometedora fuente de energía de futuros y avanzados aparatos electrónicos. El interés ha llegado hasta las grandes empresas electrónicas, que también han tomado parte en la investigación y desarrollo de las celdas pasivas de metanol.

Un estudio de la World Energy Council proyecta que, de continuar las actuales políticas, las energías renovables contribuirán con un 4% a la provisión global para el año 2020 (World Resources Institute, 1996). Dentro de ellas, la energía proveniente del hidrógeno, presenta una buena opción para la generación de energía eléctrica por medio de un proceso electroquímico de conversión altamente eficiente.

Los avances científicos en la búsqueda de nuevos materiales y el desarrollo de la tecnología, han permitido que varios de los aparatos electrónicos,

que anteriormente debido a la gran demanda de energía que necesitaban para su funcionamiento sólo lo podían hacer conectados a la red de suministro eléctrico; ahora puedan trabajar de manera autónoma utilizando pilas o baterías. Gracias a la Electrónica, donde se utilizan circuitos integrados y microchips que han reducido a bajo tamaño o reemplazado los grandes circuitos eléctrico y electrónicos y por consecuencia la demanda de energía eléctrica, ha sido posible eliminar componentes innecesarios o agruparlos para reducir tamaño, tiempo de ensamble, mano de obra y reducir costos de producción y por ende de compra para la sociedad en general; por lo que ahora se tiene el privilegio y la posibilidad de adquirir una gran variedad de aparatos electrónicos portátiles desechables o modernos juguetes, siendo o no necesarios e indispensables; pero lo que pareciera un privilegio o ventaja puede volverse, y ya lo es, un problema ambiental, ya que ni por un momento, la sociedad reflexiona sobre las consecuencias que conllevan su uso, y si se hace, la inercia de la mayoría la elimina.

El uso de la tecnología electrónica puede ser altamente contaminante para el medio ambiente a través del consumismo de la gran variedad de equipos y aparatos con independencia de energía para su funcionamiento, donde la principal fuente de contaminación son el uso de grandes cantidades de pilas y baterías, las cuales están compuestas por elementos tóxicos para el medio ambiente.

En México, en los últimos 43 años se han liberado al ambiente aproximadamente 635 mil toneladas de ellas; actualmente no se conoce ningún estudio que evalúe el impacto al ambiente ocasionado por la utilización y manejo inadecuado; se sabe que varios componentes usados en su fabricación son tóxicos y por tanto la contaminación ambiental y los riesgos de afectar la salud y los ecosistemas dependen de la forma, lugar y volumen en que se ha dispuesto o tratado este tipo de residuos. Se estima que en los últimos siete años, se ha generado un promedio anual de 35,500 toneladas; lo cual equivale aproximadamente a 400 gramos/habitante/año, de los que el 30% corresponden a

materiales tóxicos. Dicha cantidad tiende a incrementarse proporcionalmente con respecto a décadas anteriores debido al crecimiento de la población y al incremento en aplicaciones (Castro y Díaz, 2004).

Como alternativa de solución a esta problemática, el presente proyecto consiste en aplicar la teoría disponible sobre tecnología de celdas de combustible para diseñar y construir una DMFC pasiva de bajo impacto ambiental y contribuir a reducir el nivel de contaminación por el uso de pilas, así como disponer de una fuente alterna de energía eléctrica para satisfacer la demanda energética de aparatos electrónicos portátiles.

## II. REVISIÓN DE LITERATURA

Las energías renovables se caracterizan porque en sus procesos de transformación y aprovechamiento en energía útil no se consumen ni se agotan en una escala humana. Entre estas fuentes de energías están: la hidráulica, la solar, la eólica y la de los océanos. Además, dependiendo de su forma de explotación, también pueden ser catalogadas como renovables tanto la energía proveniente de la biomasa como la energía geotérmica.

Las energías renovables suelen clasificarse en convencionales y no convencionales, según sea el grado de desarrollo de las tecnologías para su aprovechamiento y la penetración en los mercados energéticos que presenten. Dentro de las convencionales, la más difundida es la hidráulica a gran escala, que a través de las grandes centrales hidroeléctricas se obtiene el 25% de la energía eléctrica mundial (Enkerlin y col., 1997).

Como energías renovables no convencionales (ERNC) se consideran la eólica, la solar, la geotérmica y la de los océanos. Además, existe una amplia gama de procesos de aprovechamiento de la energía de la biomasa que pueden ser catalogados como ERNC. De igual manera, el aprovechamiento de la energía hidráulica en pequeñas escalas se suele clasificar en esta categoría.

Una fuente de energía renovable que fue utilizada por la NASA desde sus primeras exploraciones espaciales pero que hasta hace poco tiempo fue difundida es la proveniente de las celdas de combustible. Esto no significa que surgió a partir de las investigaciones aeroespaciales, existen desde hace muchos años, sólo que recientemente los avances tecnológicos las han hecho competitivas con los métodos tradicionales de producción de energía (Eaton, 2001). En 1839 William Grove, un juez británico y aficionado a la Física, realizó la primer demostración sobre la operación de una celda de combustible de hidrogeno, primero separo el agua en sus elementos básicos a través de un proceso de electrolisis, y posteriormente produjo electricidad y agua como residuo a partir de

la combinación del hidrogeno y el oxigeno. Desde 1984, el Departamento de Energía de los Estados Unidos ha estado realizando investigación y desarrollo de la tecnología de celdas de combustible, como resultado de ello, ahora cientos de empresas en el mundo trabajan en conjunto fabricando celdas de combustible tecnológicamente exitosas (Scott y Hafele, 1990).

## **II.1 Definición de celda de combustible**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica mediante una reacción de oxidación de un combustible, cerrando el ciclo con una reacción de reducción de un comburente. Su estructura básica consiste en una capa de electrolito en un contacto con un ánodo y cátodo poroso de cada lado (Fuel Cell Handbook, 2000).

## **II.2 Clasificación de celdas de combustible**

Las celdas de combustible se clasifican en general por el tipo de electrolito empleado. Dependiendo de factores como el tipo de electrocatalizadores, rangos de temperatura de operación, combustible y comburentes empleados y algunos otros, se producirán diferentes reacciones electroquímicas dentro de la propia celda que caracterizarán su funcionamiento. Por otra parte, no existe aún una celda de combustible que reemplace en su totalidad a las otras, por lo cual las características propias de cada celda determinan el tipo de aplicaciones para las que son más apropiadas, esto debido a que el mercado para las celdas de combustible es muy variado, desde estaciones generadoras de gran tamaño hasta aplicaciones en microelectrónica pasando por automóviles. Cada segmento de este mercado puede ser satisfecho con una variada mezcla de tecnologías. Actualmente se está investigando en varios tipos de celdas de combustible, con sus ventajas, limitaciones, y posibles aplicaciones. En la actualidad, el estado de la tecnología de las diferentes celdas de combustible puede describirse en el cuadro 1, el cual muestra algunas de sus

características técnicas de mayor relevancia tales como el tipo de electrolito utilizado, el campo de aplicación inmediata, capacidad de potencia disponible en el mercado, la eficiencia, la temperatura a la cual opera y el electrocatalizador utilizado para llevar a cabo las reacciones químicas (Cano, 1999).

### **II.3 Celda de combustible de intercambio protónico (PEMFC)**

También son llamadas celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM), las cuales proporcionan una densidad energética elevada y tienen la ventaja de ser ligeras y tener un tamaño pequeño, si se les compara con otras celdas de combustible. Las celdas PEM usan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbono que contienen un catalizador de platino u otro material. Necesitan hidrógeno, oxígeno y agua y no requieren el uso de fluidos corrosivos como otras celdas de combustible. Normalmente usan hidrógeno puro como combustible almacenado en depósitos o convertidores incorporados.

Las celdas de membrana de electrolito polimérico operan a temperaturas relativamente bajas, (80° C). Esto permite que arranquen rápidamente al necesitar menos tiempo de calentamiento, lo que representa una ventaja, ya que supone menor desgaste entre los componentes del sistema, y por lo tanto aumenta su duración. Estas celdas operan con un catalizador de platino, lo que encarece mucho el sistema. Además, el catalizador de platino es extremadamente sensible a la contaminación por CO, por lo que es necesario utilizar un reactor adicional para reducir su nivel en el gas combustible. Este problema se agudiza cuando el hidrógeno empleado proviene de un combustible de alcohol o de hidrocarburo. Actualmente, se están estudiando reemplazar estos catalizadores por los de  $PtRu_y$ ,  $Os_x(Co)_n$ ,  $Ru_y(Co)_n$ ,  $Os_xRu_y(Co)_n$ , que presentan más resistencia a la contaminación por CO. En la figura 1 se presenta un esquema de la celda de combustible PEM que muestra los elementos que la constituyen.

Cuadro 1. Características de los diferentes tipos de celdas de combustible (Cano, 1999).

<i>Tipo de celda</i>	<i>Electrolito</i>	<i>Aplicación inmediata</i>	<i>(MW)</i>	<i>Disponible comercialmente</i>	<i>Eficiencia conv. eléctrico (cogeneración)</i>	<i>Temp. de operación/ electrocatalizador</i>
PEM	Membrana de intercambio protónico	Generación distribuida, transporte y aplic. móviles	Hasta 0.25	1997 (-1 kW) 2002 (transp.) 2001 (250 kW)	>40% (>70%)	80C/Pt
PAFC	Ácido fosfórico	Generación distribuida, cogeneración y transporte	0.2 - 10	1996 (200 kW) 1992 (transp.)	40% (80%)	200 C/Pt
MCFC	Carbonato fundido (sal fundida "inmóvil")	Generación distribuida, cogeneración, poten. central	0.25 - 100 (y mayor)	1997 2000	45% (70%)	650C/Ni
SOFC	Óxido sólido (cerámico)	G. distrib. poten. central	1 - 10 50 (y mayor)	2000	> 50% (> 80%)	1000C/ perovskitas



Las celdas PEM se usan fundamentalmente para aplicaciones en el transporte e instalaciones estacionarias. Debido a su rapidez para el arranque, baja sensibilidad a la orientación, y su relación favorable entre peso y energía producida, las celdas de combustible PEM son especialmente adecuadas para su uso en vehículos de pasajeros, como por ejemplo coches y autobuses.

Un obstáculo importante para el uso de estas celdas en vehículos, es el almacenamiento del hidrógeno. La mayoría de los vehículos que funcionan con hidrógeno deben almacenarlo en el propio vehículo en forma de gas comprimido dentro de depósitos presurizados. Debido a la baja densidad energética del hidrógeno, es difícil almacenarlo en cantidad suficiente para conseguir que los vehículos tengan la misma autonomía que los que usan gasolina (entre 200 y 250 km). Combustibles líquidos de alta densidad tales como metanol, etanol, gas natural, gas de petróleo licuado y gasolina, pueden ser usados, pero entonces los vehículos deben de contar con un procesador a bordo para convertir el metanol en hidrógeno. Esto incrementa los costos y las necesidades de mantenimiento. Aunque el procesador también desprende dióxido de carbono (un gas de efecto invernadero), la cantidad desprendida es menor que la de los motores convencionales de gasolina.

En últimos años la manera más empleada de producir hidrógeno a escala industrial y por tanto comercial, es mediante la reformación de gas natural con vapor de agua en presencia de catalizadores (Ojeda y Cano, 2000). México, a través de Pemex, puede beneficiarse abundantemente debido a la enorme infraestructura relacionada con ese hidrocarburo, ya que es una de las empresas con mayor experiencia en los llamados reformadores de gas natural, y de hecho, ya existen propuestas para el aprovechamiento del hidrógeno en el uso de celdas de combustible (Rivero, 2000).

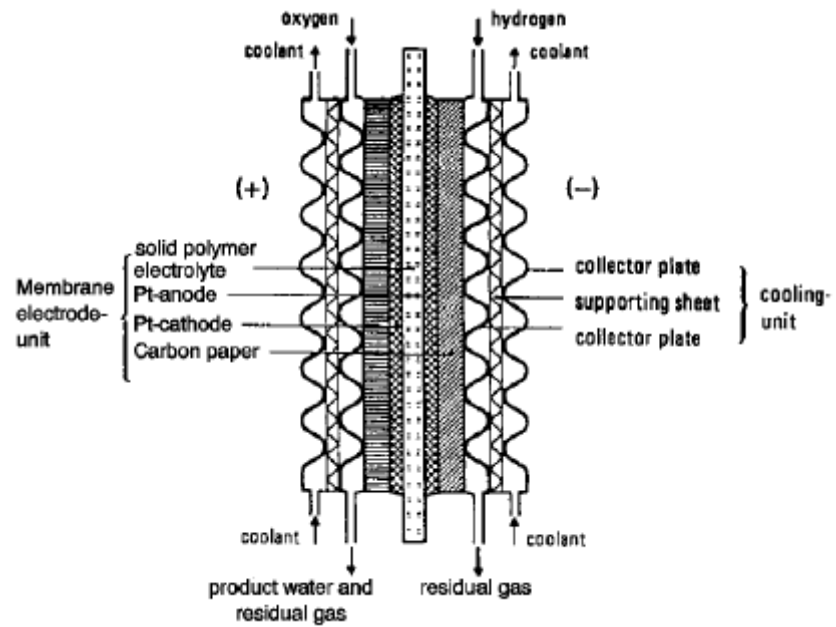


Figura 1. Esquema de una Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (Fuel Cell Handbook, 2000).

Es evidente que debe promoverse el desarrollo de parte de la infraestructura en torno al uso de hidrógeno para así alentar el uso de aplicaciones basadas en celdas de combustible; sobre todo producción de capacidades menores, grandes sistemas de distribución de gas natural y otros pequeños para la distribución de hidrógeno; al igual que sistemas de almacenamiento menos costosos que los tradicionales de compresión y licuefacción (Padró, 1999).

### **II.3.1 Membrana intercambiadora de protones**

La membrana polimérica conductora de protones es quizá el elemento más especial de la celda PEM. Ésta tiene como función el transporte de carga iónica en el circuito de la celda electroquímica formada. Es el equivalente al ácido sulfúrico de las baterías automotrices, con la ventaja de no ser corrosiva, ser sólida y de fácil manejo; además, tiene otras funciones como la separación de los gases combustible y oxidante y aislar eléctricamente a los dos electrodos. Una característica importante de este material es el hecho de que la membrana debe encontrarse humidificada al punto de saturación para ofrecer las mejores características de conducción protónica. Al inicio debe ser tratada químicamente para sulfonar al polímero, ya que son los grupos sulfónicos los encargados de intercambiar los protones dentro de la membrana. En los recientes desarrollos tecnológicos de celdas PEM, la membrana utilizada comúnmente es hecha de un ionómero de ácido sulfónico de perfluorocarbono. El material más conocido comercialmente de este tipo de membrana es la Nafion™ fabricada por DuPont. Esta membrana es de un espesor de entre 50 y 175  $\mu\text{m}$  pero es un material costoso y son pocas las compañías que pueden ofrecer un producto con las características requeridas por este componente. Otra compañía, Dow Chemical tiene su propia versión de esta membrana, la XUS 13204.10, reportada como con peso equivalente menor que la Nafion™ y distancias anion-anion menores, lo que le permite a Dow proveer membranas de hasta 2 milésimas de pulgada de espesor.

Existen grandes esfuerzos por tener la posibilidad de fabricar estas membrana a menores costos o bien mejorar el desempeño de éstas, pues lo que se busca es poder operar a temperaturas superiores a los 80° C sin que las membranas sufran deterioro. Otro aspecto interesante por mejorar es la posibilidad de tener una membrana que no sea permeable al metanol, uno de los combustibles que pueden ser directamente oxidados en el ánodo de una celda PEM y que podría significar la solución para muchos de los retos relacionados con la infraestructura para el almacenamiento del hidrógeno. Materiales similares están siendo desarrollados en varios laboratorios, entre ellos el de Ballard Advanced Materials Corporation donde se trabaja usando trifluoroestireno, un material más económico (Wilkinson y Steck, 1997).

### **II.3.2 Difusor de gas**

La capa contigua al electrocatalizador que se halla en contacto con la membrana es el difusor de gas, hecho de tejido de carbón o de papel carbón poroso, que es tratado con politetrafluoroetileno (PTFE) para hacerlo hidrofóbico del lado opuesto a la membrana. Esta capa difusora de gas puede llegar a tener espesores del orden de 100 a 300  $\mu$ m. La función de estos componentes es la de permitir un acceso directo y uniforme de los gases reactantes a la región del catalizador sin que éstos se tengan que difundir a través de capas de agua líquida. El lado hidrofóbico impide el paso de agua líquida desde la membrana hacia el exterior del ensamble membrana electrodo (MEA) lo cual podría provocar el taponamiento de los accesos del gas entrante. Otro efecto adicional negativo sería la pérdida excesiva de humedad en la membrana, que requiere estar saturada de agua para tener su máxima conductividad iónica. El difusor debe además ser un material altamente conductor y de fácil manejo para la fabricación de las celdas. Este componente, junto con los colectores de corriente, se halla a los lados del MEA para formar una monocelda. Cuando varias de ellas se encuentran acopladas en serie (arreglo más común) o paralelo forman una celda de combustible de potencia útil. En la práctica, varias son acopladas para obtener el

voltaje deseado para cada aplicación, ya que una sola genera únicamente alrededor de 0.7 V (Cano y col., 2000).

### **II.3.3 Placas colectoras de corriente con campos de flujo de gases**

Una monocelda estará completa cuando se integren placas colectoras de corriente a un MEA. Estas placas son precisamente quienes reúnen la corriente generada en todos los puntos de reacción a ambos lados de la membrana, es decir, en los electrodos y que es transferida mediante los difusores de gas. Las placas son maquinadas para contener canales o campos por donde fluyan los gases que deberán ser efectivamente distribuidos por los difusores de gas. Tradicionalmente hechas de grafito de alta densidad embebido en un material resinoso, operan en modo bipolar en monoceldas acopladas en serie en cuyo caso tendrán maquinadas ambas caras, por lo tanto, tendrá que ser impermeable a ambos gases, hidrógeno y oxígeno. Este componente, generalmente es material caro por su fabricación e ingeniería. Sin embargo, los materiales empleados para su manufactura no son costosos y su desarrollo puede ser realizado en México si se invierten esfuerzos en ello. El Instituto de Investigaciones Eléctricas ya ha explorado la posibilidad de tal desarrollo (Cano y Rejón, 2001).

En el cuadro 2 se muestran las propiedades de tal material, en donde la conductividad puede ser fácilmente acrecentada uno o dos órdenes de magnitud, con el uso de mejores carbones para su preparación. Así, este componente debe ser altamente conductor, tener buenas propiedades mecánicas ya que es, en gran medida, la estructura soporte de la celda de combustible; pues tanto las membranas como los difusores de gases, son materiales flexibles y no pueden soportar peso ni esfuerzos de un arreglo de varias monoceldas. Además, este componente debe ser fácilmente maquinable para su manufactura y maquinado de campos de flujo de gases, o bien, tener propiedades adecuadas para su vaciado por moldeo. Aspectos relevantes para la producción en masa y comercialización de celdas tipo PEM.

