ESTUDIO DE GENERACIÓN DE ENERGÍA CON CELDAS DE COMBUSTIBLE CON MEMBRANA POLY DIALLYDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE (PDADMAC) COMO POLÍMERO DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

por

Miguel Angel Niño Galeano

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

en

FÍSICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2010

Aprobado por:

_____	_____
Dr. Luis M. Quiñones Miembro, Comité Graduado	Fecha
_____	_____
Dr. Moisés Orengo Avilés Miembro, Comité Graduado	Fecha
_____	_____
Dr. Dorial Castellanos Presidente, Comité Graduado	Fecha
_____	_____
Dr. Krzysztof Rózga Representante de Estudios Graduados	Fecha
_____	_____
Dr. Héctor Jiménez Director de Departamento de Física	Fecha

Abstract

Fuel cells were built with poly diallydimethylammonium chloride or PDADMAC (by its initials in English) as proton exchange membrane and were compared with earlier studies of fuel cells constructed by other methods and / or materials. Also copper, aluminum and nickel were used as electrodes in the electrode membrane ensamble in search of the best performance operational cell.

The results of the current were used to justify the use of PDADMAC membranes in 40% volume-volume ratio in different combinations of metals Cu-Al, Ni-Al as electrodes. For the study of conduction performance of membrane electrode ensambles (MEA), copper and aluminum were as cathode and anode for their active behavior as functional electrodes in the experimental cell, walling individually membrane types PDADMAC, PDADMAC + Buffer, PDADMAC + deionized water and PDADMAC + tap water.

Resumen

Se construyeron celdas de combustible con poli cloruro alil dimetilamonio o PDADMAC (por sus siglas en íngles) como membrana de intercambio protónico y se compararon con estudios anteriores realizados con celdas de combustible construidas por otros métodos y/o materiales. También se utilizaron electrodos de cobre, aluminio y níquel para el ensamble electrodo membrana, en la búsqueda del mejor desempeño operacional de la misma

Se elaboraron membranas con PDADMAC buscando cadenas poliméricas más largas teniendo en cuenta variaciones de temperatura, concentración y pH.

Los resultados en corriente sirvieron para justificar el uso de las membranas de PDADMAC en proporción 40 % volumen-volumen en las diferentes combinaciones de metales como electrodos Cu-Al, Ni-Al. Para el estudio del comportamiento conductor de los ensambles electrodo membrana (EEM), se escogió al cobre como cátodo y al aluminio como ánodo por su activa conducta como electrodos funcionales en la celda experimental, emparedando individualmente cuatro tipos de membrana distintos PDADMAC, PDADMAC + Buffer, PDADMAC + agua desionizada y PDADMAC + agua de la pluma.

Agradecimientos

Hace ya bastante que comprendo lo difícil que ha sido para mí ROSAURA GALEANO, llevarnos de la mano para ser lo que somos ahora, además que sin todo ese gran esfuerzo no conoceríamos los beneficios del mundo social y académico que ha traído para mi familia.

Son inconmensurables los agradecimientos cuando me dirijo a mi madre por todo lo que ha hecho de nosotros sus hijas e hijos José FERMÍN, ELKIN Adrian, Ana YUBELY, Miguel Angel, FREDY Alexander, Jeanneth ZULAY y a su vez de suma importancia de los consejos y ayudas de todo tipo que me han dado y me ofrecen cada día.

La tarea que realizó y ahora hace mi padre JOSÉ VICENTE desde su ausencia para que todo funcione y sea promisorio alrededor mío y de los nuestros.

En esa búsqueda de todo lo que engloba el bienestar para obtener las metas, surge alguien tan especial que forja un futuro próspero, lleno de tranquilidad, alegría, confianza, tenacidad, felicidad y sobre todo empuje por mantener siempre la llama encendida del amor que es muy fácil de corresponder sabiendo lo increíble que eres mi SONIA MILENA.

Al Dr. Dorial Castellanos por su respaldo, dirección y confianza,

A Puerto Rico que se convirtió en mi segundo hogar…

Inconmensurables GRACIAS.

Tabla de contenido

Abstract ii

Resumen iii

Agradecimientos iv

Tabla de contenido v

Lista de tablas vii

Lista de figuras viii

1. Introducción 1

2. Algo de historia 5

3. Justificación 14

3.1 Pico de Hubbert 15

3.2 Economía de hidrógeno 19

4. Teoría 23

4.1 Electrólisis del agua 23

4.2 Celda de combustible tipo PEM de hidrógeno 33

4.2.1 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM de hidrógeno 34

4.2.2 Curva de polarización 41

4.2.3 Polarización por activación 42

4.2.4 Polarización óhmica 45

4.2.5 Polarización por concentración 45

5. Sobre polímeros 49

5.1 El PDADMAC 57

6. Procedimientos y análisis 60

6.1.1 Característica I-V, Oscuridad 62

6.1.2 Característica I-V, Iluminación 63

6.1.3 Curva característica I-V, Electrolizador 64

6.2 Leyes de Faraday 64

6.2.1 Dependencia del volumen de hidrógeno con el tiempo 65

6.2.2 Dependencia del volumen de hidrógeno con la corriente 66

6.3 Curva Característica V-I celda de combustible convencional 66

6.4 Celda de combustible experimental 68

6.4.1 Materiales y métodos 68

6.4.2 Prototipo celda de combustible 69

6.4.2.1 Electrodos 71

6.4.2.2 Ensamble electrodo membrana (EEM) 73

6.4.2.3 Membrana de intercambio protónico 74

7. Resultados 79

7.1 Fugas o “liqueo” 94

8. Conclusiones 96

9. Trabajos futuros 98

10. Bibliografía 99

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades termodinámicas electrólisis del agua.....23

Tabla 2. Propiedades termodinámicas celda de combustible.....33

Tabla 3. Datos obtenidos con el ensamble níquel-aluminio y membrana PDADMAC.....82

Tabla 4. Correspondiente a los datos obtenidos para ensamble con el mismo metal en cada electrodo y PDADMAC.....84

Tabla 5. Datos obtenidos con el ensamble cobre-aluminio y membrana PDADMAC 91

Lista de figuras

Figura 1. El sistema construido por William Grove con cuatro celdas de combustible usando electrodos con carga de platino, destinadas para producir energía que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno mediante la celda electrolítica superior pequeña, [20] 5

Figura 2. Crecimiento en la demanda de petróleo de China entre 1986-1991 y 1996-2006, [24] 8

Figura 3. Medidas de CO_2 en la atmósfera, registradas en Hawai. La forma diente de sierra es causada por mas fotosíntesis que ocurren durante los meses de verano en el hemisferio norte, [37] 10

Figura 4. Curva de CO_2 para los últimos 120 años, [37] 11

Figura 5. Estaciones de servicio de hidrógeno en el mundo. Rojo: operable, Verde: planeada, Gris: fuera de servicio, [83] 12

Figura 6. Sobre la gráfica original de Hubbert en 1956, la curva discontinua inferior sobre la derecha Hubbert da el estimado para los Estados Unidos de la tasa de producción de petróleo, si el último petróleo detectable debajo de la curva es 150 billones de barriles. La curva discontinua superior para 200 billones de barriles, fue su famosa predicción. El pico de la producción de petróleo se alcanzaría en los Estados Unidos tempranamente cerca de 1970, [14] 16

Figura 7. La producción mundial de petróleo a través del año 2000 es mostrado con puntos oscuros. La línea punteada muestra la tasa probable de producción si el ultimo detectable es 1.8 trillones de barriles (curva inferior), o 2.1 trillones, [14] 17

Figura 8. Evolución desde 1971 a 2006 de las emisiones mundiales de CO_2 por región (Mt de CO_2), [27] 19

Figura 9. Desprendimiento de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo, [83] 30

Figura 10. Esquema de las partes básicas de una celda de combustible con circuito externo, [42] 36

Figura 11. Reducción del oxígeno en el cátodo y formación de agua, [58] 37

Figura 12. Este dispositivo se le conoce como ensamble electrodo membrana (y por sus siglas en ingles MEA), [58] 38

Figura 13. Tipos de maquinado de placas bipolares para optimizar el contacto de los gases con los electrocatalizadores, [15] 40

Figura 14. A: Ánodo colector de corriente, B: Ánodo canales de flujo, C: Ánodo capa de catalizador, D: Zona cercana ánodo y capa catalizadora, (capas difusoras), E: Electrolito o membrana de transporte iónico, F: Cátodo capa de catalizador, G: Cátodo canales de flujo, H: Cátodo colector de corriente, [15] 40