Cuadro 2. Comparación de algunas propiedades de placas colectoras de corriente.

<i>Propiedad</i>	<i>PEMTEX %</i>	<i>BMC®</i>	<i>IIE</i>	<i>EBONEX</i>
Conductividad(S/cm)	85-96	45	0.07	1-5
Transición vítrea Tg (°C)	175-185	180	177-180	-
Esfuerzo a la flexión (psi)	3500-6500	7300	> 7300	

### II.3.4 Electrocatalizador

En la parte central de la celda de combustible PEM se encuentra una capa de electrocatalizador adyacente a cada lado de la superficie de la membrana. Normalmente es platino (Pt), el cual es aplicado en forma de suspensión, que consiste del propio metal, carbón de alta superficie específica y una solución de una versión soluble de la membrana (solución alcohólica). Este tipo de configuración consiste básicamente de Pt soportado en una estructura conductora de carbón (negro de humo de alta superficie específica,  $220 \text{ cm}^2/\text{gr}$ ), por ejemplo Pt/C. La mezcla es preparada mediante métodos usados en química coloidal, usando Pt de alrededor de 2 nm de diámetro y partículas de carbón de 10 nm de diámetro. El Pt/C deberá estar íntimamente intermezclado con el ionómero ya curado, para proveer suficiente conductividad iónica (protónica) dentro de esta capa. Así, la capa del electrocatalizador puede ser descrita como un material compuesto Pt/C/ionómero, donde los tres componentes se encuentran uniformemente distribuidos dentro del volumen de dicha capa.

Cada vez se utiliza más carbón de alta superficie específica en lugar de negro de carbón, el cual era anteriormente utilizado para la fabricación de celdas PEM, el primero puede proporcionar un desempeño similar en la celda reduciendo la carga de Pt de 20 a 40 veces,  $4 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$  vs.  $0.1 \text{ mg Pt}/\text{cm}^2$  ó menor (Fuel Cell Handbook, 2000). Sin embargo, el platino es considerado como uno de los componentes caros de la celda, aunque avances en la ingeniería del diseño de los electrodos han permitido disminuir la carga del metal empleado, a valores de unas 40 veces, en comparación con los primeros diseños de electrodos que empleaban carbón. Con todo y esta baja en la carga de Pt, es deseable poder contar con alternativas de materiales menos costosos o más abundantes. Por ejemplo, una desventaja en el uso de Pt es su susceptibilidad a la presencia de CO, el cual es adsorbido en su superficie evitando que provea su acción catalizadora a los gases para la generación de electricidad. Es por ello que en celdas PEM, la calidad del hidrógeno alimentado debe mostrar bajos contenidos de CO, debajo de los 10

ppm. Es por esto que los desarrollos en electrocatalizadores se centran en la sustitución del Pt y en el mejor diseño de electrodos porosos de gas. En relación con lo primero, otros materiales electrocatalizadores de tamaño nanoparticulado, a partir de carbonilo o sales de metales de transición y calcogenuros, están siendo probados en México y se han obtenido muy buenos resultados que apuntan a la sustitución del Platino (Cano y col., 2000).

Por otra parte, la celda deberá tener empaques o sellos que confinen cada compartimiento de la misma, para lo que se usan materiales como teflón o incluso la periferia de la propia membrana es aprovechada para ello. La descripción anteriormente hecha sobre los componentes elementales de una celda de combustible PEM, destaca los diferentes materiales involucrados y sus características únicas, requeridos para obtener un generador de energía eléctrica de alto desempeño, alta eficiencia de conversión energética y una operación estable duradera. En lo que se refiere a la ingeniería de la fabricación de los electrodos, en el IIE se ha explorado el uso de técnicas de impedancia (figura 2) para la determinación de la contribución de la estructura porosa del electrodo al desempeño electroquímico y, por lo tanto, eficiencia del mismo (Ojeda y Cano, 2000). Así, aun cuando la tecnología de celdas de combustible ha demostrado un atractivo desempeño (95% de disponibilidad de las celdas comercialmente más desarrolladas) y éxito comercial con unidades operando más de 49,000 horas, factores como el impulso al desarrollo de infraestructura para el uso del combustible hidrógeno y el desarrollo propio de celdas de combustible y sus componentes (Innovation Forecast of Fuel Cells, 1998), brindan una mejor plataforma para hacer realidad el deseo de tener una tecnología eficiente y limpia al alcance de nuestra sociedad. Las expectativas de muy bajas emisiones y altas eficiencias han sido ya demostradas en plantas de potencia y en algunas aplicaciones de celdas de combustible. La flexibilidad del combustible primario también ha sido demostrada con el uso de hidrógeno, gas natural, propano, gas de rellenos sanitarios, digestores anaeróbicos entre otros, con lo que se expande grandemente las oportunidades de mercado.



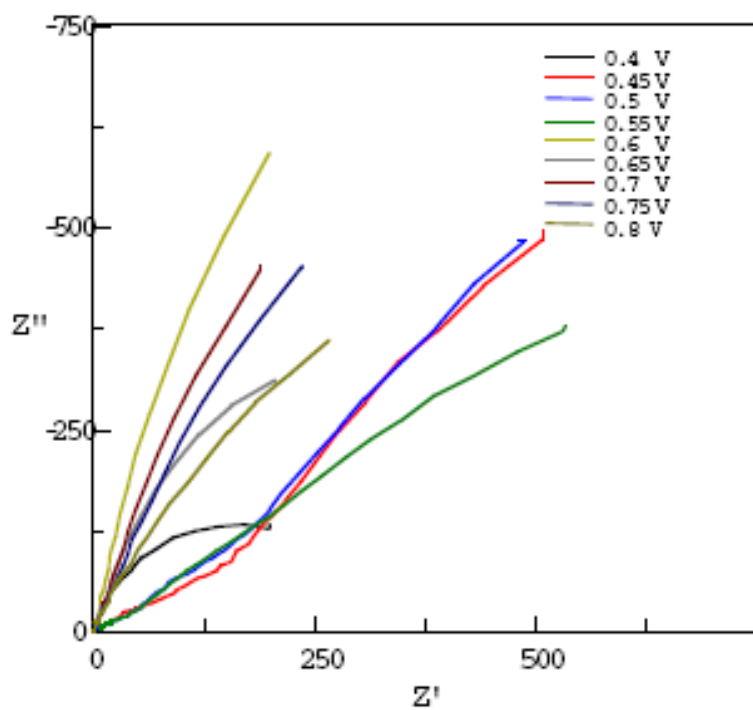


Figura 2. Espectros de impedancia electroquímica ayudan a estudiar diferencias estructurales de electrodos para celdas de combustible (Cano y col., 2000) .

## **II.4 Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC)**

Estas celdas utilizan ácido fosfórico líquido (concentrado al 100%) como electrolito operando a temperaturas de 150° C a 220° C y electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino.

La celda de combustible de ácido fosfórico es considerada como la primera generación de celdas de combustible modernas. Es uno de los tipos de celdas de combustible más desarrollados y el más usado en la actualidad (actualmente mas de 200 unidades en uso). Este tipo de celda se usa normalmente en la generación de energía estacionaria, pero también se ha usado en vehículos pesados, como los autobuses urbanos.

Las celdas PAFC son menos sensibles a la contaminación del CO que las celdas PEM. Presentan una eficiencia del 85% cuando se utilizan como generadores de energía eléctrica y calórica, pero son menos eficientes cuando generan sólo energía eléctrica (entre el 37 y el 42%). La diferencia en su eficiencia con las plantas energéticas de combustión (33 a 35%) es muy pequeña. Las celdas PAFC también producen menos energía que otras celdas a igualdad de peso y volumen. Por este motivo, estas celdas normalmente presentan gran tamaño y peso y son mas caras. Análogamente que las celdas PEM, estas celdas necesitan un catalizador de platino, lo que incrementa su costo. Una celda de combustible de ácido fosfórico cuesta normalmente entre 3,500 y 4,000 € por kilovatio (Fuel Cell Handbook, 2000).

## **II.5 Celda de combustible alcalina (AFC)**

Fueron una de las primeras celdas de combustible en ser desarrolladas, y el primer tipo usado de forma extensiva en el programa espacial de Estados Unidos para producir 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 usar una gran variedad de metales no preciosos como

catalizadores en el ánodo y el cátodo. Las celdas AFC de altas temperaturas pueden funcionar a temperaturas entre 100° C y 250° C. No obstante, diseños más modernos de estas celdas funcionan a temperaturas más bajas, entre 23° C y 70° C aproximadamente. En la figura 3 se representa un diagrama esquemático que muestra la configuración de funcionamiento de la celda de combustible alcalina.

Las celdas AFC son de alto rendimiento debido a la velocidad a la que tienen lugar las reacciones que se producen en ellas. También son muy eficientes, alcanzando un 60% de rendimiento en aplicaciones espaciales.

Su desventaja reside en su sensibilidad a la contaminación por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). De hecho, incluso una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> en el aire puede afectar el funcionamiento de la celda, haciendo necesario purificar tanto el hidrógeno como el oxígeno utilizados. Este proceso de purificación incrementa el costo de la celda, y además duran menos debido a la susceptibilidad que presentan a este tipo de contaminación.

En ambientes como el espacio o el fondo del mar, esta desventaja no tiene lugar. Sin embargo, para competir en mercados más generales, estas celdas de combustible tendrán que hacerse más rentables. Las celdas AFC han demostrado ser suficientemente estables durante más de 8.000 horas de funcionamiento. Para ser viables desde el punto de vista económico en aplicaciones útiles a gran escala, tienen que superar las 40.000 horas. Posiblemente, éste es el obstáculo más significativo para la comercialización de esta tecnología.

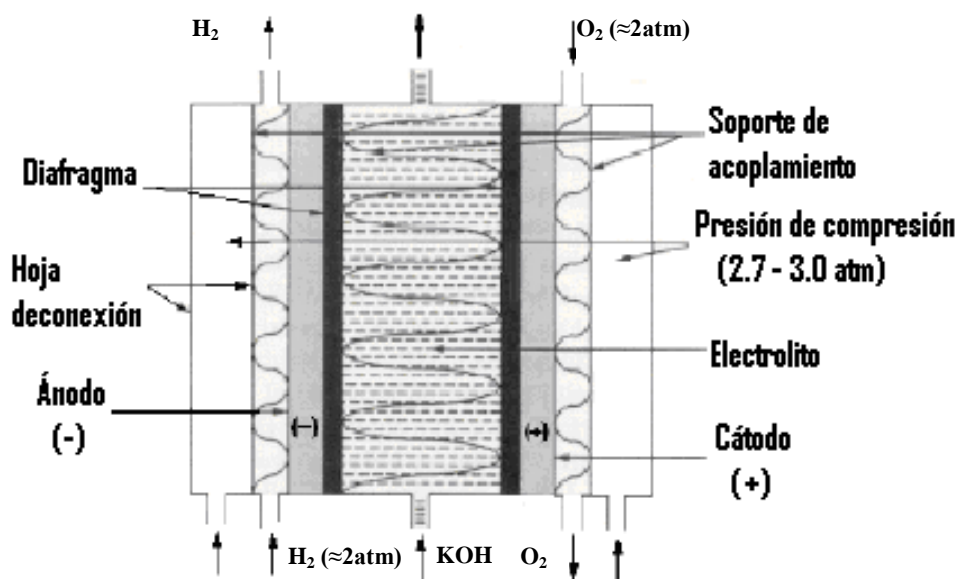


Figura 3. Diagrama esquemático que muestra la configuración de funcionamiento de la celda de combustible alcalina (Fuel Cell Handbook, 2000).

## **II.6 Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)**

Estas celdas se están desarrollando en la actualidad para plantas de energía de carbón en la producción de electricidad. Las celdas MCFC son celdas de combustible de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonato fundidas dispersas en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de óxido de litio-aluminio. Dado que operan a temperaturas extremadamente altas de entre 600 y 650° C, se pueden utilizar en el ánodo y el cátodo, metales que no sean nobles como catalizadores, lo que reduce los costos.

Las celdas MCFC son más eficientes y cuestan menos que las celdas de ácido fosfórico. Estas celdas pueden tener un rendimiento de aproximadamente el 60%, considerablemente más alto que las plantas de celdas de ácido fosfórico que sólo obtienen entre un 37 y un 42% de rendimiento. Cuando el calor que se desprende es captado y utilizado, el rendimiento total del combustible puede ser de hasta un 85%.

Al contrario que las celdas alcalinas, de ácido fosfórico y de membrana de electrolito polímero, las celdas MCFC no necesitan un reformador externo para convertir en hidrógeno combustibles de energía más densa. Debido a las altas temperaturas a las que operan, estos combustibles se convierten en hidrógeno dentro de la propia celda de combustible mediante un proceso que se denomina conversión interna, lo que también reduce costos.

Las celdas de carbonato fundido no son propensas a la contaminación por monóxido o dióxido de carbono (pueden incluso usar óxidos de carbono como combustible), permitiendo que se puedan usar en ellas como combustible gases fabricados del carbón. Aunque son más resistentes a las impurezas que otros tipos de celdas, los científicos están buscando formas de hacer la celda MCFC suficientemente resistente a las impurezas procedentes del carbón, como pueden ser el sulfuro y las partículas.

La desventaja más importante de la tecnología existente de MCFC es la duración. Las altas temperaturas a las que operan estas celdas y el electrolito corrosivo que se utiliza en ellas, hacen que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la celda. Los científicos están buscando materiales resistentes a la corrosión para fabricar los componentes, así como diseños que aumenten la duración de la celda sin hacer que disminuya su rendimiento.

## **II.7 Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC)**

Las celdas de combustible de óxido sólido usan como electrolito un componente de cerámica duro y no poroso. Al ser el electrolito sólido, las celdas no se tienen que construir con una configuración laminar, como ocurre con las otras celdas. Se espera que las celdas SOFC tengan un rendimiento en la conversión de combustible en electricidad de entre el 50-60%. En aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor que desprende el sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar hasta el 80-85%.

Las celdas de óxido sólido operan a temperaturas muy elevadas (alrededor de los 1000° C). Las elevadas temperaturas hacen que no sea necesario utilizar metales nobles como catalizadores, reduciendo el costo. También permite a la celda SOFC convertir los combustibles internamente, lo que supone la posibilidad de usar diferentes combustibles y reduce el costo asociado que supone añadir un convertidor al sistema.

Estas celdas también son las más resistentes al sulfuro. Además, no se contaminan con monóxido de carbono (CO), que puede incluso ser utilizado como combustible. Esto permite el uso en estas celdas de gases procedentes del carbón.

Las elevadas temperaturas tienen desventajas: su arranque es lento y necesitan abundante protección para evitar que el calor se escape y para proteger al personal que trabaja con ellas, lo que puede ser aceptable para algún tipo de

aplicaciones, pero no para el transporte y para algunos aparatos portátiles. Las altas temperaturas afectan también a la duración de los materiales que se utilizan. El desarrollo de materiales a bajo precio y de larga duración a las temperaturas a las que funciona la celda, es la clave del reto tecnológico al que se somete esta tecnología.

Los científicos están estudiando en la actualidad el potencial para desarrollar celdas SOFC que funcionen a 800° C o menos, que tengan menos problemas de duración y que cuesten menos. Buscando la manera de construir células de combustible SOFC que operen a la mitad de la temperatura de los diseños convencionales, 500° C en lugar de los abrasadores 1000° C, los investigadores del Centro de Superconductividad y Materiales Avanzados (TcSAM) de Texas, Universidad de Houston, esperan desarrollar este tipo de células de combustible, a la vez más baratas de fabricar y más fáciles de usar (Patrick L., 2003).

## **II.8 Celdas de combustible reversibles (regenerativas)**

Las celdas de combustible reversibles producen electricidad a partir del hidrógeno y el oxígeno y generan calor y agua como bioproductos, al igual que otras celdas de combustible. No obstante, las celdas de combustible regenerativas pueden usar también electricidad procedente de la energía solar o de otra fuente para dividir el exceso de agua en combustible de oxígeno e hidrógeno (este proceso se llama electrólisis). Este es un tipo de celda relativamente nuevo que está siendo desarrollado por la NASA y otros grupos de investigación (Oficina de Aseguramiento de Misión y Seguridad de la NASA, 1997).

## **II.9 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)**

Entre las celdas que operan con combustibles gaseosos, están las de hidrógeno/oxígeno, que son las más estudiadas y tienen la ventaja de una reacción de oxidación del hidrógeno con una cinética convencional rápida en un

medio ácido usando platino como catalizador (Bruce, 1999). También es posible suministrarlo directamente a su sistema, o ser generado en su interior convirtiendo combustibles ricos en hidrógeno (como por ejemplo el metanol, etanol y los combustibles de hidrocarburos). Sin embargo, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC), funcionan con metanol puro mezclado con vapor de agua y suministrarlo directamente en el lado del ánodo.

Las celdas de combustible de metanol directo, no tienen muchos de los problemas de almacenamiento que tienen otras celdas, ya que el metanol tiene mayor densidad energética que el hidrógeno (aunque menos que la gasolina). El metanol, al ser líquido como la gasolina, es también más fácil de transportar y suministrar al público usando la infraestructura ya existente.

La tecnología de la celda de combustible de metanol directo es relativamente nueva si se compara con la de otras celdas de combustible que funcionan con hidrógeno, y su investigación y desarrollo va 3 ó 4 años por detrás de las otras celdas de combustible.

En la figura 4 se muestra el esquema para el ensamble de una celda de combustible de metanol directo sin sistema de enfriamiento (a) y con sistema de enfriamiento por agua (b). Del fondo hacia el frente se presenta la tapa del depósito para el metanol, el depósito, el ánodo colector de corriente, la membrana de intercambio protónico con los catalizadores en cada lado y que será emparedada entre 2 colectores de corriente eléctrica, el cátodo colector de corriente, los barrenos para unir el emparedado y para la entrada de combustible hacia el pequeño depósito y la tapa del lado del cátodo con una ventana abierta para la entrada del aire. Se agrega (en b) un tanque de agua para controlar la temperatura al interior y una pieza de acero inoxidable para separarlo del depósito de metanol.