Figura 15. Caracterización Voltaje-Densidad de corriente de una celda de combustible, [13] 41

Figura 16. Se asume pérdidas de potencial debido únicamente por polarización de activación en un electrodo, para valores de densidad de corriente de intercambio $i_0 = 0.01, 1.0\ y\ 100\ \ mA/cm^2$, [34] 44

Figura 17. Representación esquemática de la distribución del H^+ en la vecindad del cátodo en la reducción de hidrógeno para a) baja velocidad de reacción y/o alta concentración y b) alta velocidad de reacción y/o baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización por concentración, [10] 46

Figura 18. Gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización por concentración, [10] 47

Figura 19. Esquema estructural del politetrafluoroetileno sulfonatado usado como polímero iónico conductor, [15] 53

Figura 20. Mecanismo vehicular o difusión, [15] 54

Figura 21. Mecanismo Grothuss (“Hopping”), [15] 55

Figura 22. Esquema conceptual del modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad iónica del Nafion, [18] 56

Figura 23. Esquema estructural de la cadena del poli cloruro alil dimetilamonio, [75] 57

Figura 24. Montaje experimental Hydro-genius™ Profesional de Heliocentris 61

Figura 25. Curva característica I-V en oscuridad del módulo solar 62

Figura 26. Curva característica I-V en iluminación del módulo solar 63

Figura 27. Curva característica I-V para el electrolizador 64

Figura 28. Dependencia del volumen de hidrógeno generado con respecto al tiempo.....65

Figura 29. Dependencia del volumen de hidrógeno generado con respecto a la corriente 66

Figura 30. a. Esquema del montaje (hydro-genius profesional) para obtener la curva característica de una celda de combustible en este caso dos celdas conectadas en paralelo, b. Posicionamiento de los clips en los tubos para el inicio del sistema, [25] 67

Figura 31. Característica V-I de dos celdas de combustible tipo PEM conectadas en paralelo de la estación experimental Hydro-genius™ Profesional de Heliocentris [25] 67

Figura 32. Vista lateral del prototipo experimental 70

Figura 33. Vista lateral con proyección de la celda experimental 71

Figura 34. Electrodos después de ser usados en un ensamble con membrana PDADMAC + buffer 72

Figura 35. Vista lateral con proyección de el ensamble electrodo membrana (EEM) 73

Figura 36. Membrana polimérica experimental de PDADMAC 40/60 75

Figura 37. Membrana degradada de PDADMAC + agua de la pluma 76

Figura 38. Ensamble níquel-aluminio y PDADMAC 82

Figura 39. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + Amortiguador en una proporción 50/50 86

Figura 40. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + agua de la pluma 88

Figura 41. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + agua desionizada 89

Figura 42. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC 40/60 91

Figura 43. Huellas de actividad y adherencia en ensamble abierto, electrodos cobre (cátodo), aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC 92

1. Introducción

Varios tipos de celdas de combustible están consideradas como alternativas a la energía fósil, sobre todo por razones de contaminación y eficiencia. La clase de celda de combustible de electrolito de intercambio iónico por sus siglas en inglés PEMFC (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell), ha sido considerada una clase promisoria de celdas de combustibles durante los últimos años por su baja temperatura de trabajo, compactas, no tienen partes móviles, silenciosas, modos seguros de operación, limpias con el medio ambiente, altamente eficientes y porque representan una solución a los combustibles no renovables.

Ahora mismo con el modelo energético basado en combustibles fósiles que es insostenible por naturaleza propia, no sólo por lo finito de los recursos, sino también por la fluctuaciones de los precios, por las controversias sobre su futuro, por la inestabilidad de los países productores, al mismo tiempo el cambio climático producido por el efecto invernadero y el incumplimiento de los protocolos internacionales, surge la necesidad de consolidar la economía basada en el hidrógeno. Sin lugar a dudas cualquier nación en el mundo se hubiera lanzado a esta economía si tan sólo hubiera pozos de hidrógeno por explotar.

El hidrógeno es el elemento más abundante del universo. Es difícil encontrarlo en estado natural, lo que hace que se utilicen diferentes métodos y nuevas tecnologías para su obtención. Es aquí la gran diferencia que él hidrógeno tiene con los combustibles fósiles, ya que en la actualidad el 96 % de hidrógeno que se produce a nivel mundial se obtiene con el consumo de gas natural, petróleo, carbón y electrolisis en su orden porcentual [42].

Dicho de otra manera para obtener hidrógeno se tiene que utilizar otro tipo de combustible, mientras que los de procedencia fósil no lo necesitan, de ahí que la energía que viene de un combustible fósil se le denomine energía primaria.

La disyuntiva es quemar combustible para producir otro tipo de combustible que bajo la luz de las ecuaciones químicas y financieras no es muy aconsejable y mucho menos si se hacen con premisas ambientalistas.

Mientras que los recursos que entrega la tierra en sus profundidades es limitada pero de costo atractivo y relativo fácil acceso, los recursos energéticos secundarios como lo es el hidrógeno que emplean medios costosos energética y financieramente, hacen que sea ineludible la búsqueda de caminos políticos. Es necesario emplear las legislaturas, e incentivos tanto económicos como promocionales con el fin de entregarle a sus poblaciones la tranquilidad de un mundo sostenible y ambientalmente viable.

El uso del hidrógeno como combustible no es una novedad en el mundo, viene utilizándose desde hace décadas en la industria satelital. En los años sesenta, una nueva agencia del gobierno estadounidense dio el primer paso en la maduración de esta tecnología ya que existió la necesidad de energía en su primer vuelo tripulado prolongado en el espacio, por lo que las baterías convencionales debido a su tamaño, peso, toxicidad y eficiencia no servían; además los sistemas fotovoltaicos por su tamaño y eficiencia no eran viables. Para la NASA las celdas de combustible fueron la solución tanto que proveen electricidad como agua a las misiones.

En celdas de combustible se ha trabajado fuertemente en distintos frentes considerando que el área de investigación tiene varias líneas en la que se tienen muchos avances.

En primer lugar, ha mejorado la tecnología de obtención del hidrógeno que comprende también la infraestructura de almacenaje, producción y distribución del combustible. Hay que destacar que el hidrógeno tiene serios problemas por su baja densidad, por su reformación como también sus costos y por las redes interconectadas para su transporte. En los electrodos el impulso está en la optimización catalítica, materiales que igualen o superen los actuales como el platino, el cromo, la plata o aleaciones y su posible reducción en costos para competir con las demás fuentes de energía. Antes que nada, los electrodos son los medios para activar los procesos redox, que dependiendo de los materiales usados para tal fin se busca, la resistencia a la oxidación, que sean mecánicamente resistentes e inmunes a los contaminantes que limitan su labor como es el caso del CO que envenena los electrodos con carga de platino.

En el campo de membranas existen aquellas patentadas como el Nafion y muchas clases de celdas de combustible. Sus nombres precisamente radican en el tipo de membrana de intercambio ácido fosfórico (PAFC), membrana de intercambio protónico (PEMFC), carbonato fundido (MCFC), óxido sólido (SOFC) y alcalinas.

En membranas poliméricas de intercambio protónico existen trabajos en nuevas cadenas monoméricas, variedad de ácidos sulfonados en las que se estudia influencias en temperatura y particularmente el interés es en sus propiedades de transporte. El interés en membranas de electrolito polímero es que permiten reducir costos como también incrementar o al menos mantener la eficiencia de una celda que se pueda comparar en desempeño con las celdas comerciales más usadas [18].

El polímero poly[diallydimethylammonium chloride], por sus siglas (PDADMAC) es un polielectrolíto que además de utilizarse en el tratamiento de aguas, semiconductores híbridos

inorgánicos-orgánicos, se usó para fabricar la membrana tipo PEM por pertenecer a la familia policatiónica.

Se ha demostrado que el PDADMAC es comparable con la membrana conocida comercialmente como Nafion en términos de eficiencia de Faraday y con ciertas discrepancias con la eficiencia energética [54], porque los electrodos de cobre y aluminio no se acercan a los que se usan normalmente que contienen cargas particuladas de platino. Tanto el cobre como el alumninio no tienen antecedentes de buenos catalizadores y más bien si de buenos conductores eléctricos con un relativo bajo costo y fácil acceso. En el caso específico del cobre su vida útil se reduce por la sustancial degradación que sufre por la oxidación.

El PDADMAC es un polímero comercial de uso vital para el tratamiento de agua, principalmente para su potabilización. Su estructura policatiónica arrastra el material particulado en el agua formando islas en la superficie y cúmulos en el fondo de esta extraña mezcla y de manera conveniente se desecha para continuar con las siguientes fases de limpieza.

Este trabajo está enfocado a investigar y mostrar en primera instancia el uso de nuevos materiales (para la misión) como electrodos y un polímero como membrana de intercambio iónico para celdas de combustible. En principio estos materiales son baratos y de fácil acceso, que mediante la investigación y el desarrollo podrían dar un impulso a una rápida transición del modelo energético fósil al renovable, que se ofrece con la tecnología alrededor de las celdas de combustible.

Es aquí donde toma fuerza el hecho de la propuesta de investigación en celdas de combustible con el diseño, construcción y puesta en marcha de celdas de combustible experimentales con electrodos de cobre, aluminio y níquel, y membrana de intercambio protónico con PDADMAC, PDADMAC decantado en agua de la pluma y agua desionizada, y PDADMAC con “Buffer”.

2. Algo de historia

El hidrógeno fue descubierto por el científico británico Henry Cavendish. En un artículo presentado ante la Real Sociedad de Londres, en 1776, informó que mediante un experimento había obtenido agua a partir de la combinación del oxígeno y el hidrógeno con la ayuda de una chispa eléctrica. Como estos elementos no tenían nombre los llamo “aire sustentador de vida” y “aire inflamable” respectivamente [55]. El químico francés Antonio Laurent Lavoiser consiguió repetir con éxito el experimento de Cavendish en 1785 y le dio el nombre de oxígeno e hidrógeno [20] a los elementos.

Se considera a William Robert Grove (1811-1896) abogado de profesión y físico de vocación, como el padre de la que hoy en día se conoce como celda de combustible (que en su tiempo la denomino batería de gas) por sus trabajos en electroquímica entre 1839 y 1848, simultáneamente se le atribuye hacer la primera lámpara eléctrica de filamento, (Figura 1).

(*“I must say the science to me ceases to be interesting as it becomes useful”*).

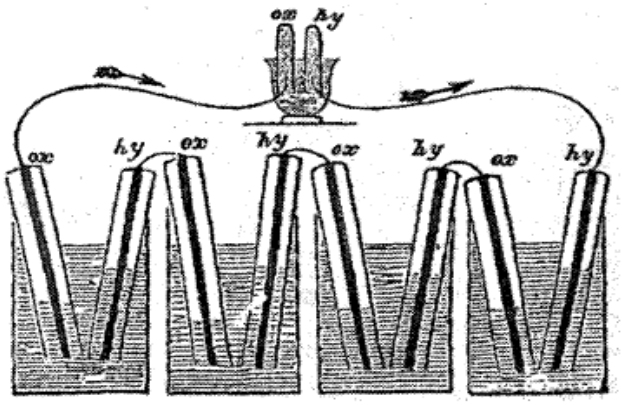


Figura 1. El sistema construido por William Grove con cuatro celdas de combustible usando electrodos con carga de platino, destinadas para producir energía que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno mediante la celda electrolítica superior pequeña. [20]

No es difícil de imaginar los comentarios agudos y escépticos de la época cuando se presentó este trabajo a la sociedad científica en el que la inversión no generaba ni la cuarta parte de ella misma, es decir que no era negocio para nada saber que se utilizaban cuatro volúmenes de hidrógeno para generar electricidad que producía un volumen de gas. Sin embargo, el experimento de Grove mostraba la esencia y el camino.

Cuando la electricidad se aplicaba primero al sistema electrolito agua/ácido sulfúrico, se electrolizaba en hidrógeno y oxígeno, se almacenaba en electrodos apropiados de celdas conectadas en serie. Desconectando la potencia eléctrica frenaba la electrólisis. Cuando una simple celda electrolítica (como resistencia eléctrica de carga) es conectada a los terminales, hidrógeno y oxígeno se convierten en agua por reacciones electroquímicas en los electrodos con platino. Aunque los principios básicos de funcionamiento de la celda de combustible los descubrió antes (en 1838) el profesor suizo Cristian Friedrich Schoenbein y en 1845 Grove demostró definitivamente su sistema [20].

La esencia es la inter-convertibilidad de la energía química de un combustible y la energía eléctrica; el camino, la posibilidad de convertir esa energía directamente en electricidad sin pasar por un proceso intermedio de combustión [19].

Pasados 113 años, en octubre de 1958, el Dr. Harry Ihrig, introduce en Estados Unidos el primer tractor impulsado por celdas de combustible, un sistema de más de 1000 celdas que entregaban una potencia de 15 KW [20].

En agosto de 1959, Francis Bacon anuncia que un sistema de 6 KW se ha desarrollado y construido. El equipo demostraba una potencia para un equipo de soldadura y una carretilla elevadora (montacargas o carretilla elevadora).

La naciente agencia aeroespacial NASA se interesa realmente en el tema celda de combustible cuando el programa espacial de los Estados Unidos seleccionó la empresa que le supliría las celdas, dejando de lado el riesgoso generador nuclear y en parte los costosos paneles solares. Fueron las celdas de combustible las que proporcionaron electricidad, agua y calor a las naves espaciales Gemini y Apolo.

La creciente crisis energética sumada a los problemas ambientales concebidos en gran mayoría por el uso del combustible fósil han generado en el primer semestre de 2003 aportes importantes de recursos por parte de los Estados Unidos (el mayor consumidor de petróleo en el mundo) y la Unión Europea. Estos dineros están focalizados en investigación y puesta en marcha de proyectos de movilidad a nivel de transporte esencialmente visto y se aspiraba que para el año 2006 el 40% procediera del petróleo. Su uso principal está en el transporte y en los vehículos de motor [80].

Se ha planeado y ejecutado infraestructura con redes de estaciones de servicio de hidrógeno para vehículos, plantas de producción, sistemas de almacenamiento efectivas y seguras.

Resulta comprometer un sustituto a los derivados del petróleo y más aún teniendo en cuenta que la infraestructura está basada hace décadas. Si sólo se mantuviera el ritmo actual de producción y de consumo de 10 millones de barriles/diarios según las estadísticas e información las reservas *confirmadas* se agotarían en 44 años [55]. Pero, la demanda inesperada en algunos países asiáticos como China e India [24] (Figura 2), el crecimiento en la cantidad de vehículos e incluso con las mejores técnicas para explotar las reservas actuales es posible que de aquí a cuarenta o sesenta años más esté a punto de agotarse definitivamente. (*Confirmadas* a primera vista podría parecer una tarea sencilla para evaluar el tamaño de un yacimiento petrolífero y el

informe de su producción, pero en la práctica están sujetas a secretos de estado y en informes erróneos [81]).

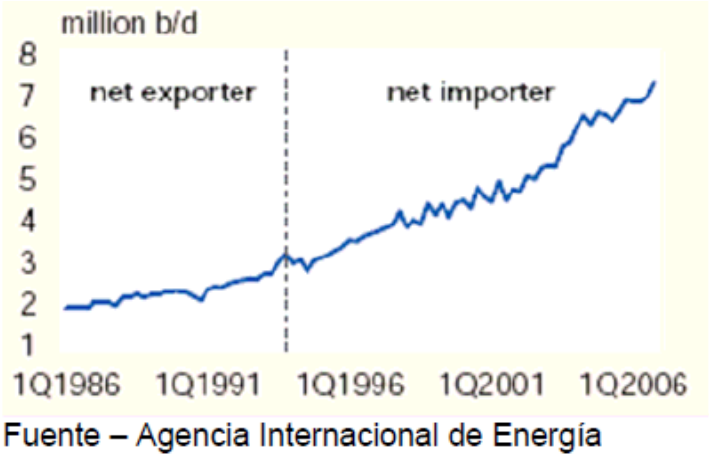


Figura 2. Crecimiento en la demanda de petróleo de China entre 1986-1991 y 1996-2006. [24]

En la actualidad, el mundo se encuentra en un período de crisis energética considerando que se ha alcanzado el límite de producción, mientras la demanda mundial no deja de aumentar. Autoridades internacionales como la Agencia Internacional de Energía eluden el tema sobre el pico de producción pero al mismo tiempo afirman que ese límite ya se pudo haber alcanzado en los países fuera de la Organización de Países Exportadores de Petróleo, OPEP por sus siglas en español.