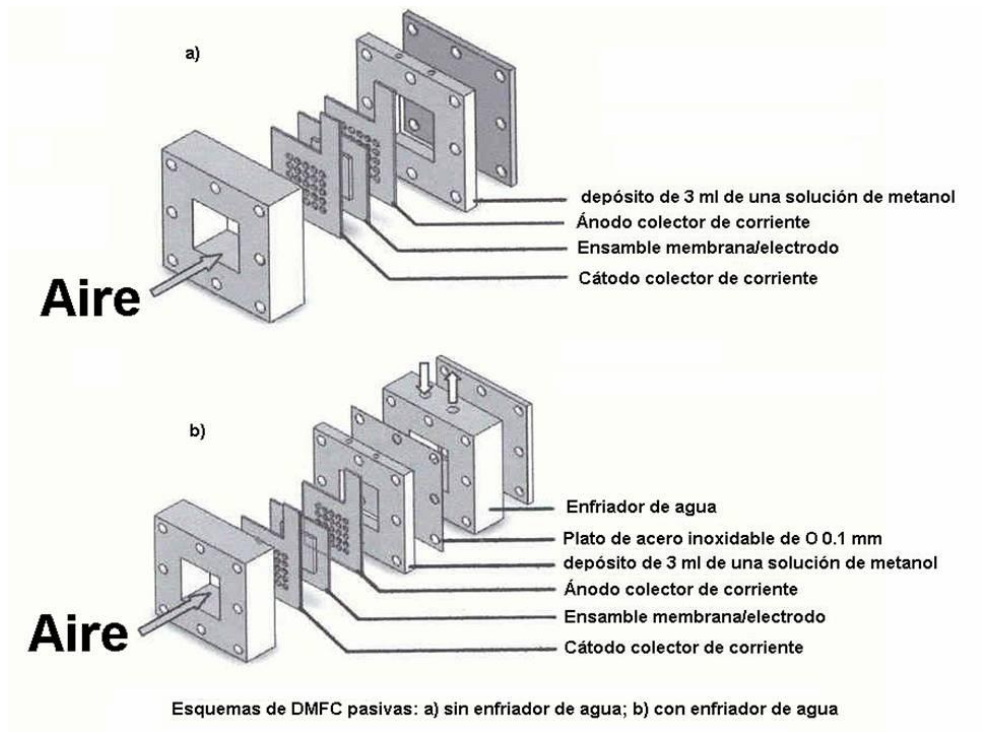


Figura 4. Esquema de una celda de combustible de metanol directo, presentado por Liu y col., 2005.

## II.9.1 Problemas de la DMFC

Efecto de cruzamiento de metanol o crossover

El efecto crossover en una celda de metanol se refiere a la pérdida de combustible del ánodo (oxidación de metanol) al lado del cátodo (reducción de O<sub>2</sub>), impactando en la DMFC en la reducción de la eficiencia del combustible y reducción en el voltaje en el cátodo, produciendo caída de potencia en la celda de combustible. En la figura 5, se representa este efecto para una membrana polimérica de Nafion™.

Altos potenciales inhiben el desempeño de DMFC.

Se necesita aplicar un potencial muy alto para efectuar la reacción de oxidación de metanol. Esto se puede explicar en términos de la teoría del complejo activado. La ecuación de equilibrio para una reacción viene dada por:

Las soluciones planteadas a estos problemas son:

1. Diseñar membranas impermeables a metanol.
2. Utilizar catalizadores insensibles a la contaminación por metanol.
3. Sintetizar catalizadores que puedan realizar de manera eficiente la reacción de oxidación de metanol.

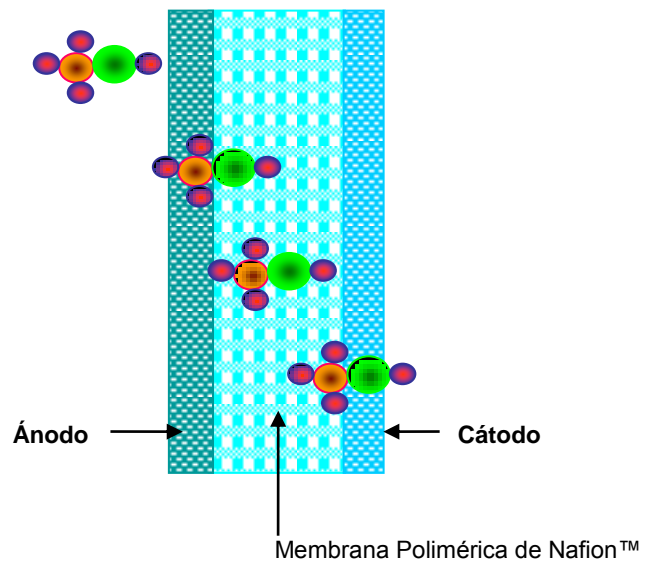


Figura 5. Efecto crossover en una PEM de Nafion™, las moléculas de metanol pasan desde el ánodo hacia el cátodo a través de la membrana.

## II.10 Membrana típica de Nafion™

La funcionalidad de la celda de combustible depende únicamente de las propiedades de la membrana, la cual permite el transporte de protones y agua pero sigue siendo impermeable al flujo de gases como el hidrogeno y el oxigeno. Uno de los tipos de membrana ampliamente usados es el Nafion™, membrana polimérica producida por Dupont. La composición química del Nafion™ es mostrada en la figura 6a, consiste en cadenas de átomos de carbono, flúor, oxígeno y cúmulos iónicos formados por grupos de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ).

La selectividad del ión de una PEM es el resultado de su estructura única, principalmente por la presencia de los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  por lado. Cuando la membrana es hidratada completamente, la negatividad de carga de los grupos  $\text{SO}_3^-$  sirven como puntos de carga fijos que atraen iones positivos de hidrogeno (figura 6b). Se cree que los protones saltan de un lado a otro mientras se mueven a través de la membrana porosa. La membrana de electrolito polimérico es un sólido, polímero orgánico usualmente es un ácido poli[perfluorosulfónico] (Verbrugge and Hill, 1990).

En Resumen, una membrana típica de Nafion™ presenta tres regiones características:

1. Teflón, esqueleto fluorocarbonado, cientos de unidades  $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$  repetidas de a todo lo largo.
2. Cadenas laterales,  $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ , las cuales conectan el esqueleto molecular a la tercera región.
3. Cúmulos iónicos los cuales consisten de ácido sulfónico,  $\text{SO}_3\text{H}^+$ .

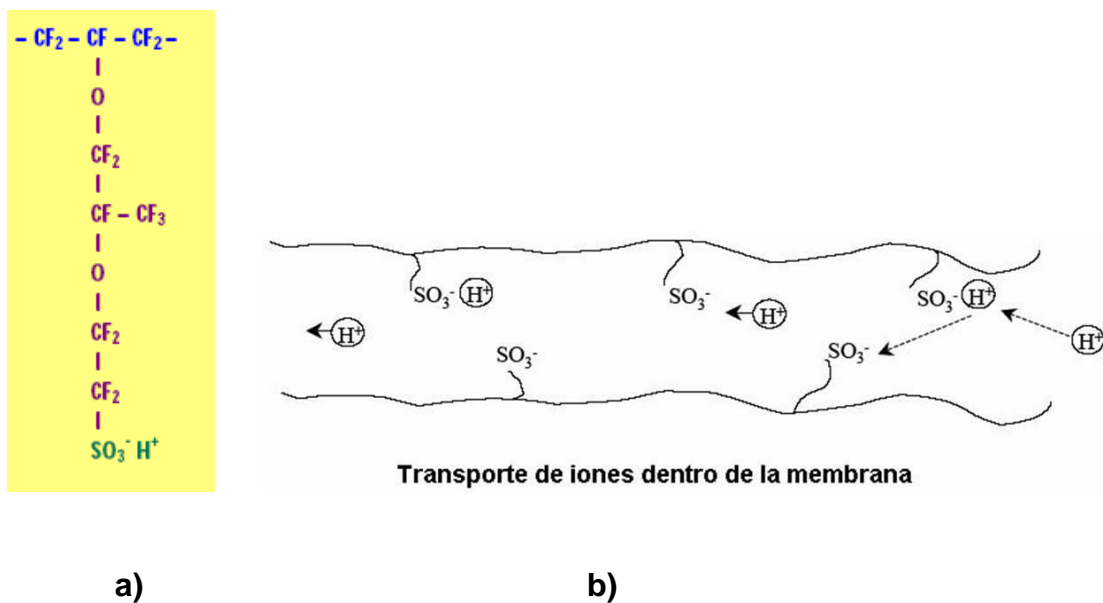


Figura 6. Composición química de la membrana de Nafion™ de Dupont a) Cadenas laterales formando la estructura química de la membrana PEM. b) Flujo interno de iones H<sup>+</sup> en PEM hidratada (Fuel Cell Green Power, 2000).

## II.11 Desempeño real de la celda de combustible

Grandes y complejos modelos computacionales son usados para caracterizar la operación real de celdas de combustible basados en pequeños detalles en el diseño de sus componentes (dimensiones físicas, materiales, etc.) y sus consideraciones físicas (fenómenos de transporte, electroquímica, etc.). Estos componentes, en ocasiones patentados, son requeridos para el diseño y desarrollo de celdas de combustibles, lo cual sería incomodo y perdida de tiempo para usarse en modelos para el análisis de sistemas, por lo que se usan aproximaciones sencillas para su estudio. El desarrollo de correlación basada en el modelado termodinámico es usado para representar el funcionamiento de la celda bajo varias condiciones de operación, tales como presión, temperatura y componentes del gas. Las ecuaciones descritas con el modelado, limitan el número de pruebas requeridas para definir las constantes de diseño. Pueden ser aplicados ajustes para un funcionamiento a condiciones de operación conocidas para llevar a cabo las condiciones de operación deseadas.

Se obtiene trabajo útil (energía eléctrica) de una celda solo cuando una corriente considerable es conducida; debido a las pérdidas irreversibles el potencial decrece hasta llegar al equilibrio como se muestra en la figura 7. En la práctica, muchas son las causas que contribuyen a ello. Estas pérdidas son llamadas de polarización y sobrevoltaje, originadas por tres fuentes: polarización por activación ( $\eta_{act}$ ), polarización ohmica ( $\eta_{ohm}$ ) y polarización por concentración ( $\eta_{conc}$ ). Todas ellas repercuten en el voltaje de celda, haciéndolo menor que el potencial ideal,  $E^0$  ( $V = E^0 - \text{Pérdidas}$ ).

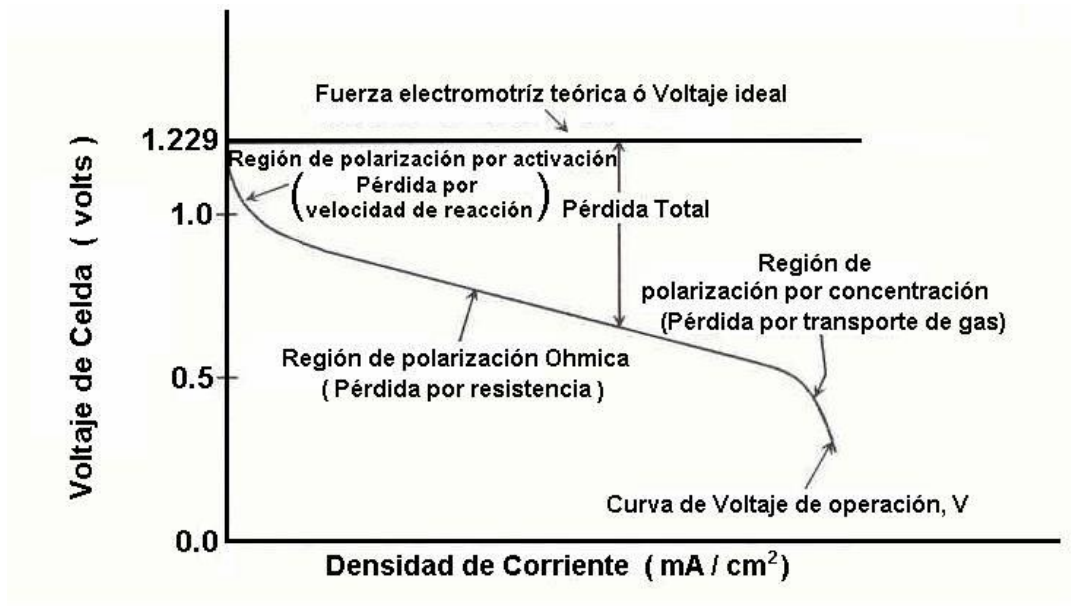


Figura 7. Características de Voltaje/corriente en una celda de combustible ideal y real (Fuel Cell Handbook, 2000).

La pérdida de polarización por activación predomina a bajas densidades de corriente. En este punto, las barreras electrónicas tienen que ser superadas por la corriente y el flujo de iones. Muestran algún incremento en cuanto la corriente lo hace. Las pérdidas por polarización ohmica varían directamente con la corriente, incrementándose sobre el rango total de corriente ya que la resistencia de celda permanece prácticamente constante. Las pérdidas por transporte de gas ocurren sobre rango total de densidad de corriente, pero llegan a ser prominentes en la limitación de altas corrientes donde esto pueden llegar a ser difícil para proveer suficiente flujo de reactivo para la reacción en la celda (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.1 Polarización por activación

La polarización por activación esta presente cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por electrodos de cinética lenta. En otras palabras, la polarización por activación esta directamente relacionada con la velocidad de reacciones electroquímicas. Existe una gran similitud entre las reacciones químicas y electroquímicas, las dos comprenden una barrera de activación que debe ser superada por las especies reactantes. En el caso de una reacción electroquímica con  $\eta_{act} \geq 50-100$  mV,  $\eta_{act}$  es descrita por la forma general de la ecuación de Tafel.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_o} \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia del electrón de la reacción en el electrodo designado e  $i_o$  es el cambio en la densidad de corriente (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.2 Polarización ohmica

Las pérdidas ohmicas ocurren a causa de la resistencia al flujo de los iones en el electrolito y al flujo de electrones en el material de los electrodos. Las pérdidas ohmicas dominantes por el electrolito, son reducidas al disminuir la



separación de electrodos y aumentando la conductividad iónica del electrolito. Debido a que el electrolito y los electrodos de la celda de combustible obedecen a la ley de Ohm, las pérdidas ohmicas pueden ser expresadas por la ecuación:

$$\eta_{act} = iR \quad (2)$$

Donde  $i$  es el flujo de corriente a través de la celda y  $R$  la resistencia total, la cual incluye resistencia electrónica, iónica y por conexión (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.3 Polarización por concentración

Cuando un reactante es consumido en el electrodo por una reacción electroquímica, hay pérdidas de potencial debido incapacidad de los materiales presentes para mantener la concentración inicial del volumen del fluido. Esto es, se forma un gradiente de concentración. Muchos son los procesos que pueden contribuir, entre ellos la lenta difusión de la fase gas en los electrodos porosos, solución/disolución de reactantes/productos dentro y fuera del electrolito o la difusión de reactantes/productos a través del electrolito desde y hacia el lugar de la reacción electroquímica. En la práctica, la densidad de corriente en el transporte lento de reactantes/productos desde y hacia el lugar de la reacción, es el mayor contribuidor de este tipo de pérdidas (Fuel Cell Handbook, 2000).

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (3)$$

Donde  $i_L$  es la corriente limite.

### II.11.4 Suma de polarizaciones en los electrodos

La polarización por activación y concentración pueden existir en ambos electrodos de las celdas de combustible (positivo y negativo). Por lo que la polarización total en estos electrodos es la suma de  $\eta_{act}$  y  $\eta_{conc}$ , siendo:

En el ánodo:

$$\eta_{\text{ánodo}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}} \quad (4)$$

y en el cátodo:

$$\eta_{\text{cátodo}} = \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}} \quad (5)$$

El efecto de polarización provoca el cambio de potencial en el electrodo ( $E_{\text{electrodo}}$ ) a un nuevo valor ( $V_{\text{electrodo}}$ ):

$$V_{\text{electrodo}} = E_{\text{electrodo}} + |\eta_{\text{electrodo}}| \quad (6)$$

Para ánodo:

$$V_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{ánodo}}| \quad (7)$$

Para el cátodo:

$$V_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| \quad (8)$$

El resultado debido al flujo de corriente en la celda de combustible es el aumento de potencial en cátodo y la disminución en el ánodo, debido a ello se reduce el voltaje de celda (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.5 Suma de voltajes en la celda de combustible

El voltaje de la celda incluye la contribución del potencial en el ánodo y el cátodo y la polarización ohmica:

$$V_{\text{celda}} = V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ánodo}} - iR \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación 7 y 8 en (9) se obtiene:

$$V_{celda} = E_{cátodo} - |\eta_{cátodo}| - (E_{ánodo} + |\eta_{ánodo}|) - iR \quad (10)$$

Simplificado:

$$V_{celda} = \Delta E_e - |\eta_{cátodo}| - |\eta_{ánodo}| - iR \quad (11)$$

Donde  $\Delta E_e = E_{cátodo} - E_{ánodo}$

La ecuación (11), muestra que el flujo de corriente en la celda de combustible provoca una disminución de voltaje debido a las pérdidas en los electrodos y la polarización ohmica (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.6 Eficiencia de la celda de combustible

La eficiencia térmica de un dispositivo de conversión de energía esta definida como la cantidad de energía útil producida en relación al cambio de la energía química almacenada (comúnmente referida como energía térmica) que es liberada cuando un combustible reacciona con un oxidante.

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} \quad (12)$$

En el caso ideal de un convertidor electroquímico, tal como una celda de combustible, la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$  (ver anexos), de esta reacción esta disponible como energía eléctrica útil. La eficiencia ideal de una celda de combustible operando irreversiblemente es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (13)$$

La eficiencia más ampliamente usada para una celda de combustible esta basada en la energía libre estándar para la reacción  $H_2/O_2$  en una celda de hidrogeno,



En la cual la diferencia de energía queda definida por:

$$\Delta G = G_{\text{productos}}^o - G_{\text{reactivos}}^o \quad (14)$$

Considerando los reactivos y productos para una reacción hidrógeno/oxígeno en una celda de combustible,

$$\Delta G = G_{\text{H}_2\text{O}(\text{liq})}^o - G_{\text{H}_2}^o - \frac{1}{2}G_{\text{O}_2}^o \quad (15)$$

Donde el producto agua es en forma líquida. A condiciones normales de 25° C y una atmósfera de presión, la energía química ( $\Delta H = \Delta H_0$ ) en una reacción hidrógeno/oxígeno es de 285.8 kJ/mol y la energía libre disponible para trabajo útil es de 237.1 kJ/mol (ver apéndice A). Por lo que, con estos datos y empleando la ecuación (13) la eficiencia térmica ideal de una celda de combustible operando irreversiblemente es:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83$$

La eficiencia de una celda de combustible real puede ser expresada en términos de la relación entre el voltaje ideal y el de operación. El voltaje de una celda real es menor al ideal debido a las pérdidas asociadas con la polarización y el producto  $iR$ . Por lo tanto su eficiencia puede ser descrita en términos de su voltaje real,

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Energía útil}}{\left(\frac{\Delta G}{0.83}\right)} = \frac{V_{\text{actual}} \times i}{V_{\text{ideal}} \times \frac{i}{0.83}} = \frac{0.83 V_{\text{actual}}}{V_{\text{ideal}}} \quad (16)$$

Para una reacción de  $\text{H}_2/\text{O}_2$  en una celda de combustible operando a condiciones normales (1 atmósfera y 25° C), el potencial ideal estándar ( $E^0$ ) es de 1.229 V cuando el producto es agua en forma líquida y 1.18 V cuando es agua en forma de vapor. En la literatura química estos valores son conocidos como el

potencial de oxidación del H<sub>2</sub>. Por lo que la eficiencia térmica de una celda de combustible real operando a voltaje de celda queda determinada por:

$$\eta = \frac{0.83 V_{celda}}{V_{ideal}} = \frac{0.83 V_{celda}}{1.229} = 0.675 V_{celda} \quad (17)$$

Una celda de combustible puede ser operada a diferentes densidades de corriente, expresadas en mA/cm<sup>2</sup> o A/ft<sup>2</sup>. Su valor de voltaje de operación (V<sub>celda</sub>) es el que finalmente determina la eficiencia, disminuyendo cuando la densidad de corriente aumenta y viceversa (Fuel Cell Handbook, 2000).

### II.11.7 Energía libre de Gibbs y el desempeño ideal

El máximo trabajo eléctrico (W<sub>ele</sub>) obtenido en una celda de combustible operando a temperatura y presión constante esta dado por el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) de una reacción electroquímica,

$$W_{ele} = \Delta G = -nFE \quad (18)$$

Donde **n** es el número de electrones que participan en la reacción, **F** es la constante de Faraday (96 487 coulombs/g-mol electrón) y **E** es el potencial ideal de la celda. Si se considera que los reactantes y productos existen en estado estándar, entonces,

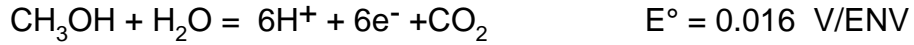
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (19)$$

Donde el superíndice (°) es utilizado para indicar condiciones normales o en estado estándar ( 25° C y 1 atm) (Fuel Cell Handbook, 2000).

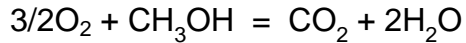
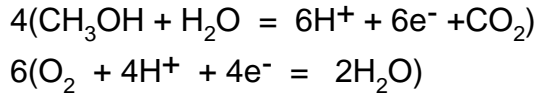
### II.12 Reacciones en la celda de combustible de metanol

En una reacción CH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub> de una celda de combustible operando a condiciones normales, teóricamente se tienen los siguientes potenciales (ver apéndice A):





Realizando el balance de las semireacciones:



Con estos potenciales generados por las reacciones de reducción y oxidación (Franklin, 1990) se obtiene la diferencia de potencial para la celda de metanol:

$$E^\circ = E_{\text{red}} - E_{\text{oxi}} = 1.229 \text{ V} - 0.016 \text{ V} = 1.213 \text{ V}$$

### II.12.1 Importancia del uso del metanol como combustible

Debido a la versatilidad de las celdas de combustible, también se pueden utilizar combustibles ricos en hidrógeno como son el metanol y el metano, inclusive otros hidrocarburos. El metanol es un combustible líquido, fácil de transportar, contener y además de ser barato. Tiene mayor contenido energético por unidad de volumen comparado con el hidrógeno (Metanol 16 MJ/l e Hidrógeno 9 MJ/l), en la figura 8 se presentan las graficas que muestran la energía disponible para estos combustibles.

Considerando lo anterior, al realizar la sumatoria del cambio de la Energía libre Estándar ( $\Delta G^\circ$ ) y del Potencial Estándar ( $E^\circ$ ) de la reacción Metanol/Oxígeno se tienen los siguiente resultados:

Reactivos y productos:



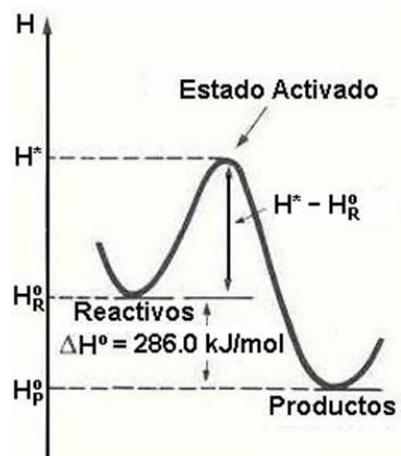
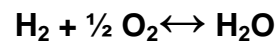
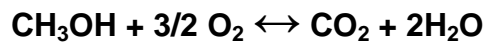


Figura 8. Energía disponible para celdas de metanol e hidrogeno.

Teniendo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como producto y CH<sub>3</sub>OH y O<sub>2</sub> como reactivos al sustituirlos en la ecuación (14) se tiene:

$$\Delta G_r^o = G_{CO_2(gas)}^o + 2G_{H_2O(liq)}^o - G_{CH_3OH(liq)}^o - \frac{3}{2}G_{O_2(gas)}^o \quad (20)$$

Sustituyendo los valores energéticos de productos y reactivos se tiene como resultado:

$$\Delta G^o = -394.36 - 2(237.178) + 166.4 + 0 = -702.316 \text{ kJ/mol}$$

Empleando la ecuación (19) y despejando para obtener el valor del potencial ideal se tiene,

$$\Delta G^o = -nFE^o \quad \therefore \quad E^o = -\frac{\Delta G^o}{nF}$$

Sustituyendo datos,

$$E^o = -\left( \frac{-702,316 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}}{6 \times \left( 96487 \frac{\text{Coulomb}}{\text{mol}} \right)} \right) = 1.213 \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}} = 1.213 \text{ Volt}$$

Siendo este valor estándar del potencial ideal para la celda de combustible de metanol directo.

En la figura 9 se muestra en la primer grafica las curvas de comportamiento ideal y teórico-real del potencial eléctrico de una celda de combustible conforme la densidad de corriente eléctrica es demandada, y en la segunda un grafico I-V-P de los resultados obtenidos por Liu y colaboradores (2005) en una DMFC, con variantes en la concentración de metanol utilizado. En ella se puede apreciar la similitud de la curva teórica y la real para las celdas de combustible.



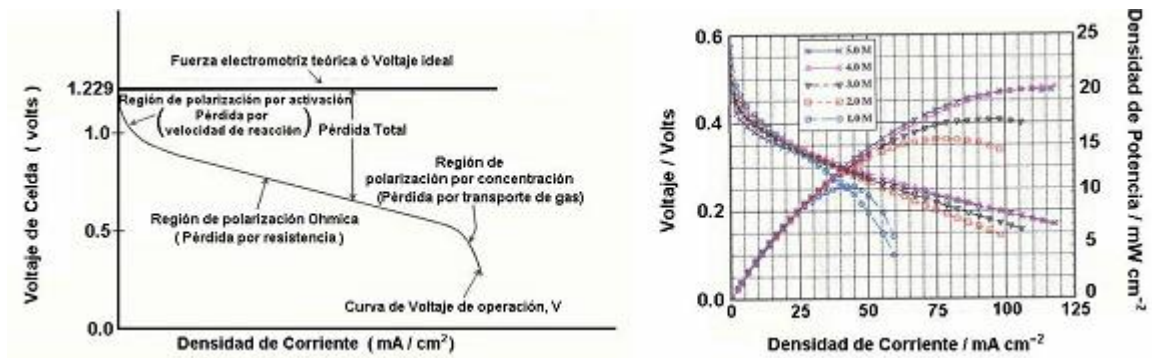


Figura 9. Características voltaje corriente de una celda de combustible ideal y teórico-real (derecha), y los resultados en una DMFC pasiva ante el efecto de la concentración de metanol en su desempeño (izquierda), presentado por Liu y col., 2005.

## II.12.2 Comparación de eficiencias teóricas entre la PEMFC y la DMFC

En condiciones estándar la energía química ( $\Delta H$ ) en la reacción Metanol/oxígeno es 726.6 kJ/mol y  $\Delta G$  es 702.5 kJ/mol, por lo que, de acuerdo a la ecuación (13) la eficiencia térmica ideal para una celda de metanol directo es:

$$\eta_{ideal} = \frac{702.5}{726.6} = 96.7\%$$

En igualdad de condiciones, como ya se había dicho anteriormente, la energía química ( $\Delta H$ ) en la reacción hidrógeno/oxígeno es 286.0 kJ/mol y  $\Delta G$  es 237.3 kJ/mol (Fuel Cell Handbook, 2000).

$$\eta_{ideal} = \frac{237.3}{286.0} = 83.0\%$$

Por lo que se tiene que:  $\eta_{ideal}^{DMFC} > \eta_{ideal}^{PEMFC}$

Aunque es difícil lograr alcanzar estos valores de eficiencia teóricos calculados en una celda real, es posible obtener resultados aceptables con un buen diseño; el calor producido al interior de la celda, propio de la reacción química, debe ser controlado y de ser posible reducirlo implementando un sistema de enfriamiento en la celda, ya que éste puede reducir el valor de eficiencia.

### **III. OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN**

#### **III.1 Objetivo General**

Diseñar y construir una celda de combustible de metanol directo de bajo impacto ambiental.

#### **III.2 Objetivos específicos:**

1. Diseñar y elaborar platos colectores difusores con diferentes geometrías para una celda de combustible de metanol directo (DMFC).
2. Elaborar un ensamble membrana electrodo como elemento central electrocatalítico para las reacciones de oxidación de metanol y reducción de oxígeno.
3. Ensamblar una celda de combustible de metanol directo a partir de los elementos mencionados en los objetivos específicos 1 y 2.
4. Diseñar y construir de un sistema electrónico que permita evaluar el desempeño eléctrico de la DMFC mediante curvas características I-V-P.
5. Adaptar del sistema electrónico con un software de adquisición de datos para garantizar un análisis de forma rápida y eficaz.

#### **III.3 Justificación**

La celda de combustible de metanol directo (DMFC) puede contribuir a satisfacer la demanda energética de la gran cantidad de aparatos electrónicos principalmente portátiles, tales como equipos de cómputo, audio-video, comunicaciones; incluso aparatos utilizados para control de salud. Así como también, a reducir el uso de pilas desechables y recargables que han venido contribuyendo de forma ascendente y sin control a la problemática ambiental.

La DMFC es una fuente de energía limpia y renovable de bajo impacto ambiental, por lo que supera en un amplio margen a las pilas y baterías convencionales en las cuales, las reacciones mediante las que se produce la

electricidad, involucra en su mayoría metales pesados como reactivos, los cuales son liberados al medio ambiente al término de la vida útil de estas, produciendo serios problemas de contaminación de agua, suelo y aire.

Con una celda de combustible de metanol directo, utilizando métodos electroquímicos de conversión directa de energía química a energía eléctrica con una alta eficiencia, es posible satisfacer las necesidades energéticas de aparatos y equipos electrónicos de baja potencia, con efectos secundarios de bajo impacto ambiental para promover y fomentar el uso racional de combustibles alternos.

Estas DMFC están orientadas a sustituir a las pilas tradicionales, en el marco de las energías renovables emergentes entre las cuales destaca la del hidrógeno.

## IV. METODOLOGÍA

La metodología seguida para el desarrollo del proyecto consistió primeramente en el estudio de la teoría e investigaciones realizadas en el campo de celdas de combustible, principalmente de metanol, lo cual fue descrito en el capítulo II; una vez con el conocimiento suficiente se procedió a elaborar la lista de equipo, material y reactivos requeridos, contactar proveedores, realizar cotizaciones y a la compra de los mismo; finalmente se describe el procedimiento a detalle del diseño y construcción de la celda de combustible de metanol directo para cubrir los objetivos planteados.

### IV.1 Requerimientos para la construcción de celda de combustible de metanol directo.

Equipo:

Balanza analítica

Parrilla eléctrica

Prensa de presión

Termómetro

Emisor ultrasónico

Torno convencional

Taladro chico

Arco con segueta

Multímetro

Computadora PC con software LabVIEW® y Multisim®

Tarjeta de adquisición de datos PSI 6036

Rack de conexiones CB-68LP

Material:

Frascos con atomizador

Espátulas

Vaso de precipitado

Pipeta  
Papel filtro  
Papel aluminio  
Hule cristal  
Placa de acero inoxidable 304  
Placa de Aluminio  
Lija del No. 400  
Nylamid  
Protoboard  
Transistor TIP31A  
Resistencia eléctrica de carbón 3.1 Ohm a 2 Watts.  
Resistencia eléctrica de cerámica de 0.47 Ohm a 2 Watts.  
Cable o alambre eléctrico calibre 20 AWG  
Pinzas de corte y punta  
Desarmador plano chico  
Brocas de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{8}$  y  $\frac{1}{16}$   
Llave allen  $\frac{3}{16}$  de pulgada  
Rondana plana de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro interior  
Tuerca hexagonal para tornillo de  $\frac{3}{16}$  de pulgada  
Tornillo allen de  $\frac{3}{16}$  X 1  $\frac{1}{4}$  de pulgada  
Manual ECG

Reactivos:

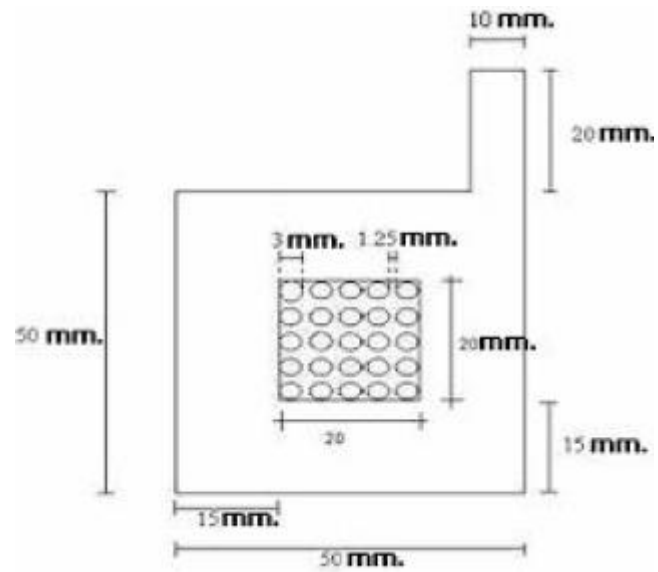
Platino Rutenio (Pt-Ru 1:1)  
Osmorutenio (Os-Ru (CO)<sub>n</sub>)  
Vulcan XC-72R (carbón nanoparticulado)  
Hoja de Nafion™  
Acido sulfúrico  
Peróxido de hidrogeno  
Alcohol isopropílico  
Agua desionizada

#### **IV.1 Diseño y elaboración de platos colectores difusores con diferentes geometrías para una celda de combustible de metanol directo.**

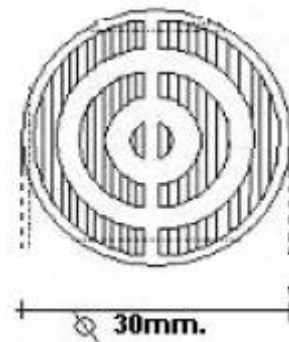
El proceso de construcción de la celda de combustible inició con el diseño y la fabricación de dos tipos de platos colectores, uno de acuerdo al reportado en la literatura por Liu y colaboradores (2005) y otro con base en un diseño propio, utilizando para ello un proceso de corte y maquinado convencional, en la figura 10a y 10b se presenta la geometría de los mismo.

Debido a los requerimientos y características de la celda de metanol, fue necesario el empleo de materiales específicos, ya que el combustible en la DMFC es metanol diluido en agua destilada, por lo que el material de construcción para los platos colectores debe ser resistente al efecto de la corrosión. Por tal motivo fueron seleccionados dos metales: acero inoxidable 304 y aluminio, debido a sus características mecánicas, para el maquinado, su durabilidad y ligereza; por otra parte, por sus propiedades químicas de resistencia a la corrosión y propiedades eléctricas, buena conductividad térmica y eléctrica. En su momento, los platos colectores formaran parte de los electrodos de la celda de combustible, recolectaran los electrones liberados por la reacción química de oxidación del metanol y los conducirán del ánodo al cátodo pasando previamente por un circuito eléctrico, por lo que es necesario que el material sea de buenas propiedades eléctricas para evitar que se produzcan caídas de potencial significativas.

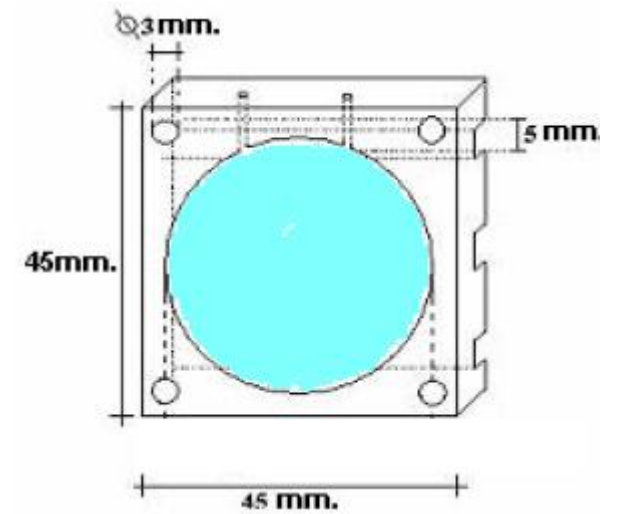
Por ser los platos colectores metálicos, fue necesario alojarlos en un material aislante, capaz de proteger la celda de impactos mecánicos y evitar fugas, tanto de corriente eléctrica como de combustible. Por tanto se utilizó material nylamid, el cual es un polímero resistente al impacto, fácil de maquinar, con buenas propiedades dieléctricas, resistente a la corrosión y muy ligero, figura 10c. Cada plato va acompañado de un empaque alojado en un canal cerca de la periferia, el cual contribuye al ajuste con la membrana y evita el escape del combustible hacia el exterior y hacia el lado del cátodo (Gutiérrez y col., 2005).



a)



b)



c)

Figura 10. Diseño de platos difusores cubierta. a) Acero inoxidable 304. b) Aluminio. c) Tapa de de nylamid.



Ya que el nylamid ha sido maquinado, se realizan 8 perforaciones con broca de  $\frac{1}{4}$  de pulgada para sujetar el empalme y 2 perforaciones de  $\frac{1}{8}$  de pulgada para la entrada de combustible hacia el plato colector que funcionará como ánodo, esto de acuerdo a diseño.

Por otra parte es necesario que el combustible suministrado al interior de la celda sea distribuido uniformemente, para lo cual se empleó un difusor, cuya función es distribuir el combustible de manera uniforme para que entre en contacto con el catalizador y lograr un mejor desempeño de la celda de combustible, ya que gran parte de la eficiencia depende del área de contacto donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del metanol. Para la elaboración del difusor se empleo tela de carbón teflonizada, cuya función es poner en contacto de manera uniforme y controlada al metanol con el catalizador del ánodo que es de Platino-Rutenio y evitar la saturación por carga excesiva de combustible.