Alrededor de la producción están las políticas propias e internacionales que manejan la información a su favor. A los países productores les conviene mantener el interés en la exploración y explotación de parte de los gigantes del negocio petrolero. El “oro negro”, como bien lleva su nombre desde la invención del motor de combustión interna, ha generado dependencia tal como para iniciar guerras y hacer más ricos a los ricos y más pobres a los que ya lo son.

El surgimiento de “nuevas” fuentes de energía al tiempo con su desarrollo, son opacadas por el desprendimiento (que por cierto resulta muy costoso) de la infraestructura basada en el petróleo. Sumado a lo anterior tenemos la acción coactiva del poder económico de las grandes empresas que en su momento histórico se conocieron como “las siete hermanas” [16], que ahora fusionadas o con distintos nombres ejercen presión para continuar con el monopolio energético.

Manipulando política económica y culturalmente los nuevos desarrollos en energías renovables, abonando en varias direcciones para su control. Como ejemplo se vislumbra la economía de hidrógeno.

Durante el siglo pasado se pasó de un momento a otro del caballo y el carruaje a cientos de millones de automóviles. Algo que no ha cambiado desde el primer automóvil, a nivel industrial (modelo T) hasta los últimos carros de carreras, es el motor de combustión interna. La mezcla de aire y vapor de gasolina dentro de la cámara explota por una chispa y empujan para abajo y para arriba el pistón expulsando los desechos de la combustión. Si se considera el combustible sin quemar y el monóxido que sale por los escapes, multiplicado por la cantidad de automóviles en la vía, hace que se piense seriamente como problema para el medio ambiente.

Sin duda, la amenaza de los gases de efecto invernadero como el H_2O, el CO_2, los óxidos nitrosos y clorofluorocarbonos, contribuyen con su aumento en el desequilibrio, que de forma natural tiene la tierra para retener parte del calor que emite como lo hace precisamente un invernadero. Esto se produce principalmente por el vapor de agua y el dióxido de carbono, gracias a ellos la temperatura media de la tierra es de 35℃.

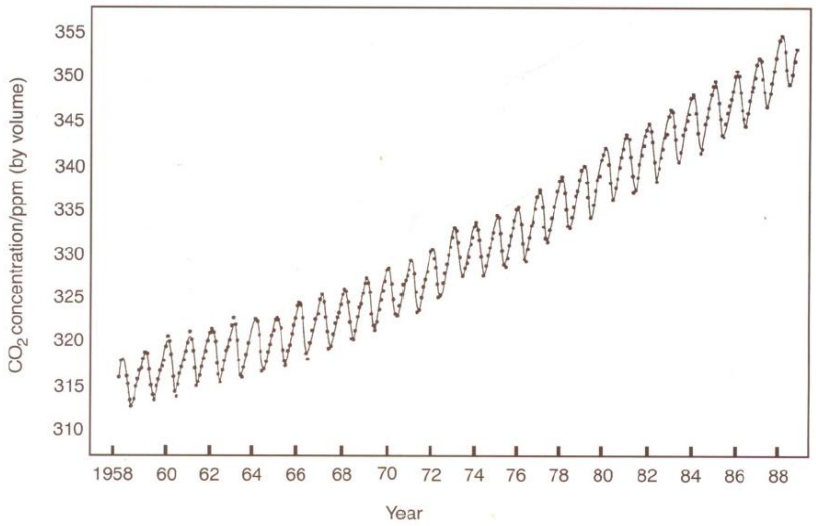


Figura 3. Medidas de CO_2 en la atmosfera, registradas en Hawai. La forma diente de sierra es causada por mas fotosíntesis que ocurren durante los meses de verano en el hemisferio norte. [37]

Un aumento en la concentración de estos gases y más aún con los nocivos óxidos nitrosos y clorofluorocarbonos que dañan las altas capas atmosféricas, incrementan la temperatura media terrestre cambiando progresivamente y radicalmente las características de la atmosfera. Este efecto fue predicho tempranamente en los años setenta y claramente observado sobre la antártica y en otras partes desde 1985 en adelante [37].

Restricciones en el uso de los clorofluorocarbonos se han impuesto junto a campañas de concientización a nivel mundial, pero tomará muchos años para que sea plenamente efectiva. El gobierno de la gran mayoría de naciones en las cumbres de Rio de Janeiro (1992) y Kyoto (1997) se han sensibilizado para tratar de reducir emisiones.

El protocolo de Kyoto establece que los países desarrollados reduzcan en el período de tiempo 2008-2012 sus emisiones de efecto invernadero en un 5.2 % como media con respecto al nivel de 1990. Los países de la Unión Europea en un 8 %, Japón un 7 % y Estados Unidos en 6 %. No

obstante, los Estados Unidos declaró su rechazo al protocolo y más bien preparó su propio plan de reducir sus emisiones. Países firmantes han incumplido lo pactado y entre otros en Europa se llevan el premio en contraste con Suecia y Reino Unido, respectivamente [82].

De lo anterior se refleja en el informe del 2007 por la organización meteorológica mundial (OMM), en donde el principal gas de efecto invernadero el CO_2 aumentó un 0.5 % en la atmósfera con respecto al 2006, la de N_2O en 0.25 % y metano 0.34 %, así como los clorofluocarburantes [83].

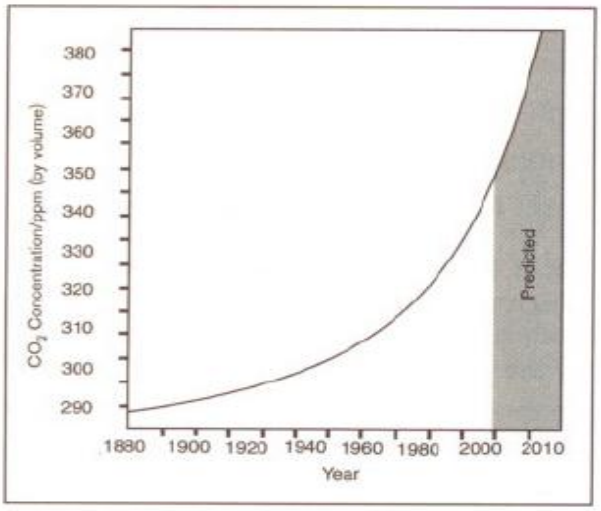


Figura 4. Curva de CO_2 para los últimos 120 años. [37]

La capacidad histórica de los océanos para disolver el dióxido de carbón (CO_2) y la habilidad de plantas y árboles, a través de la fotosíntesis para secuestrar (o remover) cualquier exceso como biomasa que ha sido abrumador por la adicional liberación de CO_2 debido uso de combustibles fósiles, y por deforestación; ambos impulsados por factores económicos.

Niveles atmosféricos de CO_2 han aun incrementado, de $\sim 260\ ppm$(partes por millón) antes de la revolución industrial hasta por encima de $\sim 360\ ppm$, e incluso alcanza cerca de ~ 3 billones

de toneladas de carbón cada año. Esto es, un problema global que requiere soluciones globales, como fue reconocido en las cumbres internacionales de Rio de Janeiro y Kyoto [59].

A través de la historia el transporte en todo el más amplio sentido ha desempañado un papel trascendental en la historia de la humanidad. Manteniendo esto en mente, en el 2003, el anuncio de la administración Bush en Estados Unidos de hacer un aporte importante en investigación y ejecución de proyectos basados en tecnologías de hidrógeno, asimismo se cumple con la apertura de la primera estación de servicio de combustible hidrógeno en la unión norteamericana.

Asimismo ocurre con la Unión Europea con aportes económicos y científicos importantes en esas líneas de investigación sustentadas en hidrógeno con la inauguración de la primera estación de hidrógeno en el mundo, ubicada en Islandia. Simultáneamente la puesta en marcha de una flota demostrativa de buses en diferentes puntos de Europa propulsados exclusivamente por celdas de combustible.

Figura 5. Estaciones de servicio de hidrógeno en el mundo. Rojo: operable, Verde: planeada, Gris: fuera de servicio. [83]

En la figura 5 se evidencia el interés de Japón y un poco menos en China y Corea del Sur en proyectar y ejecutar a un futuro no lejano el cambio al hidrógeno como combustible para la transportación. Como se mencionó anteriormente, tanto los Estados Unidos como la Unión Europea llevan la delantera en estas tecnologías y avances en infraestructura como proyectos reales de desarrollo, concibiendo la dependencia a los recursos no renovables y su posterior control en todos los ámbitos de las ciencias aplicadas a las energías limpias en el mercado internacional.

3. Justificación

Los combustibles fósiles son el 90% del suministro de energía mundial a nivel comercial, ya que las reservas de estos combustibles aún son suficientes, son finitas y su agotamiento limitará el empleo. Existe evidencia que sugiere que la producción de petróleo comenzó a disminuir en muchos países.

El efecto que ha tenido en el cambio del clima global, se presenta como consecuencia de la sostenibilidad del uso de la energía actual. Es claro que las emisiones de gases de efecto invernadero relacionadas con el combustible como el dióxido de carbono, metano y el óxido nitroso entre otros, tienen un gran impacto sobre el clima terrestre.

La energía ha desempeñado un papel crítico en la evolución de la humanidad. A través de los siglos ha habido grandes transiciones en el uso de las fuentes de energía, desde recursos renovables como la potencia animal y humana, el agua, el viento, la madera hasta el sistema actual industrial basado en combustibles fósiles.

George Grant MacCurdy en su trabajo Humans Origins (A Manual of Prehistory) describe la experiencia humana como un viaje evolutivo dirigido al aprovechamiento de la energía. Según MacCurdy "*el grado de civilización de cada época, pueblo o grupo de pueblos se mide por la capacidad de utilizar la energía para promover el progreso o satisfacer las necesidades de la humanidad*".

La energía se ha convertido en una necesidad básica de la sociedad moderna en todas las dimensiones imaginables. Es difícil imaginar a la industria, transporte, comunicaciones, agricultura moderna y otras actividades sin energía. L.A.White antropólogo norteamericano [72] sostiene tres puntos a la hora de medir el "progreso" de una cultura. Primero, que el nivel de desarrollo de una cultura está directamente relacionado la cantidad de energía consumida per

cápita. Segundo, la eficiencia de los medios tecnológicos para el control y la explotación de la energía y tercero, la cantidad de bienes y servicios producidos destinados para cubrir las necesidades humanas.

En la actualidad se disfruta de un estándar de vida sin precedentes y todo esto se le debe a los grandes depósitos de hidrocarburos que se han generado hace millones de años en las profundidades de la tierra.

3.1 Pico de Hubbert

La producción global de petróleo probablemente alcanzará un pico en esta década, después de este máximo declinará tan rápido como creció (* "El término pico de petróleo se refiere a la máxima tasa de producción de petróleo en cualquier lugar bajo consideración, reconociendo que es un recurso natural finito, sujeto a la reducción". Colin Campbell, presidente fundador de la asociación para el estudio de pico del petróleo y gas, ASPO por sus siglas en inglés).

El problema no prevalece en la existencia del pico, sino cuándo ocurrirá, ya que claramente este recurso es finito y se acabará algún día. El mundo no funcionará sin energía, pero el desarrollo de fuentes alternativas a gran escala tomará al menos 10 años [14]. Incluso el declive pudo haber empezado validándose actualmente con las fluctuaciones en el precio, problemas económicos a nivel mundial, incremento de la demanda y estabilidad política de los países productores, podrían ser el preámbulo de una crisis importante.

En 1956, el geólogo estadounidense King Hubbert desarrollo un modelo matemático que describe la producción de petróleo. Predijo para los Estados Unidos que ese pico de producción se daría en los años setenta. Casi todos, dentro o afuera de la industria del petróleo, rechazan el análisis de Hubbert. La controversia se desencadenó hasta 1970 cuando en los Estados Unidos la

producción de petróleo comenzó a caer, dándole la razón a Hubbert, como se puede ver explícitamente en la figura 6.

La tesis de Hubbert a groso modo es bastante clara. La idea es que la producción comienza en cero sube a su máximo cuando se ha explotado la mitad de las reservas y cae nuevamente a cero siguiendo la curva clásica en forma de campana. La producción de petróleo comienza lento y después se acelera a medida que se descubren yacimientos. Luego que se explotan los yacimientos grandes empieza indiscutiblemente el descenso en la producción, ya que los pequeños pozos se hacen más difíciles en cuanto a su practicidad en su explotación, es decir, en la perforación y capacidad real en barriles de crudo.

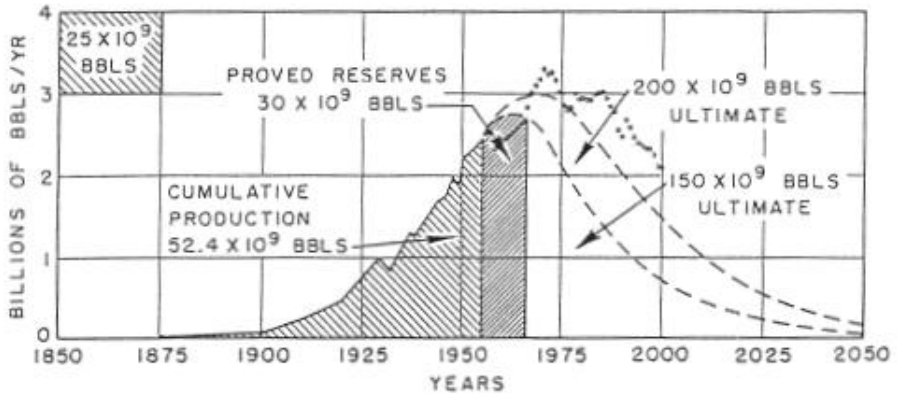


Figura 6. Sobre la grafica original de Hubbert en 1956, la curva discontinua inferior sobre la derecha Hubbert da el estimado para los Estados Unidos de la tasa de producción de petróleo, si el último petróleo detectable debajo de la curva es 150 billones de barriles. La curva discontinua superior para 200 billones de barriles, fue su famosa predicción. El pico de la producción de petróleo se alcanzaría en los Estados Unidos tempranamente cerca de 1970. [14]

Alrededor de 1995, varios analistas comenzaron a aplicar el método de Hubbert a la producción mundial de petróleo y muchos de ellos estiman que el pico se dará entre 2004 y 2008 [14]. En otras palabras, en ese tiempo se habrán extraído la mitad de las reservas. Una vez se toque techo en la producción los precios del petróleo no dejaran de aumentar como resultado de la competencia de los países por la mitad restante.

Un examen más detallado de la curva de Hubbert revela un aspecto de gran relevancia para el futuro. Hubbert observó que se necesitaron 110 años desde 1859 hasta 1969 para producir 227.000 millones de barriles. La primera mitad fue extraída en los primeros cien años, mientras que solo se tardo menos de diez años para la segunda mitad.

En 1971, Hubbert estimo que el 80% central de la producción mundial de petróleo será extraído en un periodo de 58 a 64 años [8].

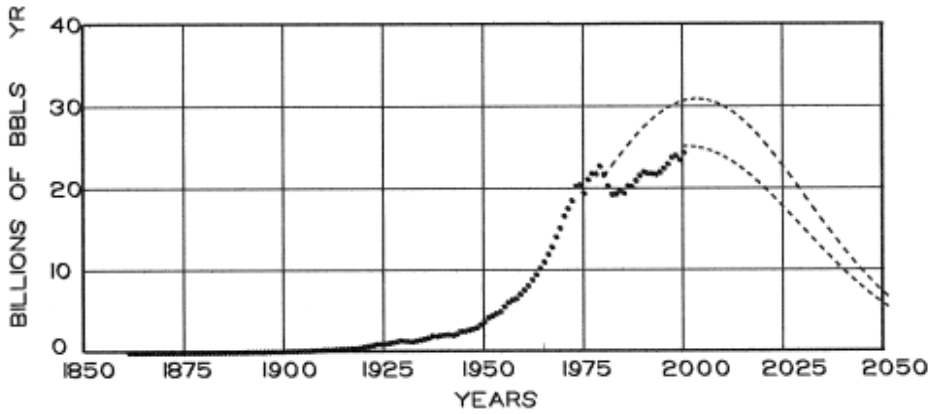


Figura 7. La producción mundial de petróleo a través del año 2000 es mostrado con puntos oscuros. La línea punteada muestra la tasa probable de producción si el ultimo detectable es 1.8 trillones de barriles (curva inferior), o 2.1 trillones. [14]

Basados en los trabajos de Hubbert y modelos informáticos, muchos científicos optimistas coinciden en aplazar diez o treinta años más el pico de producción con argumentos esperanzadores de encontrar grandes yacimientos petrolíferos y el uso de nuevas herramientas tecnológicas para la exploración y extracción. De igual manera, esta brecha temporal es muy pequeña en la historia para que se pueda poner en marcha una iniciativa radical que altere de modo sustancial el año que se producirá el pico, ni con exploraciones ni con proyectos energéticos renovables con rapidez suficiente.