Una vez que el combustible es introducido en el ánodo de la celda y distribuido uniformemente, la molécula de metanol es separada en sus elementos constitutivos (C, O, H) y posteriormente el hidrogeno es separado en protón y electrón, lo cual sucede por medio de una reacción electroquímica de oxidación al entrar en contacto con el catalizador de Platino-Rutenio. Por otra parte el protón y electrón se recombinan nuevamente, lo cual ocurre en el cátodo en una reacción electroquímica de reducción con el oxígeno atmosférico al entrar en contacto con el catalizador de Osmio-Rutenio.

## **IV.2 Elaboración del ensamble membrana electrodo**

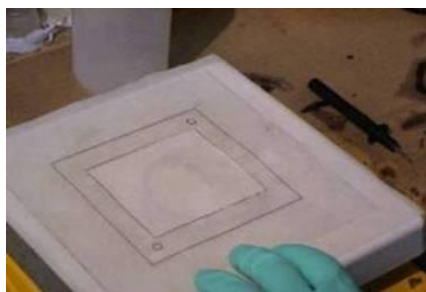
La conducción de protones desde el ánodo hacia el cátodo es a través del ensamble membrana electrodo, el cual consiste de una membrana intercambiadora de protones elaborada de un polímero perfluorosulfonocarbonado denominado Nafion™, fabricada por Dupont; la cual se colocó sobre plástico, material utilizado para soportar la membrana y a la vez sirve de aislante eléctrico entre los electrodos de la celda, que hace la función de marco de soporte con la

geometría requerida de acuerdo al diseño de la celda; en este caso fueron de geometría circular y rectangular.

El proceso de elaboración debe ser llevado a cabo con medidas de seguridad e higiene, tal como el uso de guantes de neopreno, lentes de seguridad antiempañantes, bata blanca, zapatos con suela antiderrapante y mascarilla; para evitar riesgos personales y contaminación del interior de la celda, principalmente de la membrana intercambiadora de protones. Con estos detalles aclarados proceder conforme a los siguientes pasos:

1. De la placa de Nafion™, se corta la membrana a la medida requerida para ser activada sometiéndola a un baño de agua desionizada con peróxido de hidrógeno al 10% para eliminar impurezas y posteriormente con ácido sulfúrico a 0.5 molar para activar los grupos sulfónicos. Cada baño debe ser realizado durante una hora a temperatura de punto de ebullición, al término cada baño se debe de dar otro más con agua desionizada bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura.
2. Se pesa 5.8 mg de los catalizadores Platino/Rutenio y Osmio/Rutenio.
3. En dos recipientes con sistema de atomizador, mezclar los catalizadores con 2 ml de alcohol isopropílico y 4 gotas de Nafion™.
4. Usar el emisor ultrasónico para homogenizar la mezcla, en un tiempo de 3 minutos.
5. Se corta el hule cristal de acuerdo a la medida de diseño tanto externa como interna y con una ventana interna de 3x3 cm, figura 11a.
6. Se cubre la parrilla con papel aluminio y se coloca la membrana con el papel filtro sobre el hule cristal.

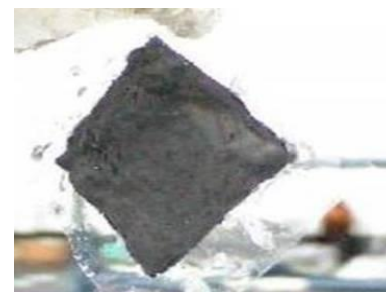
7. Con gran cuidado y utilizando el método de brushing, se depositan los catalizadores en la membrana, uno de cada lado, no se debe perder la identificación, figura 11b.
  
8. Después de aplicar los catalizadores en ambas caras de la membrana se deja reposar durante unos minutos, figura 11c.



a)



b)



c)

Figura 11. Proceso de construcción de la PEM para la celda de metanol. a) Trazo para el corte del hule cristal. b) Aplicación de catalizadores en la membrana de intercambio protónico. c) Aspecto de la membrana de intercambio protónico con catalizadores depositados.

#### **IV.4 Ensamble de la celda de combustible de metanol directo**

El ensamble para la construcción de la celda fue realizado como se muestra en la figura 12 y de acuerdo a los siguientes pasos y procedimientos:

1. Colocar sobre la membrana la tela de carbón que actúa como difusor en ambas caras de la membrana preparada, cada cara debe ser marcada como ánodo y cátodo previamente.
2. Se preparan los platos colectores (electrodos) y la membrana para hacer un emparedado y prensarlo en caliente a una presión de  $100 \text{ Kg/cm}^2$  y  $90^\circ\text{C}$  durante 20 minutos (Arico, 1994 y Payle, 1993).
3. Se prepara el nylamid para alojar a los platos colectores de acuerdo a la geometría prediseñada y el maquinado aplicado.
4. Se coloca el ensamble membrana electrodo entre los platos colectores cuidando que los orificios coincidan, y colocar los tornillos de sujeción apretando fuertemente.
5. Una vez atornillada se libera de la prensa y se verifica que el empalme sea perfecto.
6. Inyectar combustible en el ánodo y verificar que no haya escurrimientos del mismo.
7. Utilizando un multimetro como volmetro de corriente directa, conectarlo al ánodo (+) y al cátodo (-) para medir la señal de voltaje de la celda.

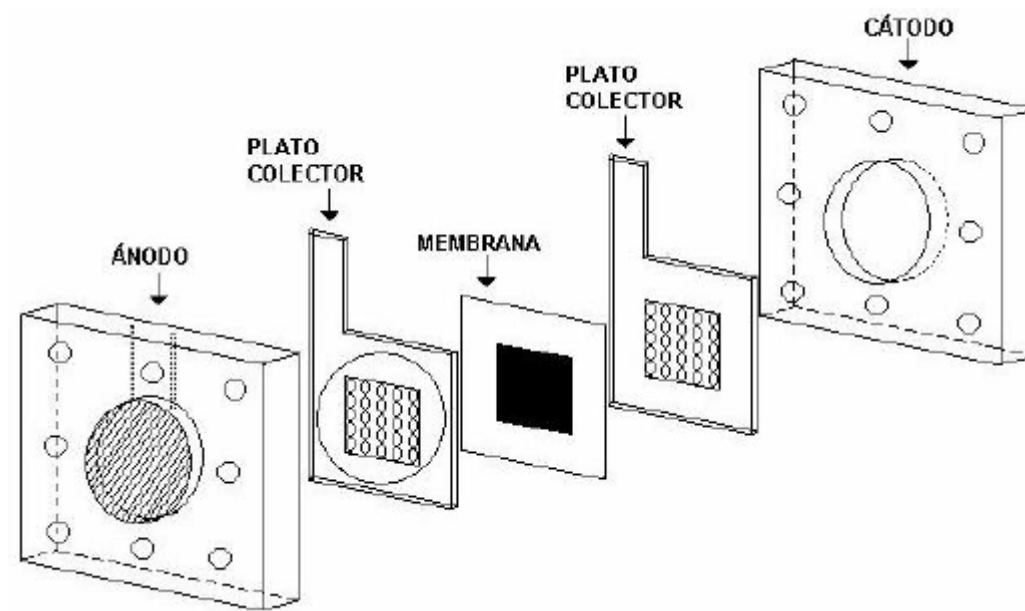


Figura 12. Elementos integrantes para el ensamble de la celda de combustible de metanol directo.

#### **IV.5 Diseño y construcción de un sistema electrónico que permita evaluar el desempeño eléctrico de la DMFC mediante curvas características I-V**

Para el diseño y construcción del sistema electrónico que sirvió para realizar las curvas de descarga de la celda de combustible, se tomó como referencia los prototipos propuestos para celdas solares por Hadi y colaboradores (2003) y Márquez y colaboradores (2004).

Con la ayuda del software Multisim® de Electronic Word Bench, se realizó el diagrama y la simulación del circuito electrónico encargado de hacer la función de impedancia variable para realizar la descarga de la celda y obtener los datos de voltaje de celda y caída de voltaje en la carga, figura 13a.

El sistema electrónico conectarla Con el uso de una tarjeta de adquisición de datos (para el proyecto fue la DAQ PSI 6036 de National Instrument) instalada en una PC y un rack de conexiones (CB-68LP) para conectar el circuito electrónico, el sistema electrónico quedo finalizado y preparado para mandar y recibir valores de voltaje hacia y desde el circuito. Para ello se deben conectar las terminales de la celda al circuito electrónico y este a su vez a una tarjeta de adquisición de datos, por medio del rack de conexiones, figura 13b.

Se utilizaron dos resistencias de descarga de bajo valor, 3.1 Ohm y 0.47 Ohm, conectadas, una a la vez, al colector de un transistor de unión bipolar TIP31, el cual se comporto como una impedancia variable de valor infinito (circuito abierto) hasta cero (corto circuito).

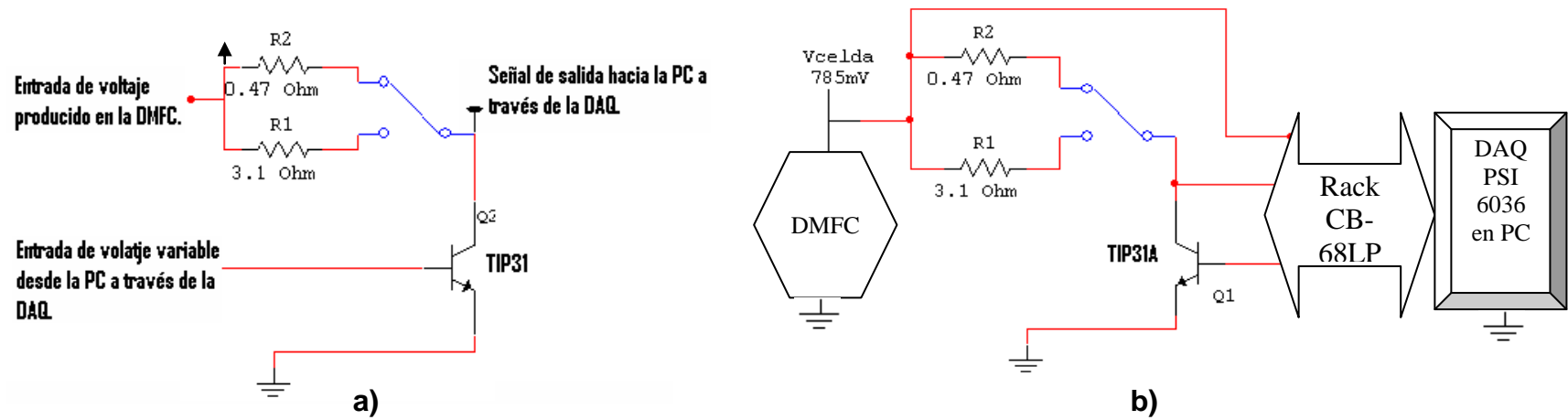


Figura 13. Etapa de diseño electrónico. a) Diagrama de circuito electrónico para obtener curvas de descarga de la DMFC. b) Conexión del sistema electrónico con la celda de combustible y la PC.



#### **IV.5 Adaptación del sistema electrónico con un software de adquisición de datos para garantizar un análisis de deforma rápida y eficaz.**

Una vez realizada la construcción de la celda de combustible de metanol directo y del sistema electrónico se procede a la conexión eléctrica de los mismo y se realizan pruebas preeliminares de forma manual para checar la conexión y el funcionamiento con la PC. Con resultados positivos de las pruebas es posible realizar las pruebas de descarga de la celda de combustible teniendo el control desde el equipo de computo a través de la DAQ y previa programación vía software y con ello obtener los datos necesarios para construir las curvas I-V-P de la celda de combustible.

El proceso de adaptación y lectura de datos consistió en realizar un programa en el software LabVIEW®, de National Instrument, para control de la DAQ y la comunicación con el circuito electrónico para obtener los datos de descarga de la DMFC, los cuales serán guardados de forma automática cada vez que se realice una prueba de descarga, figura 14.

Una vez obtenidos los datos, por medio de una hoja electrónica de calculo ( para el proyecto fue por medio de Excel), hacer la depuración y adecuación de los mismos y generar los gráficos de las curvas I-V-P.

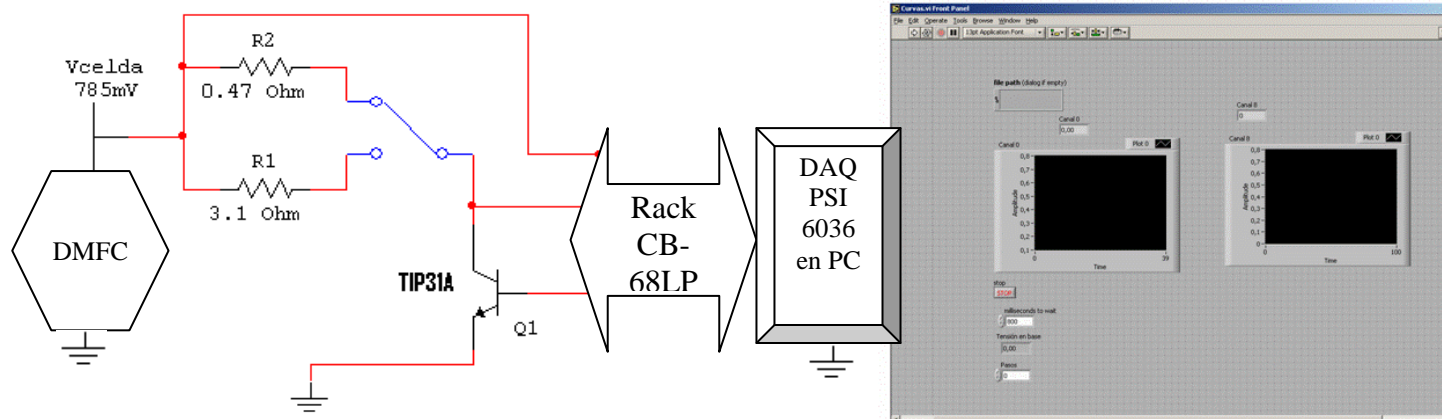


Figura 14. Etapa de conexión del sistema electrónico adaptado a la computadora para generar la curvas de descarga de la celda.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez llevado a cabo el procedimiento descrito en la metodología, fueron construidas las dos celdas de combustible de metanol directo. Ambas dieron en apariencia buenos resultados en cuanto a la diferencia de potencial en sus terminales, sin embargo, la de platos colectores con el diseño propuesto por Liu y colaboradores (2005) sobresalió en aproximadamente un 5%, mantuvo la demanda de energía por la carga, no presentó fugas de combustible ni cruzamiento del mismo hacia el lado del cátodo. Por tales motivos se decidió seleccionarla para cumplir con el resto de los objetivos del proyecto.

La celda de combustible de platos colectores de material aluminio y geometría circular presento problemas de caída de voltaje drástica después de algunos minutos de inyectado el combustible, por tal motivo no fue posible obtener curvas de descarga para esta celda. El motivo que originaba tal efecto fue el paso de combustible a través de la membrana, que a pesar de ser un problema normal en este tipo de celdas y que es conocido como efecto crossover, no afecta de forma inmediata su funcionamiento; en este caso la falla la origino una posible fractura de la membrana, la cual pudo haber ocurrido al momento del proceso del prensado en caliente o por defecto del mismo proceso de construcción.

### **V.1 Resultados del diseño y elaboración de platos colectores difusores con diferentes geometrías para una celda de combustible de metanol directo.**

Los platos colectores elaborados de material aluminio fueron de geometría circular con canales de 2 mm de radio para la distribución del combustible. El área efectiva aproximada para coleccionar los electrones fue de  $7\text{cm}^2$ . En cuanto a los elaborados de material de acero inoxidable 304 su geometría fue rectangular con 25 orificios de 3mm de diámetro y separados 2.5mm, para la

difusión del combustible en el lado del ánodo y la entrada del aire en el lado del cátodo.

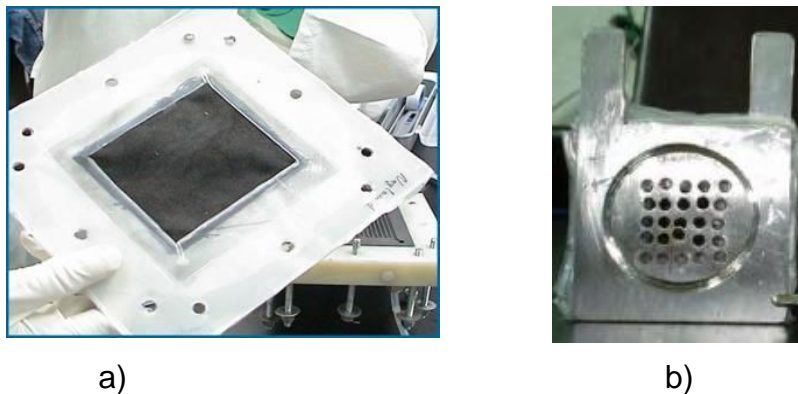
En la figura 15 se presenta la fotografía de los dos tipos de platos elaborados para la construcción de la celda de combustible de metanol directo.



Figura 15. Platos colectores de aluminio y acero inoxidable 304.

## V.2 Resultados de la elaboración del ensamble membrana electrodo

El ensamble membrana electrodo para la conducción de protones desde el ánodo hacia el cátodo fue realizado con la membrana intercambiadora de protones, polímero perfluorosulfonocarbonado denominado Nafion™, fabricada por Dupont; se realizaron de forma rectangular de medida 3X3 cm, como se muestra en la figura 16a, para después ser cortadas a la geometría requerida de acuerdo al diseño de la celda, en la figura 16b se presenta la membrana emparedada entre los platos colectores de acero inoxidable para conseguir el ensamble membrana electrodo requerido.



a) b)  
Figura 16. Etapa del ensamble membrana electrodo.

### V.3 Resultados del ensamble de la celda de combustible de metanol directo

Una vez que los elementos de la celda fueron terminados se procedió a la ensamblarlos para finalmente terminar la construcción de la celda de metanol directo. Cada elemento integrante es presentado en la figura 17a previo al ensamble final. Ya ensamblada la celda y tras asegurarse de no tener fugas de combustible se realizaron mediciones de potencial en sus terminales (ánodo y cátodo) para conocer el resultado de la conversión electroquímica, encontrando resultados preeliminares favorables al propósito, figura 17b.