Con una rápida mirada a la grafica (figura 7), Hubbert pronosticó en su momento que se estaría cerca del pico alrededor de una fecha que planteó la acelerada excusa libertaria y de desarme armamentístico con la invasión a Irak.

La guerra de Irán-Irak que dejó un gasto económico que rodea los 150 mil millones de USD referenciados a 1995 [79], se presenta como excusa ideal para reclamar como suyos lo territorios kuwaitíes concretando de forma beligerante las fuertes diferencias entre sostenían estos dos países.

Entre 1990 y 1991 se desató la denominada "tormenta del desierto", guerra entre países aliados encabezados por Estados Unidos y la Gran Bretaña como respuesta a Irak por invadir el emirato de Kuwait. El costo aproximado de esta guerra fue de 102 mil millones USD referenciados a 1995 [79]. En el año 2003, el pueblo estadounidense tuvo un déficit en sus finanzas públicas de al menos 455 mil millones de dólares y aproximadamente 5 a 6 mil millones por mes en costos desde las actividades de cambio- régimen en Irak [38].

No pudo haber un mejor momento histórico predicho por Hubbert para recuperar terreno político en el álgido y caluroso medio oriente. En el plano económico, primordialmente balancear las cuentas que dejo la subida por más de 40 dólares por barril tras la guerra Irán-Irak, la guerra del golfo pérsico, la que se vaticino para el 2003 (Guerra de Irak) y por supuesto allanar un corto pero plausible intervalo de tiempo como futuro energético con base en el petróleo.

El mayor importador de petróleo son los Estados Unidos y el segundo que más lo produce. Sin embargo, en esta clase de informes de importe y producción rara vez muestran que sea el mayor contaminador de emisiones de CO_2. De igual manera en las estadísticas de este organismo internacional se observa que los países miembros del denominado OECD (Organisation for

Economic Co-operation Development) junto a China aportan la mayor y progresiva cantidad de emisiones de efecto invernadero como se puede observar claramente en la figura 8.

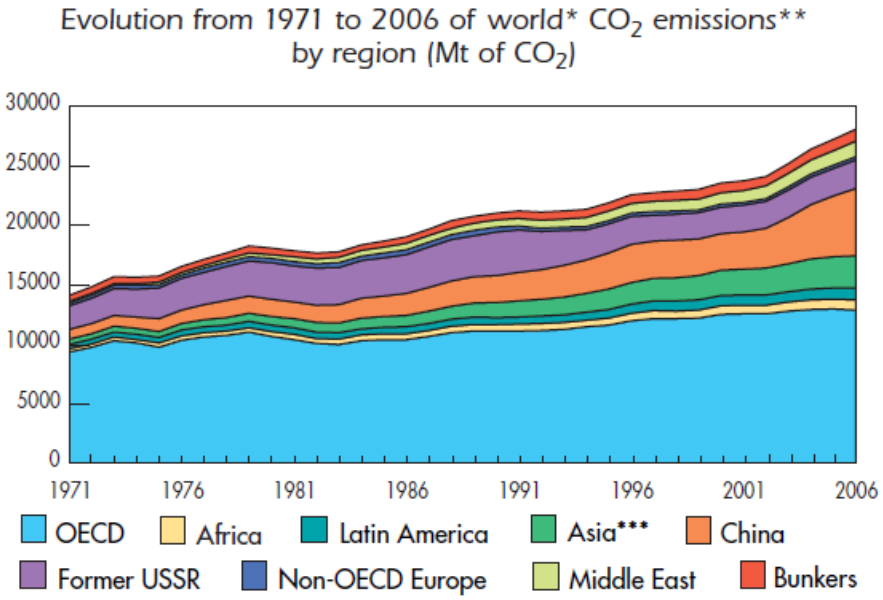


Figura 8. Evolución desde 1971 a 2006 de las emisiones mundiales de CO_2 por región (Mt de CO_2). [27]

Al mismo tiempo las estadísticas y cifras que nos presentan mediante informes y reportes mensuales las organizaciones con voz y voto sobre el tema energético siguen siendo espeluznantes porque resulta imposible esconder el pobre futuro barato de obtención de energía y el gran daño que se continúa haciendo al medio ambiente en el que vivimos y en el que dejamos a las generaciones futuras.

3.2 Economía de Hidrógeno

En 1874 el escritor de ciencia ficción Julio Verne publicó un libro titulado “La isla misteriosa” en el que narraba la aventura de cinco soldados que huían de la guerra civil estadounidense y finalmente llegaron a una pequeña isla. Un día especulando sobre el futuro de la unión

norteamericana alrededor de la industria y el comercio de la nación si se quedará sin carbón, surge la pregunta de uno de los personajes: ¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón?, exclama otro directamente ¡Agua!, y seguidamente explicó su respuesta:

"La electricidad ha podido descomponer el agua en sus elementos primitivos, lo cual hará que se convierta en una fuerza poderosa y manejable (...). Si amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que estaba formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionaran una fuente inagotable de luz y calor de una intensidad de la que el carbón no es capaz (...), el agua será el carbón del futuro".

Dos semanas después de los hechos del World Trade Center y precisamente en esta misma ciudad el presidente de la Royal Dutch Shell, el señor Phil Watts, hizo un anuncio importante en el que Shell se está preparando para el fin de la era de los hidrocarburos [55]. El carbón, el petróleo y el gas natural los grandes combustibles fósiles que han traído al mundo a la era industrial, dejarían el paso en el siglo XXI a un régimen nuevo y revolucionario basado en hidrógeno.

Han existido por muchos años pequeños y grandes esfuerzos para elevar el perfil del hidrógeno. Se han generado proyectos de corto como de largo alcance que corresponden a los aportes económicos de cada región ha realizado. En realidad no se había puesto algún interés real y coherente en cambiar la manera de enfrentar el futuro energético. No obstante, en febrero de 1999 las políticas energéticas de Islandia se propusieron en efectuar el plan ambicioso y arriesgado de ser el primer país en desconectarse virtualmente de los combustibles fósiles y convertirse a su vez en la primera economía basada en el hidrógeno.

El plan en general es convertir toda la flota de transporte terrestre y marítima y después utilizar el hidrógeno para producir electricidad para sus fábricas, oficinas y hogares. El proyecto que ya

está en marcha y que espera ejecutarse por completo en un plazo de veinte años [55] tiene previsto también en exportar hidrógeno, en un principio a países europeos y en consecuencia Islandia se convertiría en el primer exportador de hidrógeno en el mundo.

Los Estados Unidos y la Unión Europea no se han quedado atrás con sus legislaciones e inversiones para depender en menor medida de los combustibles fósiles.

Anuncios en enero de 2002 sobre la dependencia norteamericana del petróleo y la necesidad de reducir e implementar soluciones en la línea del hidrógeno y el correspondiente del año 2003 en el que el presidente George Bush en un discurso sobre el estado de la unión norteamericana dijo: *"Propongo un financiamiento de 1200 millones de dólares para la investigación con el fin de que los Estados Unidos se convierta en el pionero en el mundo en materia de automóviles limpios propulsados por hidrógeno (...) una medida crucial y proteger nuestro ambiente de una manera de que las generaciones anteriores no pudieron imaginar. Únanse a mí en esta importante innovación para que nuestro aire sea significativamente más limpio y nuestro país mucho menos dependiente de fuentes de energía alternas"*

G.W. Bush Enero 28 de 2003 www.eltiempo.com.

La unión europea en abril de ese mismo año entregó a investigación y desarrollo 54 millones de euros y a la par se construye la primera estación de combustible de hidrógeno en Islandia. Tres meses después Shell y General Motors inauguran la primera estación de combustible de hidrógeno en California apoyadas ferozmente por el conocido mundialmente por sus trabajos en el cine y ahora gobernador del estado de California el señor Arnold Schwarzenegger en el que su proyecto abarca conectar su estado con Vancouver Canadá con estaciones de Hidrógeno a lo largo de la carretera.

En octubre de 2002, Romano Prodi presidente de la Unión Europea, realizó un espectacular anuncio que pretende convertir a Europa como la superpotencia de hidrógeno basada enteramente integrada y basada en energía renovables [55] (el autor Rifkin sirve como asesor personal del presidente Prodi y en calidad de tal preparó el informe que llevó a la iniciativa Europea).