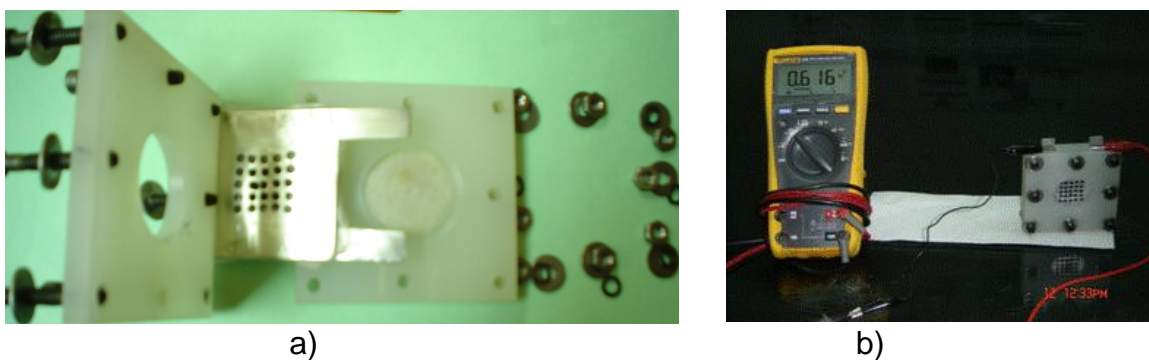


Figura 17. Ensamble de la celda de combustible de metanol directo. a) Elementos integrantes de la celda. b) Potencial eléctrico (en volt) como resultado preliminar del buen funcionamiento de la celda.

### V.4 Resultados del diseño y construcción de un sistema electrónico que permitió evaluar el desempeño eléctrico de la DMFC mediante curvas características I-V-P.

El circuito electrónico construido funcionó adecuadamente como carga eléctrica de potencia limitada e impedancia variable para la celda de combustible, siendo conectado con la computadora a través de la tarjeta de adquisición de datos para tener control de la impedancia variable y obtener la lectura de voltaje, medido tanto en terminales de la celda como en las de colector y emisor del transistor, siendo la última la caída de voltaje provocada por su impedancia variable; con la diferencia de las mediciones en estos dos puntos, se obtuvo la

caída de voltaje en la resistencia de carga, por medio de la ley de Ohm la corriente total de la celda de combustible por ley de Watt la potencia de la misma. En la figura 18 se presenta imagen de la integración del sistema electrónico.



Figura 18. Etapa de conexión del sistema electrónico.

#### **V.5 Resultados de la adaptación del sistema electrónico con un software de adquisición de datos para garantizar un análisis de deforma rápida y eficaz.**

Una vez que la celdas fueron construidas y probadas parcialmente, se procedió a la selección de una de ellas para conectarla al circuito electrónico y realizar las pruebas correspondientes para cumplir con los objetivos planteados. Por medio de la DAQ se envió una señal de voltaje variable para controlar la corriente de base del transistor del circuito electrónico y así tener el control proporcional de demanda de intensidad de corriente por las resistencias de carga hacia la DMFC, al mismo tiempo fueron recopilados los datos de la señal de respuesta y guardados en archivo electrónico. Para ello fue necesario realizar la programación, desde el software de LabVIEW®, de los eventos en requeridos para tener un buen manejo de datos desde y hacia la computadora. La figura 19 presenta imagen gráfica de la programación de los instrumentos para la entrada y salida de datos.

Las pruebas se realizaron por duplicado para 2 valores de carga y retardo de 7 y 15 segundos entre cada lectura, teniendo los resultados que se

presentan en los cuadros 3 y 4, en los cuales se puede observar que los datos obtenidos de las pruebas de descarga realizadas a la celda de combustible de metanol directo muestran un comportamiento anormal durante los primeros segundos. En el cuadro 3, esta anomalía sucede durante los primeros 21 segundos, mostrando un incremento en la diferencia de potencial en terminales de la celda de combustible. En el cuadro 4 y debido al mayor retardo de tiempo el incremento se presenta durante los primeros 45 segundos. Este fenómeno, de acuerdo a la experiencia de haber trabajado circuitos con elementos eléctrico-electrónicos, es atribuible a un efecto capacitivo, consecuencia del alto valor de impedancia que existe de colector a emisor en el transistor de unión bipolar utilizado como elemento para el control de potencia proporcional.

Considerando lo anterior y sabiendo que la intensidad de corriente en la carga es despreciable durante ese tiempo, se decidió eliminar los datos menores al valor máximo de voltaje obtenido en terminales de la celda y que corresponde a los valores sombreados en los cuadros 3 y 4, esto como parte de la depuración de resultados y para la elaboración de las gráficas para las curvas I-V-P.

Las gráficas obtenidas de los datos de los cuadros 3 y 4 se muestran en las figuras 20 y 21, en cada una se observa un efecto similar, la caída de voltaje en la celda de combustible ante la demanda de corriente por la carga fija de 3.1 Ohm y 0.47 Ohm cuando la impedancia variable cambia desde el infinito hasta un valor aproximado de 0.0 Ohm, siendo más pronunciada en la gráfica de la Figura 21 debido a la mayor carga instalada. Los valores para obtener las curvas de corriente y potencia se obtuvieron por medio del uso de la ley de Ohm ( $I = V/R$ ) y la ley de Watt ( $P = V \times I$ ) respectivamente, ambas leyes son ampliamente usadas en el estudio y análisis de circuitos eléctricos y electrónicos para determinar los parámetros del mismo; estas fórmulas fueron introducidas en la hoja de cálculo de Excel y con los datos técnicos de la carga obtenidos del fabricante y la caída de voltaje medida en terminales de la carga, fue posible como se obtuvo la intensidad de corriente demandada a la celda de combustible por la carga.

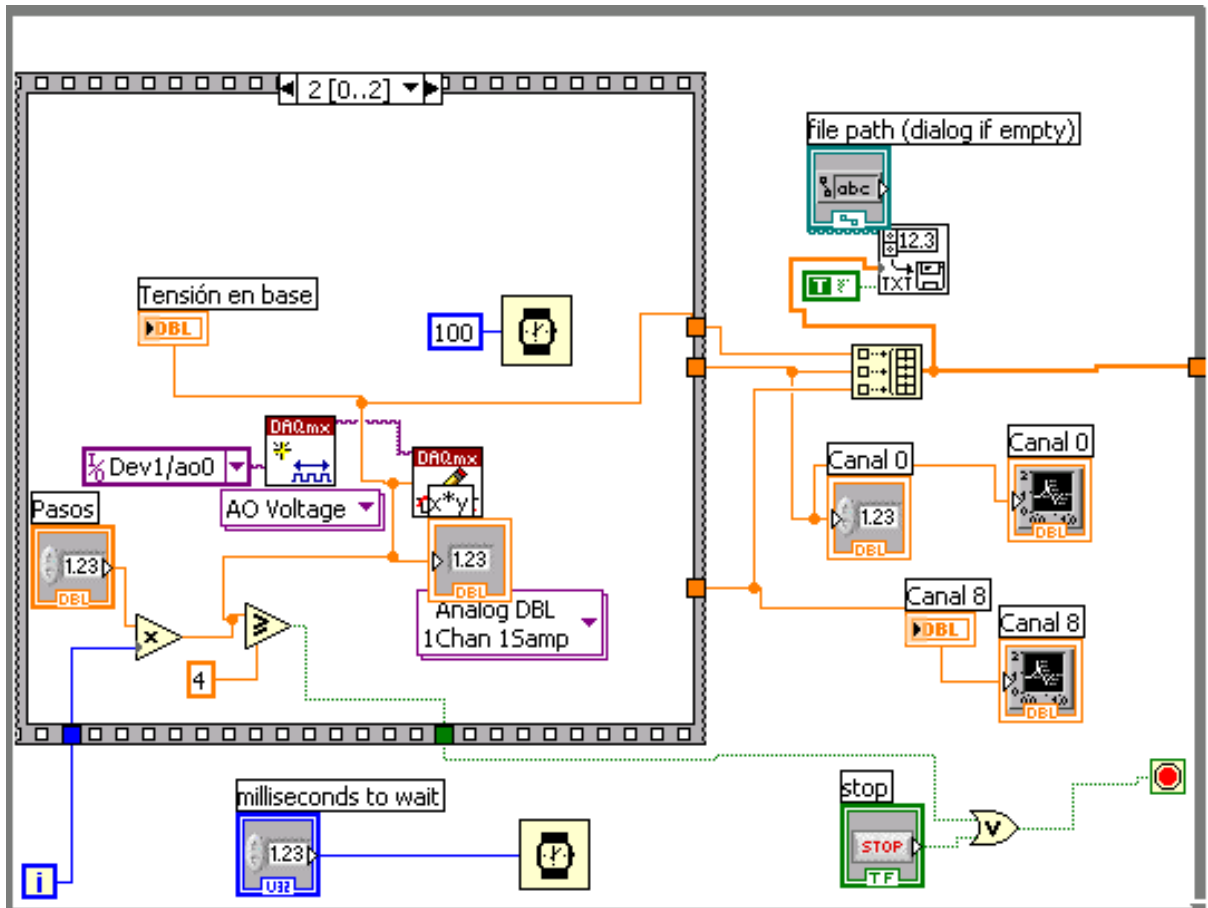


Figura 19. Etapa de conexión del sistema electrónico.



Cuadro 3. Datos del comportamiento de una DMFC con una carga fija de 3.1 Ohm y una impedancia variable desde el infinito hasta 0.0 Ohm.

Carga fija de 3.1 Ohm								
Tiempo (mS)	Prueba 1				Prueba 2			
	I <sub>celda</sub> (mA)	P <sub>celda</sub> (mW)	V <sub>celda</sub> (mV)	I <sub>celda</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>celda</sub> (mA)	P <sub>celda</sub> (mW)	V <sub>celda</sub> (mV)	I <sub>celda</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
0	0,00	0,00	760	0,00	0,32	0,24	751	0,05
7	0,32	0,25	772	0,05	0,65	0,49	766	0,09
14	0,32	0,25	777	0,05	0,32	0,25	772	0,05
21	0,65	0,50	780	0,09	0,32	0,25	777	0,05
28	0,65	0,50	781	0,09	0,32	0,25	779	0,05
35	1,29	1,01	779	0,18	1,29	1,00	778	0,18
42	10,65	7,90	742	1,52	10,97	8,12	740	1,57
49	40,65	26,66	656	5,81	40,97	26,63	650	5,85
56	80,65	45,48	564	11,52	81,29	45,12	555	11,61
63	108,39	54,30	501	15,48	107,10	52,58	491	15,30
70	116,13	55,86	481	16,59	113,87	53,52	470	16,27
77	119,35	56,10	470	17,05	116,77	53,72	460	16,68
84	120,97	56,13	464	17,28	117,74	53,22	452	16,82
91	121,94	55,97	459	17,42	118,71	53,06	447	16,96
98	122,90	56,04	456	17,56	119,35	52,87	443	17,05
105	123,55	55,97	453	17,65	119,68	52,66	440	17,10
112	123,87	55,87	451	17,70	119,68	52,30	437	17,10
119	124,19	55,89	450	17,74	120,00	52,20	435	17,14
126	124,84	56,05	449	17,83	120,32	52,10	433	17,19
133	124,84	55,80	447	17,83	120,32	51,86	431	17,19
140	125,16	55,95	447	17,88	120,97	52,14	431	17,28
147	125,81	56,11	446	17,97	120,97	52,02	430	17,28
154	125,81	55,98	445	17,97	120,65	51,64	428	17,24
161	126,13	56,13	445	18,02	120,97	51,65	427	17,28
168	126,13	56,00	444	18,02	120,97	51,65	427	17,28
175	126,45	56,14	444	18,06	120,97	51,53	426	17,28
182	126,45	56,02	443	18,06	120,97	51,41	425	17,28
189	126,77	56,16	443	18,11	121,29	51,55	425	17,33
196	126,45	55,89	442	18,06	121,29	51,43	424	17,33
203	126,77	56,03	442	18,11	121,61	51,56	424	17,37
210	126,77	55,91	441	18,11	121,61	51,44	423	17,37
217	126,77	55,78	440	18,11	121,29	51,18	422	17,33
224	126,77	55,78	440	18,11	121,29	51,18	422	17,33
231	127,10	55,92	440	18,16	121,61	51,32	422	17,37
238	126,77	55,65	439	18,11	121,61	51,20	421	17,37
245	126,45	55,26	437	18,06	121,29	50,94	420	17,33
252	126,45	55,26	437	18,06	121,61	51,08	420	17,37
259	126,45	55,26	437	18,06	121,61	51,08	420	17,37
266	126,77	55,40	437	18,11	121,61	51,08	420	17,37
273	126,45	55,13	436	18,06	121,61	51,08	420	17,37

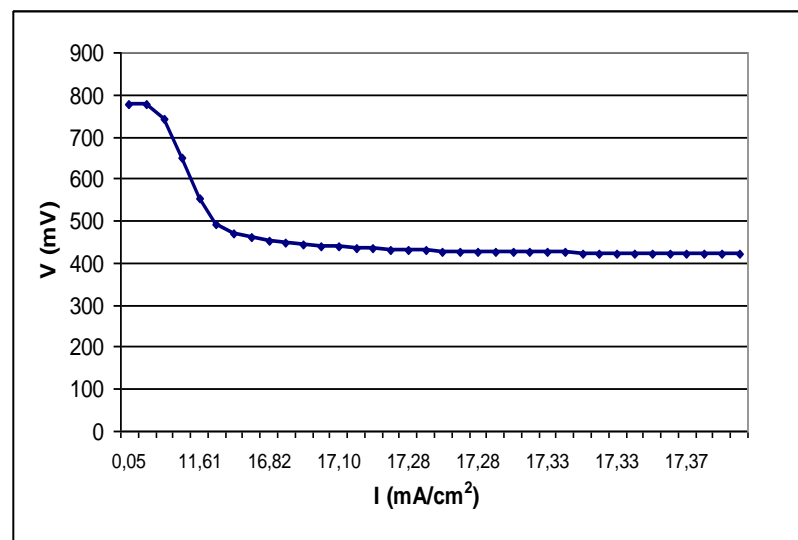
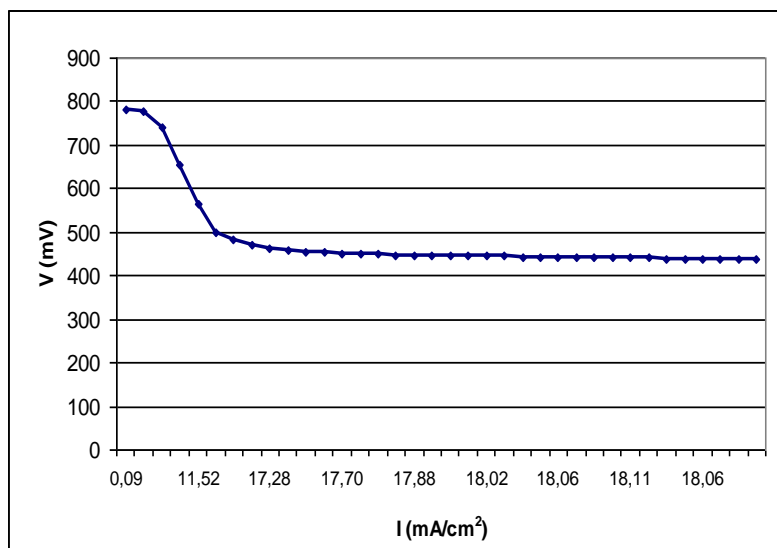


Figura 20. Curvas I-V durante un periodo de tiempo de 273 segundos, resultado de las pruebas de descarga por duplicado realizadas, a la celda de combustible de metanol directo con una carga fija de 3.1 Ohm.

Cuadro 4. Datos del comportamiento de una DMFC con carga fija de 0.47 Ohm y una impedancia variable desde el infinito hasta 0.0 Ohm.

Carga fija de 0,47 Ohm								
Tiempo (S)	Prueba 1				Prueba 2			
	I <sub>celda</sub> (mA)	P <sub>celda</sub> (mW)	V <sub>celda</sub> (mV)	I <sub>celda</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>celda</sub> (mA)	P <sub>celda</sub> (mW)	V <sub>celda</sub> (mV)	I <sub>celda</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )
0	-4,26	-3,04	714	-0,61	2,13	1,59	715	0,30
15	2,13	1,59	749	0,30	2,13	1,63	747	0,30
30	4,26	3,27	769	0,61	2,13	1,65	764	0,30
45	0,00	0,00	779	0,00	4,26	3,32	775	0,61
60	6,38	5,02	786	0,91	6,38	4,99	781	0,91
75	4,26	3,34	784	0,61	17,02	12,63	781	2,43
90	14,89	11,11	746	2,13	44,68	29,13	742	6,38
105	44,68	29,40	658	6,38	85,11	47,23	652	12,16
120	87,23	49,11	563	12,46	127,66	59,11	555	18,24
135	125,53	59,38	473	17,93	163,83	61,93	463	23,40
150	163,83	64,06	391	23,40	185,11	57,38	378	26,44
165	187,23	60,85	325	26,75	197,87	53,23	310	28,27
180	200,00	56,00	280	28,57	202,13	49,12	269	28,88
195	208,51	52,75	253	29,79	204,26	46,16	243	29,18
210	208,51	49,00	235	29,79	204,26	43,71	226	29,18
225	212,77	47,66	224	30,40	204,26	41,87	214	29,18
240	212,77	45,74	215	30,40	202,13	40,02	205	28,88
255	212,77	44,26	208	30,40	202,13	39,01	198	28,88
270	212,77	43,19	203	30,40	202,13	38,20	193	28,88
285	217,02	43,40	200	31,00	202,13	37,39	189	28,88
300	214,89	42,12	196	30,70	202,13	36,79	185	28,88
315	214,89	41,47	193	30,70	204,26	36,77	182	29,18
330	214,89	41,04	191	30,70	204,26	36,36	180	29,18
345	214,89	40,40	188	30,70	202,13	35,57	178	28,88
360	217,02	40,58	187	31,00	204,26	35,54	176	29,18
375	219,15	40,76	186	31,31	204,26	35,13	174	29,18
390	214,89	39,33	183	30,70	204,26	34,93	172	29,18
405	219,15	40,10	183	31,31	202,13	34,16	171	28,88
420	217,02	39,28	181	31,00	204,26	34,31	169	29,18
435	219,15	39,67	181	31,31	204,26	34,31	168	29,18
450	219,15	39,45	180	31,31	204,26	33,91	168	29,18
465	219,15	39,23	179	31,31	204,26	33,70	166	29,18
480	219,15	38,79	177	31,31	204,26	33,70	165	29,18
495	219,15	38,57	176	31,31	204,26	33,50	165	29,18
510	219,15	38,35	175	31,31	204,26	33,29	164	29,18
525	219,15	38,13	174	31,31	204,26	33,29	163	29,18
540	217,02	37,33	172	31,00	204,26	33,09	163	29,18
555	217,02	37,11	171	31,00	206,38	33,43	162	29,48
570	219,15	37,47	171	31,31	204,26	32,89	162	29,18
585	214,89	36,32	169	30,70	202,13	32,34	161	28,88