El objetivos de la Unión Europea en el campo de la energía renovable son los más ambiciosos del mundo. En el 2010, el 22% de la electricidad y el 12% de toda la energía producida debe proceder de fuentes renovables [55]. El presidente Prodi tiene la mente clara dado que con hechos a través de la historia se vislumbrado y llevado a la realidad tales proyectos de desarrollo basados en el momento que se vive y el futuro que está por venir.

En el siglo XIX, Inglaterra se convierte en potencia mundial al decidir emplear sus grandes reservas de carbón en el motor de vapor y la industrialización se abrió camino. Del mismo modo Estados Unidos se convierte en la principal potencia mundial del siglo XX empleando sus yacimientos y controlando la producción mundial del petróleo. Prodi cree que Europa desempeñara el mismo papel en el siglo XXI convirtiéndose en la superpotencia mundial en la utilización de las celdas de combustible de hidrógeno.

4. Teoría

4.1 Electrólisis del agua

El agua puede ser disociada en dos moléculas diatómicas en hidrógeno y oxígeno. Es un proceso donde se presenta la aplicación de dos potenciales termodinámicos. En los procesos químicos se producen cesiones y absorciones de energía del sistema al medio por lo tanto cabe la idea que los reactivos como los productos almacenan una determinada cantidad de energía, siendo la diferencia entre ambas la que entra en juego en la reacción química.

En la electrólisis, un mol de agua produce un mol de gas de hidrógeno y medio mol de gas de oxígeno en sus formas diatómicas normales. Un análisis detallado se hace con el uso de los potenciales termodinámicos y la primera ley de la termodinámica (* Conservación de la energía "al variar la energía interna de un sistema cerrado se produce calor y trabajo").

Este proceso se presume que se hace a 298 K y 1 atm. de presión y los valores relevantes son tomados de la tabla 1 de propiedades termodinámicas,

Cantidad	H_2O	H_2	$\frac{1}{2}\ O_2$	***Cambio***
Entalpía	$-285.83\ kJ$	0	0	$\Delta H = 285.83\ kJ$
Entropía	$69.91\ J/K$	$130.68\ J/K$	$\frac{1}{2} \times 205.14 J/K$	$T\Delta S = 48.7\ kJ$

Tabla 1. Propiedades termodinámicas electrólisis del agua.℃

Este proceso debe proveer energía para la disociación más la energía para expandir los gases producidos. A 298 K, 1 atm el trabajo hecho por el sistema es

$$W = P\ \Delta V \tag{1}$$

La relación entre volumen y temperatura de una cierta cantidad de gas ideal (* gas ideal: gas hipotético formado por partículas puntuales sin atracción ni repulsión y cuyos choques son perfectamente elásticos, es decir donde se conserva la energía cinética y el momento) mantenido a presión constante, se puede expresar como

$$V_1 = \frac{V_2 T_1}{T_2} \tag{2}$$

La relación entre volumen V y volumen molar está dado por

$$V = nV_m \tag{3}$$

(Volumen molar: experimentalmente se ha podido comprobar que el volumen que ocupa un mol de cualquier gas ideal en condiciones normales 1 atm y 273. 15 K es 22.4 litros.)

$$W = PnV_m \frac{T_1}{T_2} \tag{4}$$

Finalmente,

$$W = (101.3 \times 10^3 Pa)(1.5\, moles)\left(22.4 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol}\right)\left(\frac{273\, K}{298\, K}\right) \tag{5}$$

$$W = 3118\, J \tag{6}$$

La descomposición del agua en sus constituyentes requiere el empleo de un aporte energético equivalente al calor de formación (o entalpía de formación).

Según Williams y Williams [74] el concepto de calor de formación es tan útil que debería ser separado para un énfasis especial. Es, por definición, el calor absorbido o involucrado en la síntesis de un mol de un compuesto desde sus elementos, todos sus elementos vienen en sus

estados estándar (* estados estándar o normales: el estado estándar o normal de una sustancia, es la forma pura más estable de la misma a presión de 1 bar y a la temperatura T especificada).

Si la sustancia es un gas a esa presión y temperatura, el estado estándar se elige como aquel en el que el gas se comporta como un gas ideal. El calor de formación de un elemento en su estado estándar es arbitrariamente tomado como cero (* existe una ambigüedad en la escogencia de la referencia estándar para muchos de los elementos, como ejemplo el carbono existe en dos formas sólidas cristalinas a 25 ℃ el diamante y el grafito y este último es usado como estándar [5]).

Como consecuencia de la primera ley de la termodinámica se obtienen las leyes termoquímicas que explican y sustentan las reacciones. En la ley de Lavoisier y Laplace "El calor requerido para descomponer un compuesto es igual al calor envuelto en su formación" (* en 1780 Lavoisier y Laplace presentaron la ley que lleva su nombre que "el cambio energético que acompaña a una reacción química es de magnitud igual, pero signo opuesto al que va asociado a la reacción de sentido opuesto" [5]), por ejemplo,

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \Rightarrow \Delta H = -393.5\ kJ \tag{7}$$

$$CO_{2(g)} \rightarrow C_{(s)} + O_{2(g)} \Rightarrow \Delta H = 393.5\ kJ \tag{8}$$

Para nuestro caso

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \tag{9}$$

$$\Rightarrow \Delta H = 285.83\ kJ\ o\ 68.32\ \frac{kcal}{mol} \tag{10}$$

De la definición de entalpía (H) como "contenido calórico" del sistema, se tiene

$$H = U + PV \tag{11}$$

que es una función de estado (* contenido calórico H es la energía interna más esa energía en forma de PV para poder dilatar o expandir el sistema) y es completamente independiente de la manera de como se logró aquel, por ello se mide su variación que expresa una medida de la cantidad de energía o cedida en un sistema termodinámico [40] (* sistema termodinámico: una parte del universo que se aísla para su estudio). Por consiguiente, el calor envuelto en cualquier reacción química a presión constante siempre se observa representado en un ΔH [74], por lo tanto se puede escribir:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{FORMACION\ DE\ PRODUCTOS} - \sum \Delta H_{FORMACION\ DE\ REACTANTES} \qquad (12)$$

En teoría la ecuación anterior nos permitiría calcular ΔH para cualquier reacción química. El factor limitante, es nuestro incompleto conocimiento de los calores de formación de los compuestos.

En las reacciones endotérmicas el contenido energético de los productos es superior al de los reactantes; el sistema ha pasado de un estado inicial menos energético a un estado final más energético y para ello ha sido precisa la absorción de la cantidad correspondiente de energía del medio. En las reacciones exotérmicas sucede lo contrario.

Estos cambios de energía en las reacciones se deben a la propia naturaleza de los procesos químicos. En una reacción química suceden rupturas de enlaces y una posterior recomposición de los átomos resultantes en moléculas diferentes, formadas por nuevos enlaces. Los enlaces son distintos y por consiguiente la energía de enlace (que es la misma para romperlos) de ahí que toda la reorganización implique una variación del contenido energético del sistema. Si los enlaces de los productos, son en conjunto más fuertes que los reactivos, habrá sido necesario un aporte energético y la reacción será entonces endotérmica.

Según la definición de entalpía, el cambio de energía interna debe ser acompañado por la expansión de gases producidos y claramente el cambio en la entalpía hace que se logre la electrólisis, por consiguiente,

$$\Delta \mathrm{U} = \Delta H - P\Delta \mathrm{V} \tag{13}$$

Con los datos de la tabla 2 y lo obtenido para el trabajo hecho por el sistema, tendremos,

$$\Delta U = 285.83\ kJ - 3.11\ kJ \tag{14}$$

$$\Delta U = 282.72\ kJ \tag{15}$$

(* En un vaso de agua a temperatura ambiente a escala macroscópica no aparenta tener ninguna energía pero microscópicamente tiene energía cinética (translación rotación y vibración) y fuerzas intermoleculares asociadas a la energía potencial, más concretamente la energía interna es la suma de la energía cinética y la energía potencial del sistema a escala micro).

Sin embargo, no es necesario disponer de esta cantidad entera de energía en forma de energía eléctrica. Dado que la entropía aumenta en el proceso de disociación, la cantidad $T\Delta S$ puede ser facilitada por el medio ambiente a la temperatura T.