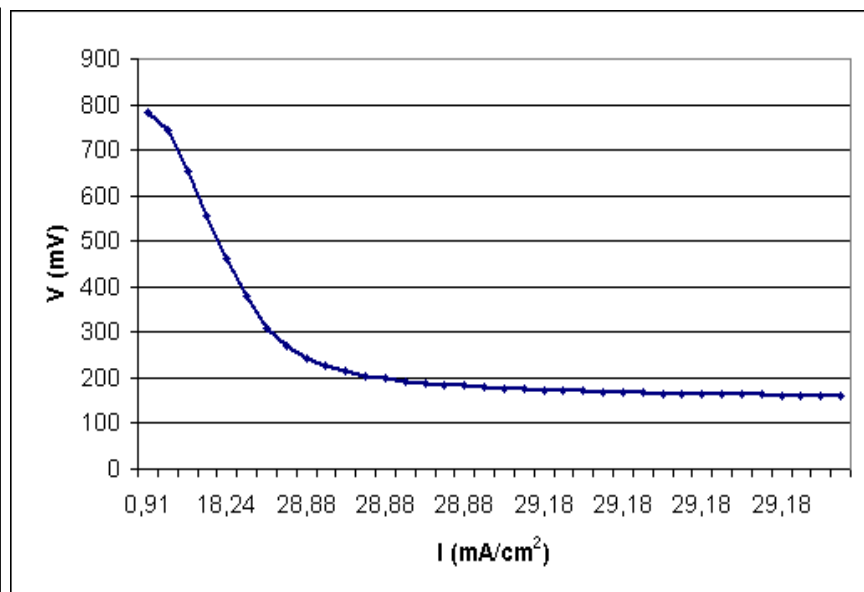
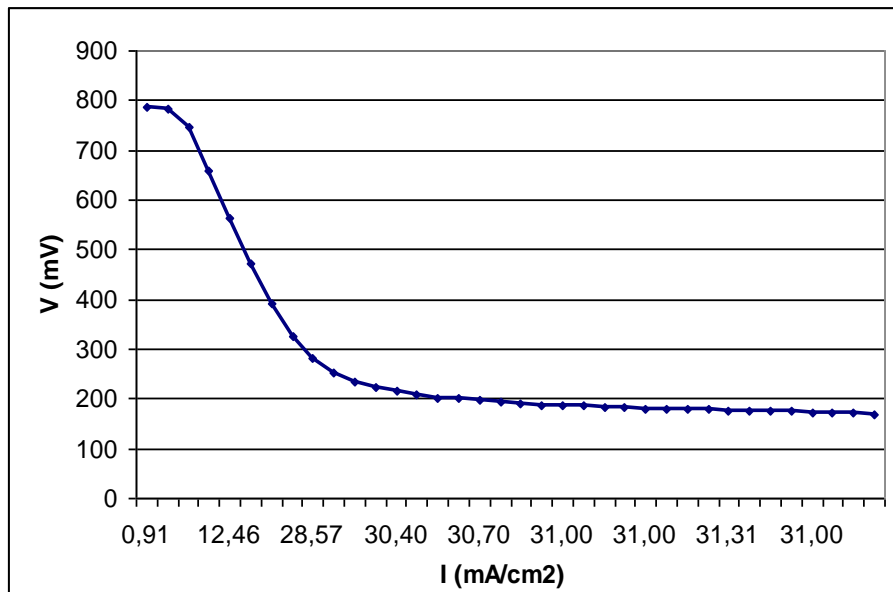


Figura 21. Curvas I-V durante un periodo de tiempo de 585 segundos, resultado de las pruebas de descarga por duplicado, realizadas a la celda de combustible de metanol directo con una carga fija de 0.47 Ohm.

## V.6 Cálculo de eficiencia de la DMFC construida

Con la finalidad de enriquecer el trabajo realizado y con valor de voltaje de celda real es posible calcular la eficiencia real de la celda de combustible de metanol directo de acuerdo al planteamiento teórico visto en el punto II.11.6 por medio de la ecuación (16). Así considerando  $E^0=1.213V$  como el voltaje ideal de la celda y con los máximos valores de voltaje de celda, presentados en los cuadros 3 y 4, es posible realizar el cálculo de eficiencia para cada prueba realizada.

$$\eta_{DMFC} = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Energía útil}}{\left(\frac{\Delta G}{0.967}\right)} = \frac{V_{actual} \times i}{V_{ideal} \times \frac{i}{0.967}} = \frac{0.967 V_{actual}}{V_{ideal}}$$

Sustituyendo los valores máximos de voltaje obtenidos para la carga resistiva de 3.1 Ohm y el ideal se tiene,

$$\eta_{DMFC1} = \frac{0.967(0.781 V_{actual})}{1.213 V_{ideal}} = 0.6226 \quad \eta_{DMFC2} = \frac{0.967(0.779 V_{actual})}{1.213 V_{ideal}} = 0.621$$

De igual manera para la carga resistiva de 0.47 Ohm se tiene,

$$\eta_{DMFC3} = \frac{0.967(0.781 V_{actual})}{1.213 V_{ideal}} = 0.6265 \quad \eta_{DMFC4} = \frac{0.967(0.781 V_{actual})}{1.213 V_{ideal}} = 0.6226$$

Con estos resultados se puede obtener una eficiencia real promedio por tipo de carga y con ello conocer su comportamiento ante diferentes valores de carga eléctrica.

Eficiencia promedio para la resistencia de carga de 3 Ohm,

$$\eta_{promedio} = \frac{\eta_{DMFC1} + \eta_{DMFC2}}{2} = 0.6218$$

Eficiencia promedio para la resistencia de carga de 0.47 Ohm,

$$\eta_{promedio} = \frac{\eta_{DMFC3} + \eta_{DMFC4}}{2} = 0.6245$$

## V.7 Discusión de resultados

De las pruebas de descarga realizadas a la celdas de combustible de metanol directo, a través de un circuito electrónico cuya función fue comportarse como una carga variable controlada desde la computadora por medio del software de LabVIEW® y del hardware integrado por una tarjeta de adquisición de datos modelo PSI 6036 y un rack de conexiones modelo CB-68LP, de National Instruments, se obtuvieron suficientes datos para obtener las curvas de descarga de la celda, para ello fueron tratados desde Excel, donde se depuraron y ordenaron para obtener los gráficos planteados en los objetivos particulares.

Dentro de los resultados obtenidos se observa que la gráfica experimental obtenida presenta las 3 zonas características reportadas por la teoría, las cuales consisten en polarización por concentración, polarización por activación y polarización ohmica (Fuel Cell Handbook, 2000). En las figuras 20 y 21 se presentan las gráficas correspondientes a las curvas I-V, en este caso las zonas de activación y ohmica quedan claramente definidas debido al cambio de corriente a través de la impedancia variable provocada por el transistor desde el infinito a cero.

Las curvas de las gráficas muestran el desempeño de la DMFC construida, la cual presenta un comportamiento adecuado y acorde a lo reportado en la literatura del Fuel Cell Handbook (2000) y por Liu y colaboradores (2005), en la figura 22 se presenta el comparativo en forma gráfica de los resultados obtenidos en este proyecto con los reportados en la literatura, en ellas se observa que ante

el incremento de corriente demandado por la carga, el potencial eléctrico en terminales de la celda de combustible tiende a caer drásticamente que será estabilizada en cuanto la carga lo haga, por lo que es necesario considerar una buena holgura en el potencial generado.

Los cálculos para determinar estos resultados demuestran una diferencia de 2.7%, siendo esto positivo, ya que la eficiencia aumenta conforme la carga lo hace.

Por otra parte, el impacto ambiental de la celda de combustible de metanol directo, en cuanto a la generación de electricidad por conversión electroquímica, es relativamente bajo si se considera que los residuos son compuestos  $H_2O$  y  $CO_2$  en proporciones mayoritaria el primero, esto significa que por cada molécula de metanol se producen dos de agua y una de bióxido de carbono, siendo solamente el último nocivo para el medio ambiente pero relativamente fácil de remediar por medio de la reforestación y no así el efecto de las tradicionales pilas.

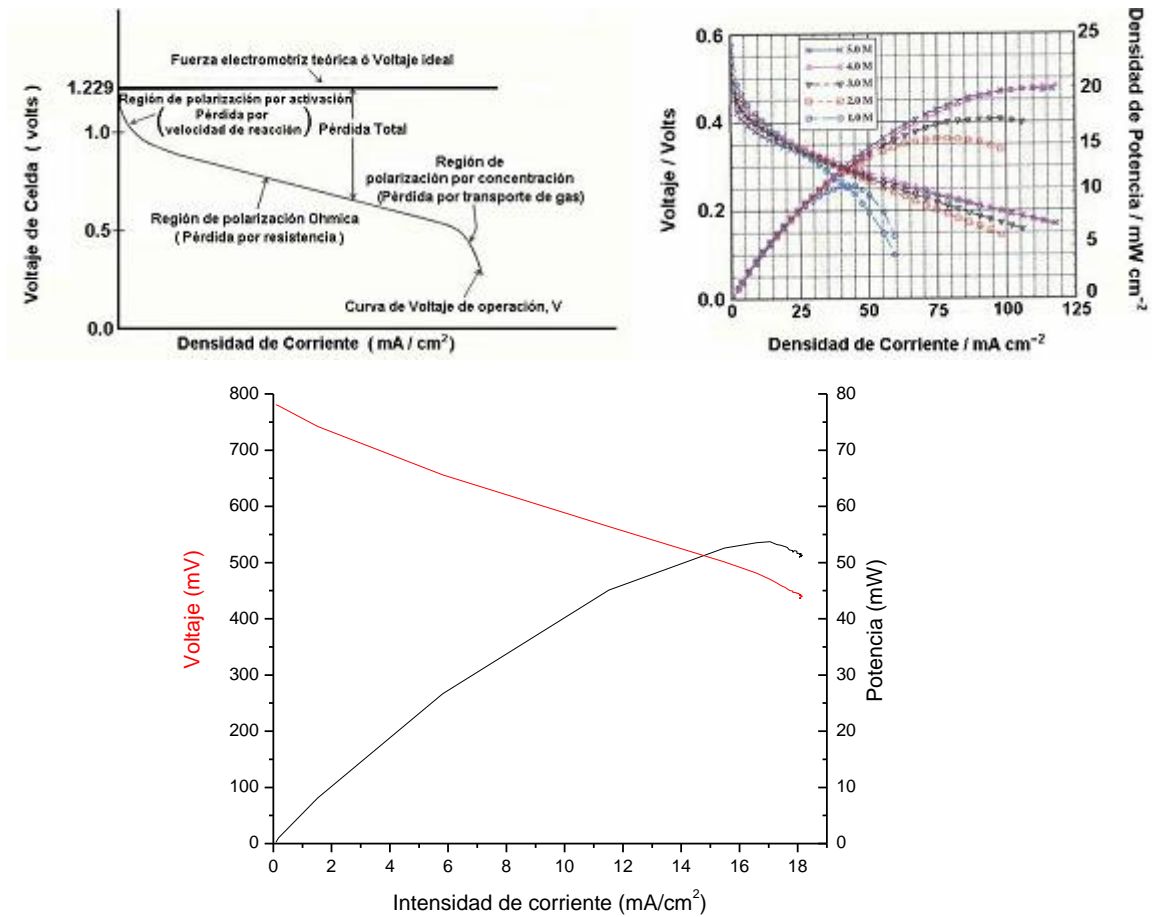


Figura 22. Comparativo gráfico de curvas I-V-P de los resultados obtenidos con la celda combustible construida y los resultados reportados en el Fuel Cell Handbook (2000) y por Liu y colaboradores (2005).



## **Conclusiones**

La celda de combustible de metanol directo fue construida acorde a la literatura consultada y a partir de los estudios aquí realizados, obteniéndose resultados positivos en cuanto a la generación de energía eléctrica utilizando metanol como combustible.

El programa desarrollado, por medio del software de LabVIEW®, funcionó adecuadamente para la caracterización de la DMFC, lo cual permite ahora utilizarlo como un fuel cell test de bajo costo y diseño propio para futuras pruebas en laboratorios que se dediquen a energías alternas basadas en celdas de combustible.

La tecnología de celdas de combustible de metanol directo es manejada de tal forma que puede establecer su dominio y manufactura con tecnología 100% mexicana, lo cual permite posicionarnos como líderes en México y ser considerados como desarrolladores en América Latina.

Se obtuvieron las curvas características I-V-P que permiten visualizar el comportamiento de la celda ante la demanda de potencia por parte de la carga eléctrica, hacer el comparativo con los resultados reportados en la literatura y con ello demostrar el buen funcionamiento de la celda de combustible, la cual fue construida recursos y equipos limitados. Sin embargo queda el conocimiento y la experiencia para mejorar lo realizado en este proyecto y poder contribuir en el abastecimiento de la demanda de energía de forma sustentable.

De los cálculos de eficiencia realizados, fue posible demostrar que la celda de combustible de metanol directo está por arriba de los sistemas tradicionales de conversión de energía térmica a eléctrica, tales como los basados en el ciclo de Carnot; sin embargo, todavía existe un amplio margen para acercarse a lo establecido por los resultados de los cálculos teóricos.

En cuanto a la diferencia de potencial real medido en terminales de la celda, se logro alcanzar valores de hasta 785 mV, que aún siendo un potencial bajo, es posible incrementarlo con la conexión de celdas en serie para formar lo que se conoce como un stack o apilamiento.

## Bibliografía

- Arico A., 1994. Methanol Oxidation on Carbon-supported Platinum-tin, Electrodes in Sulfuric Acid. *Journal of Power Sources*, Vol. 50, p. 296-302.
- Cano U., 1999. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. IIE
- Cano U., Rejón L. y Ojeda M., 2000. Infraestructura de Uso de Hidrógeno y Material para Celdas de Combustible: Clave para su Pronto Uso. *Boletín IIE*, julio-agosto de 2000.
- Cano U. y Rejón L., 2001. AC and DC Measurements of Silica- Carbon-Reinforced Polymeric Current Collector Plates, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, V.4, p. 37- 40.
- Castro J. y Díaz Ma. L., 2004. La Contaminación por pilas y baterías en México. Instituto Nacional de Ecología (INE) en *Gaceta Ecológica* núm 72. México.
- Eaton B., 2001. One Dimensional, Transient Model Of Heat, Mass and Charge Transfer in a Proton Exchange Membrane. Virginia U.S.
- Enkerlin E., Cano G., Garza R. y Vogel E., 1997. *Ciencias Ambientales y Desarrollo Sustentable*. International Thomson Editores, p 201-231.
- Fuel Cell Handbook. 2000. U.S. Department of Energy, Oficina de Energía Fósil, 5ta edición.
- Fuel Cell Green Power. 2000. Los Alamos Nacional Laboratory.
- Gutiérrez O., Pareja R., Monsalve, C, Trujilla G. Hoyos B. Sánchez C. y González J., 2005. Construction and Evaluation of a Proton Exchange Fuel Cell. *Dyna*, Año 72, No. 145, p. 1-11
- Hadi H., Tozuda S., Rahardjo S., 2003. Evaluation of Performance of Photovoltaic System with Maximum Power Point (MPP), *Solar Energy Materials and Solar Cell*, n. 75, p. 637-678.
- Innovation Forecast of Fuel Cells. 1998. Publicado por Georgia Tech Technology Policy & Assessment Center.
- Liu J.G., Zhao T.S., Chen R., Wong C.W., 2005. The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC. *Electrochemistry Communications* 7(2005)288.

Márquez A., Gómez E. y Aranda D., 2004. Sistema para la Generación Automática de Curvas I-V, P-V y monitorización de Módulos Fotovoltaicos. XXV Jornadas de Automatización, Ciudad Real.

Oficina de Aseguramiento de Misión y Seguridad de la Agencia Nacional Aeronáutica y del Espacio (NASA), 1997. Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, NASATM- 112540.

Ojeda M. y Cano U., 2000. Uso de impedancia Electroquímica para la caracterización estructural de electrodos porosos para Celdas de combustible, Segundo Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, Cuernavaca.

Padró C. y Putsche V., 1999. Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-27079.

Patrick L., 2003. Células Frías de Combustible. Ciencia NASA.

Payle W., 1993. Making Electricity with Hydrogen. Home Power No. 35, p 44-48.

Rivero R., 2000. Celdas de Combustible para generación eléctrica en las refinerías del futuro, Seminario Internacional de Celdas de Combustible para el Transporte, Instituto Mexicano del Petróleo.

Scott D.S. y Hafele W., 1990. The Coming Hydrogen Age: Preventing World Climate Disruption. International Journal of Hydrogen Energy. Vol.15, No. 10.

Verbrugge M.W. y Hill R.F., 1990, *Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes*, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 3, p. 886-893.

Wilkinson, D. y Steck A., 1997. General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard, Memorias del Segundo Simposio Internacional de Nuevos Materiales para Celdas de Combustible y Sistemas Modernos de Baterías. Montreal, Canada.

World Resources Institute, 1996.

## Anexos

**TABLA 1** Expansividades de volumen isobáricas y compresibilidades isotérmicas

	$\alpha/K^{-1}$	$\kappa/atm^{-1}$
<i>Líquidos</i>		
Agua	2.1N4	4.96N5
Tetracloruro de carbono	1.24N3	9.05N5
Benceno	1.24N3	9.21N5
Etanol	1.12N3	7.68N5
Mercurio	1.82N4	3.87N5
<i>Sólidos</i>		
Plomo	8.61N5	2.21N6
Cobre	5.01N5	7.35N7
Diamante	3.0N6	1.87N7
Hierro	3.54N5	5.97N7

Los valores son para 20 °C.  
Datos: AIP( $\alpha$ ), KL( $\kappa$ ).

**TABLA 2** Temperaturas de inversión y coeficientes Joule-Thomson

	$T_i/K$	$\mu_{JT}/K atm^{-1}$
Helio	40	-0.060
Neón	231	
Argón	723	
Criptón	1090	
Hidrógeno	202	
Nitrógeno	621	0.25
Oxígeno	764	0.31
Dióxido de carbono	1500	1.11 a 300 K
Metano	968	
Aire	603	0.189 a 50 °C

Se recogen los valores máximos para  $\mu_{JT}$ .  
Datos: AIP y M. W. Zemansky (1957), *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, Nueva York.

**TABLA 3** Datos termodinámicos para compuestos inorgánicos (todos los valores son para  $T$ )

	$M_r$	$\Delta_f H^\ominus/kJ mol^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus/kJ mol^{-1}$	$S^\ominus/J K^{-1} mol^{-1}$	$C_p/J K^{-1} mol^{-1}$
<i>Aluminio</i>					
Al(s)	26.98	0	0	28.33	24.35
Al(g)	26.98	326.4	285.7	164.54	21.38
Al <sup>3+</sup> (ac)	26.98	-524.7	-481.2		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s, $\alpha$ )	101.96	-1675.7	-1582.3	50.92	79.04
AlCl <sub>3</sub> (s)	133.24	-704.2	-628.8	110.67	91.84
<i>Argón</i>					
Ar(g)	39.95	0	0	154.84	20.786
<i>Antimonio</i>					
Sb(s)	121.75	0	0	45.69	25.23
SbH <sub>3</sub> (g)	153.24	145.11	147.75	232.78	41.05
<i>Arsénico</i>					
As(s, $\alpha$ )	74.92	0	0	35.1	24.64
As <sub>4</sub> (g)	299.69	143.9	92.4	314	
AsH <sub>3</sub> (g)	77.95	66.44	68.93	222.78	38.07
<i>Azufre</i>					
S(s, rómbico)	32.06	0	0	31.80	22.64
S(s, monoclinico)	32.06	0.33	0.1	32.6	23.6
S(g)	32.06	278.81	238.25	167.82	23.673
S <sub>2</sub> (g)	64.13	128.37	79.30	228.18	32.47
S <sub>2</sub> <sup>-2</sup> (ac)	32.06	33.1	85.8	-14.6	
SO <sub>2</sub> (g)	64.06	-296.83	-300.19	248.22	39.87
SO <sub>3</sub> (g)	80.06	-395.72	-371.06	256.76	50.67
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	98.08	-813.99	-690.00	156.90	138.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ac)	98.08	-909.27	-744.53	20.1	-293
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ac)	96.06	-909.27	-744.53	20.1	-293
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (ac)	97.07	-887.34	-755.91	131.8	-84
H <sub>2</sub> S(g)	34.08	-20.63	-33.56	205.79	34.23
H <sub>2</sub> S(ac)	34.08	-39.7	-27.83	121	
HS <sup>-</sup> (ac)	33.072	-17.6	12.08	62.08	
SF <sub>6</sub> (g)	146.05	-1209	-1105.3	291.82	97.28
<i>Bario</i>					
Ba(s)	137.34	0	0	62.8	28.07
Ba <sup>2+</sup> (ac)	137.34	-537.64	-560.77	9.6	
BaO(s)	153.34	-553.5	-525.1	70.43	47.78
<i>Berilio</i>					
Be(s)	9.01	0	0	9.50	16.44
<i>Bromo</i>					
Br <sub>2</sub> (l)	159.82	0	0	152.23	75.689
Br <sub>2</sub> (g)	159.82	30.907	3.110	245.46	36.02
Br(g)	79.91	111.88	82.396	175.02	20.786
Br <sup>-</sup> (ac)	79.91	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
HBr(g)	90.92	-36.40	-53.45	198.70	29.142

TABLA 3 (Continuación)

	$M_r$	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>Cadmio</i>					
Cd(s, $\gamma$ )	112.40	0	0	51.76	25.98
Cd <sup>2+</sup> (ac)	112.40	-75.90	-77.612	-73.2	
CdO(s)	128.40	-258.2	-228.4	54.8	43.43
<i>Cesio</i>					
Cs(s)	132.91	0	0	85.23	32.17
Cs <sup>+</sup> (ac)	132.91	-258.28	-292.02	133.05	-10.5
<i>Calcio</i>					
Ca(s)	40.08	0	0	41.42	25.31
Ca(g)	40.08	178.2	144.3	154.88	20.786
Ca <sup>2+</sup> (ac)	40.08	-542.83	-553.58	-53.1	
CaO(s)	56.08	-635.09	-604.03	39.75	42.80
CaCO <sub>3</sub> (s, calcita)	100.09	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88
CaCO <sub>3</sub> (s, aragonita)	100.09	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25
CaCl <sub>2</sub> (s)	110.99	-795.8	-748.1	104.6	72.59
CaBr <sub>2</sub> (s)	199.90	-682.8	-663.6	130	
<i>Carbono</i> [para compuestos «orgánicos» del carbono véase Tabla 4.1(a)]					
C(s, grafito)	12.011	0	0	5.740	8.527
C(s, diamante)	12.011	1.895	2.900	2.377	6.113
C(g)	12.011	716.68	671.26	158.10	20.838
C <sub>2</sub> (g)	24.022	831.90	775.89	199.42	43.21
CO(g)	28.011	-110.53	-137.17	197.67	29.14
CO <sub>2</sub> (g)	44.010	-395.51	-394.36	213.74	37.11
CO <sub>2</sub> (ac)	44.010	-413.80	-385.98	117.6	
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (ac)	62.03	-699.65	-623.08	187.4	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ac)	61.02	-691.99	-586.77	91.2	
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (ac)	60.01	-677.14	-527.81	-56.9	
CCl <sub>4</sub> (l)	153.82	-135.44	-65.21	216.40	131.75
CS <sub>2</sub> (l)	76.14	89.70	65.27	151.34	75.7
HCN(g)	27.03	135.1	124.7	201.78	35.86
HCN(l)	27.03	108.87	124.97	112.84	70.63
CN <sup>-</sup> (ac)	26.02	150.6	172.4	94.1	
<i>Cinc</i>					
Zn(s)	65.37	0	0	41.63	25.40
Zn <sup>2+</sup> (ac)	65.37	-153.89	-147.06	-112.1	46
ZnO(s)	81.37	-348.28	-318.30	43.64	40.25
<i>Cloro</i>					
Cl <sub>2</sub> (g)	70.91	0	0	223.07	33.91
Cl(g)	35.45	121.68	105.68	165.20	21.840
Cl <sup>-</sup> (g)	35.45	-167.16	-131.23	56.5	-136.4
HCl(g)	36.46	-92.31	-95.30	186.91	29.12
HCl(ac)	36.46	-167.16	-131.23	56.5	-136.4
<i>Cobre</i>					
Cu(s)	63.54	0	0	33.150	24.44
Cu <sup>+</sup> (ac)	63.54	71.67	49.98	40.6	
Cu <sup>2+</sup> (ac)	63.54	64.77	65.49	-99.6	
Cu <sub>2</sub> O(s)	143.08	-168.6	-146.0	93.14	63.64
CuO(s)	79.54	-157.3	-129.7	42.63	42.30
CuSO <sub>4</sub> (s)	159.60	-771.36	-661.8	109	100.0
CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O(s)	177.62	-1085.8	-918.11	146.0	134
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O(s)	249.68	-2279.7	-1879.7	300.4	280
<i>Criptón</i>					
Kr(g)	83.80	0	0	164.08	20.786
<i>Deuterio</i>					
D <sub>2</sub> (g)	4.028	0	0	144.96	29.20
D <sub>2</sub> O(g)	20.028	-249.20	-234.54	198.34	34.27
D <sub>2</sub> O(l)	20.028	-294.60	-243.44	75.94	84.35
HDO(g)	19.022	-245.30	-233.11	199.51	33.81
HDO(l)	19.022	-289.89	-241.86	79.29	
HD(g)		0.318	-1.464	143.80	29.196
<i>Estañ</i>					
Sn(s, blanco)	118.69	0	0	51.55	26.99
Sn <sup>2+</sup> (ac)	118.69	-8.8	-27.2	-17	
SnO(s)	134.69	-285.8	-256.9	56.5	44.31
SnO <sub>2</sub> (s)	150.69	-580.7	-519.6	52.3	52.59

TABLE 3 (Continuación)

	$M_r$	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>Flúor</i>					
F <sub>2</sub> (g)	38.00	0	0	202.78	31.30
F(g)	19.00	78.99	61.91	158.75	22.74
F <sup>-</sup> (ac)	19.00	-332.63	-278.79	-13.8	-106.7
HF(g)	20.01	-271.1	-273.2	173.78	29.13
<i>Fósforo</i>					
P(s, blanco)	30.97	0	0	41.09	23.840
P(g)	30.97	314.64	278.25	163.19	20.786
P <sub>2</sub> (g)	61.95	144.3	103.7	218.13	32.05
P <sub>4</sub> (g)	123.90	58.91	24.44	279.98	67.15
PH <sub>3</sub> (g)	34.00	5.4	13.4	210.23	37.11
PCl <sub>3</sub> (g)	137.33	-287.0	-267.8	311.78	71.84
PCl <sub>5</sub> (g)	208.24	-374.9	-305.0	364.6	112.8
PCl <sub>5</sub> (s)	208.24	-443.5			
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (s)	82.00	-964.4			
<i>Helio</i>					
He(g)	4.003	0	0	126.15	20.786
<i>Hidrógeno (véase también Deuterio)</i>					
H <sub>2</sub> (g)	2.016	0	0	130.684	28.824
H(g)	1.008	217.97	203.25	114.71	20.784
H <sup>+</sup> (ac)	1.008	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O(l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91	75.291
H <sub>2</sub> O(g)	18.015	-241.82	-228.57	188.83	33.58
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	34.015	-187.78	-120.35	109.6	89.1
<i>Hierro</i>					
Fe(s)	55.85	0	0	27.28	25.10
Fe <sup>2+</sup> (ac)	55.85	-89.1	-78.90	-137.7	
Fe <sup>3+</sup> (ac)	55.85	-48.5	-4.7	-315.9	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s, magnetita)	231.54	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	159.69	-824.2	-742.2	87.40	103.85
FeS(s, α)	87.91	-100.0	-100.4	60.29	50.54
FeS <sub>2</sub> (s)	119.98	-178.2	-166.9	52.93	62.17
<i>Litio</i>					
Li(s)	6.94	0	0	29.12	24.77
Li <sup>+</sup> (ac)	6.94	-278.49	-293.31	13.4	68.6
<i>Magnesio</i>					
Mg(s)	24.31	0	0	32.68	24.89
Mg(g)	24.31	147.70	113.10	148.65	20.786
Mg <sup>2+</sup> (ac)	24.31	-466.85	-454.8	-138.1	
MgO(s)	40.31	-601.70	-569.43	26.94	37.15
<i>Mercurio</i>					
Hg(l)	200.59	0	0	76.02	27.983
Hg(g)	200.59	61.32	31.82	174.96	20.786
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (ac)	200.59	171.1	164.40	-32.2	
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (ac)	401.18	172.4	153.52	84.5	
HgO(s)	216.59	-90.83	-58.54	70.29	44.46
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	472.09	-265.22	-210.75	192.5	102
HgCl <sub>2</sub> (s)	271.50	-224.3	-178.6	146.0	
<i>Neón</i>					
Ne(g)	20.18	0	0	146.33	20.786
<i>Nitrógeno</i>					
N <sub>2</sub> (g)	28.013	0	0	191.61	29.125
N(g)	14.007	472.70	455.56	153.30	20.786
NO(g)	30.01	90.25	86.55	210.76	29.844
N <sub>2</sub> O(g)	44.01	82.05	104.20	291.85	38.45
NO <sub>2</sub> (g)	46.01	33.18	51.31	240.06	37.20
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	92.01	9.16	97.89	304.29	77.28
HNO <sub>3</sub> (l)	63.01	-174.10	-80.71	155.60	109.87
HNO <sub>3</sub> (ac)	63.01	-207.36	-111.25	146.4	-86.6
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ac)	62.01	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
NH <sub>3</sub> (g)	17.03	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH <sub>3</sub> (ac)	17.03	-80.29	-26.50	111.3	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (ac)	18.04	-132.51	-79.31	113.4	79.9
NH <sub>2</sub> OH(s)	33.03	-114.2			
HN <sub>3</sub> (g)	43.03	294.1	328.1	238.97	43.68
HN <sub>3</sub> (l)	43.03	264.0	327.3	140.6	
NH <sub>4</sub> Cl(s)	53.49	-314.43	-202.87	94.6	84.1
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	32.05	50.63	149.43	121.21	98.87

**TABLA 3** (Continuación)

	$M_r$	$\Delta_f H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>Oro</i>					
Au(s)	196.97	0	0	47.40	25.42
<i>Oxígeno</i>					
O <sub>2</sub> (g)	31.999	0	0	205.138	29.355
O(g)	15.999	249.17	231.73	161.06	21.912
O <sub>3</sub> (g)	47.998	142.7	163.2	238.93	39.20
OH <sup>-</sup> (ac)	17.007	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5
<i>Plata</i>					
Ag(s)	107.87	0	0	42.55	25.351
Ag <sup>+</sup> (ac)	107.87	105.58	77.11	72.68	21.8
AgBr(s)	187.78	-100.37	-96.90	107.1	52.38
AgCl(s)	143.32	-127.07	-109.79	96.2	50.79
Ag <sub>2</sub> O(s)	231.74	-31.05	-11.20	121.3	65.86
AgNO <sub>3</sub> (s)	169.88	-124.39	-33.41	140.92	93.05
<i>Plomo</i>					
Pb(s)	207.19	0	0	64.81	26.44
Pb <sup>2+</sup> (ac)	207.19	-1.7	-24.43	10.5	
PbO(s, amarillo)	223.19	-217.32	-187.89	68.70	45.77
PbO(s, rojo)	223.19	-218.99	-188.93	66.5	45.81
PbO <sub>2</sub> (s)	239.19	-277.4	-217.33	68.6	64.64
<i>Potasio</i>					
K(s)	39.10	0	0	64.18	29.58
K <sup>+</sup> (ac)	39.10	-252.38	-283.27	102.5	21.8
KOH(s)	56.11	-424.76	-379.08	78.9	64.9
KF(s)	58.10	-567.27	-537.75	66.57	49.04
KCl(s)	74.56	-436.75	-409.14	82.59	51.30
KBr(s)	119.01	-393.80	-380.66	95.90	52.30
KI(s)	166.01	-327.90	-324.89	106.32	52.93
<i>Silicio</i>					
Si(s)	28.09	0	0	18.83	20.00
SiO <sub>2</sub> (s, α)	60.09	-910.94	-856.64	41.84	44.43
<i>Sodio</i>					
Na(s)	22.99	0	0	51.21	28.24
Na <sup>+</sup> (ac)	22.99	-240.12	-261.91	59.0	46.4
NaOH(s)	40.00	-425.61	-379.49	64.46	59.54
NaCl(s)	58.44	-411.15	-384.14	72.13	50.50
NaBr(s)	102.90	-361.06	-348.98	86.82	51.38
NaI(s)	149.89	-287.78	-286.06	98.53	52.09
<i>Xenón</i>					
Xe(g)	131.30	0	0	169.68	20.786
<i>Yodo</i>					
I <sub>2</sub> (s)	253.81	0	0	116.135	54.44
I <sub>2</sub> (g)	253.81	62.44	19.33	260.69	36.90
I(g)	126.90	106.84	70.25	180.79	20.786
I <sup>-</sup> (ac)	126.90	-55.19	-51.57	111.3	-142.3
HI(g)	127.91	26.48	1.70	206.59	29.158

**TABLA 3a** Datos termodinámicos para compuestos orgánicos (todos los valores son para  $T$ )

	$M_r$	$\Delta_f H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_f G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
C(s, grafito)	12.011	0	0	5.740	8.527
C(s, diamante)	12.011	1.895	2.900	2.377	6.113
CO <sub>2</sub> (g)	44.01	-393.51	-394.36	213.74	37.11
<i>Hidrocarburos</i>					
CH <sub>4</sub> (g), metano	16.04	-74.81	-50.72	186.26	35.31
CH <sub>3</sub> (g), metilo	15.04	145.69	147.92	194.2	38.70
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g), etino	26.04	226.73	209.20	200.94	43.93
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g), eteno	28.05	52.26	68.15	219.56	43.56



TABLA 3a (Continuación)

	$M_r$	$\Delta_r H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$S^\ominus/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$C_p/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<i>Hidrocarburos</i>					
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ , etano	30.07	-84.68	-32.82	229.60	52.63
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ , propeno	42.08	20.42	62.78	267.04	63.89
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ , ciclopropano	42.08	53.30	104.45	237.55	55.94
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ , propano	44.10	-103.85	-23.49	269.91	73.5
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ , 1-buteno	56.11	-0.13	71.39	305.71	85.65
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ , cis-2-buteno	56.11	-6.99	65.95	300.94	78.91
$\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})$ , trans-2-buteno	56.11	-11.17	63.06	296.59	87.82
$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ , butano	58.13	-126.15	-17.03	310.23	97.45
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$ , pentano	72.15	-146.44	-8.20	348.40	120.2
$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{l})$	72.15	-173.1			
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ , benceno	78.12	49.0	124.3	173.3	136.1
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	78.12	82.93	129.72	269.31	81.67
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{l})$ , ciclohexano	84.16	-37.3	6.4	204.3	156.5
$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{l})$ , hexano	86.18	-198.7			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{g})$ , metilbenceno	92.14	50.0	122.0	320.7	103.6
$\text{C}_7\text{H}_{16}(\text{l})$ , heptano	100.21	-224.4	1.0	328.6	224.3
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ , octano	114.23	-249.9	6.4	361.1	
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ , iso-octano	114.23	-255.1			
$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})$ , naftaleno	128.18	78.53			
<i>Alcoholes y fenoles</i>					
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ , metanol	32.04	-238.66	-166.27	126.8	81.6
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	32.04	-200.66	-161.96	239.81	43.89
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ , etanol	46.07	-277.69	-174.78	160.7	111.46
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g})$	46.07	-235.10	-168.49	282.70	65.44
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$ , fenol	94.12	-165.0	-50.9	146.0	
<i>Ácidos carboxílicos, hidroxiácidos y ésteres</i>					
$\text{HCOOH}(\text{l})$ , fórmico	46.03	-424.72	-361.35	128.95	99.04
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ , acético	60.05	-484.5	-389.9	159.8	124.3
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ac})$	60.05	-485.76	-396.46	178.7	
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{ac})$	59.05	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
$(\text{COOH})_2(\text{s})$ , oxálico	90.04	-827.2			117
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$ , benzoico	122.13	-385.1	-245.3	167.6	146.8
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}(\text{s})$ , láctico	90.08	-694.0			
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l})$ , acetato de etilo	88.11	-479.0	-332.7	259.4	170.1
<i>Aldehídos y cetonas</i>					
$\text{HCHO}(\text{g})$ , metanal	30.03	-108.57	-102.53	218.77	35.40
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l})$ , etanal	44.05	-192.30	-128.12	160.2	
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$	44.05	-166.19	-128.86	250.3	57.3
$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{l})$ , propanona	58.08	-248.1	-155.4	200.4	124.7
<i>Azúcares</i>					
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ , $\alpha$ -D-glucosa	180.16	-1274			
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ , $\beta$ -D-glucosa	180.16	-1268			
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ , $\beta$ -D-fructosa	180.16	-1266			
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ , sacarosa	342.30	-2222		360.2	
<i>Compuestos nitrogenados</i>					
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$ , urea	60.06	-333.51	-197.33	104.60	93.14
$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{g})$ , metilamina	31.06	-22.97	32.16	243.41	53.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{l})$ , anilina	93.13	31.1			
$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}(\text{s})$ , glicina	75.07	-532.9	-373.4	103.5	99.2