Aunque no es posible conocer entalpías absolutas [74] por razones enunciadas anteriormente, es posible calcular entropías absolutas o estándar. Si todo movimiento atómico cesa a 0 K, todas las sustancias cristalinas perfectas pueden tener entropía cero a esta temperatura (* la tercera ley de la termodinámica fue claramente estipulada por G. N. y M. Randall: “Si la entropía de cada elemento en algún estado cristalino esta tomado como cero a temperatura absoluta cero, toda sustancia tiene una finita y positiva entropía, pero al cero absoluto de temperatura, la entropía puede llegar a cero y nos trae el caso de una sustancia cristalina perfecta”).

La entropía estándar de los elementos no se asigna convencionalmente como cero que difiere claramente de la entalpía de formación. (* La entropía estándar es el valor de entropía medidos en condiciones normales de presión y temperatura).

El tercer principio permite obtener los valores absolutos de las entropías de las sustancias químicas a partir de medidas calorimétricas [5]. La variación de la entropía entre 0 K y la temperatura T se obtiene de la ecuación, que a su vez es la definición de entropía

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{dQ_{REV}}{T} \tag{16}$$

(* Proceso reversible $\Delta S = 0$, proceso irreversible es aquel que tras de pasar del estado inicial al estado final es imposible volver al estado inicial sin producir algún tipo de cambio al entorno [45]).

Tenemos que S^0 es cero para cuerpos materiales que forman cristales perfectos

(* Si $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ como el proceso es isobárico $dS = \frac{C_p}{T} dT$, por lo tanto se puede calcular las entropías estándar o absolutas, [40] y [9].

La ecuación (16) se puede evaluar midiendo los calores molares y de transformación. Cuando una fase es homogénea cualquiera, se calienta desde T_1 a T_2 el incremento de entropía se calcula

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \, d(\ln T) \tag{17}$$

cuya integración se puede realizar si los valores de C_P se pueden evaluar (* $C_P \; vs \; Log \; T$ y $\frac{C_P}{T} \; vs \; T$ [5]).

Formalmente de la tercera ley de la termodinámica “La entropía de una pura, sustancia cristalina perfecta es cero a cero absoluto de temperatura” [11].

El cambio de la entropía estándar en una reacción química es calculado a partir de los datos tabulados en gran parte de la misma manera que el cambio de entalpía estándar. Sin embargo existe una importante diferencia, la entropía estándar de los elementos no le asigna un valor convencional de cero (viene de la tercera ley).

Las entropías absolutas son usadas para calcular entropías estándar de formación ΔS_F^0 para varios compuestos de interés, se tiene entonces,

$$\Delta S_F^0 = \sum S_{PRODUCTOS}^0 - \sum S_{REACTANTES}^0 \quad (18)$$

(Ejemplo $Fe_2O_{3\,(s)} + 3H_{2\,(g)} \rightarrow 2Fe_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$ (19)

$$\Delta S^0 = S_{FINAL}^0 - S_{INICIAL}^0 \quad (20)$$

por tanto, con valores tomados de [11],

$$\Delta S^0 = 2\overline{S^0}\,(Fe,(s)) + 3\overline{S^0}\left(H_2O,(l)\right) - \overline{S^0}\left(Fe_2O_3,(s)\right) - 3\overline{S^0}\,(H_{2,}(g)) \quad (21)$$

$$\overline{S^0} = R(2(3.28) + 3(8.41) - 10.51 - 3(15.70)) \quad (22)$$

$$\overline{S^0} = -214.7\ \frac{J}{Kmol} \quad (23)$$

de aquí la entropía de gases es mucho más grande que la entropía de fases condensadas y existe un gran decrecimiento en la entropía de esta reacción).

Por lo tanto en la electrólisis del agua

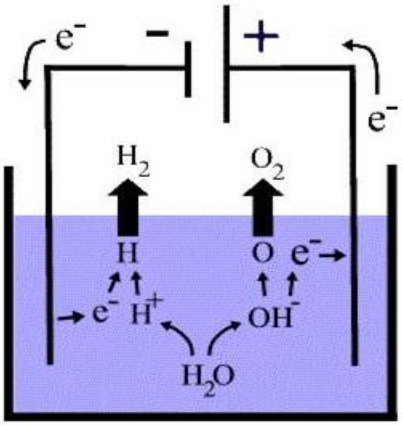


Figura 9. Desprendimiento de oxígeno en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. [83]

$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{2\,(g)} + \frac{1}{2}O_{2\,(g)} \tag{24}$$

$$S^0_{PRODUCTOS} = 130.68\ \frac{J}{K} + \frac{1}{2}\left(205.14\ \frac{J}{K}\right) \tag{25}$$

$$S^0_{REACTANTES} = 69.91\ \frac{J}{K} \tag{26}$$

$$\Delta S^0_F = 163.34\ \frac{J}{K} \tag{27}$$

y el termino $T\Delta S$ con $T = 298\ K$ es $T\Delta S \cong 48.7\ kJ$.

La cantidad la cual debe ser suplida por la fuente de energía eléctrica es realmente el cambio en la energía libre de Gibbs (* $-dG = dW_{UTIL}$ es el trabajo neto que el sistema, sin contar el que consume en la expansión, [5]).

por lo tanto,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{28}$$

$$\Delta G = 285.83\ kJ - 48.7\ kJ = 237.1\ kJ \tag{29}$$

La variación de la energía libre es en realidad una medida de la espontaneidad o afinidad del proceso, por consiguiente, el descenso de la energía libre de Gibbs a presión constante es la tendencia de un fenómeno a producirse de forma espontánea [5]. Desde el proceso de la electrólisis resulta en incremento de la entropía. El medio "ayuda" el proceso contribuyendo la cantidad $T\Delta S$, es una reacción endotérmica y tiende a evolucionar espontáneamente en sentido opuesto, ya que $\Delta G > 0$.

El potencial mínimo teórico para la descomposición del agua, teniendo en cuenta las leyes de Faraday para la electrólisis, se calcula de una manera relativamente rápida pero antes se debe entrar un poco en la segunda ley de Faraday y más adelante servirá para retomar fácilmente los conceptos y cálculos que tendrán como base estas leyes (* primera ley de Faraday: "La cantidad de material electrolíticamente liberado n, es proporcional al tiempo y la corriente, es decir a la carga eléctrica transportada Q ($n \propto Q$)" [25]) (* segunda ley de Faraday: "aplica a la relación Q y cantidad arbitraria de material $Q = n \cdot Z \cdot F$ ó $I \cdot t = n \cdot Z \cdot F$" [25]).

Un mol de iones univalentes transporta una carga de $96484\ C$. Este número se conoce como "numero de Faraday (F)" y es la magnitud de la carga eléctrica por mol de electrones, es decir,

$$F = N_A \cdot e \tag{30}$$

(* $N_A = 6.02 \times 10^{23}\ mol^{-1}$, $e = 1.605 \times 10^{-19}\ C$ y $1C = 6.23 \times 10^{18}\ electrones$ [5]).

La segunda ley de Faraday explícitamente dice que "Las masas de elementos que se depositan en los electrodos son proporcionales a los equivalentes químicos" (* equivalente químico de un elemento es el cociente entre el peso gramo atómico de ese elemento y su valencia $E_q = \frac{P_a}{V}$, por consiguiente, el número o constante de Faraday F trae el hecho de la segunda ley en el cual para

depositar el equivalente químico de cualquier elemento se necesita la misma cantidad de electricidad 96464 culombs), la carga del material liberado está determinado por F,

$$Q_m = z \cdot F \tag{31}$$

donde z es el número de electrones que son intercambiados en orden hacia la liberación de una partícula en el electrodo. En el caso de la liberación de hidrógeno $z = 2$. El valor teórico Q_m, puede calcularse fácilmente usando la ecuación inmediatamente anterior, como sigue,

$$Q_m = 2 \cdot F = 192968 \ \frac{C}{mol} \tag{32}$$

Por lo tanto, la energía que debe entregar la fuente es la denominada ΔG o energía libre de Gibbs, por tanto la ecuación que traduce esta energía a potencial es

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E \tag{33}$$

de donde resulta $1.23\ V$ a 25℃ [52].

En la práctica las pérdidas de energía eléctrica correspondientes a la caída óhmica en el electrólito y en los propios electrodos, como también la necesidad de vencer las sobretensiones de polarización en la superficie de los mismos, y obligan a trabajar sensiblemente por encima, es decir, entre $1.8\ y\ 2.2\ V$ por celda electrolítica (* sobretensión de polarización: los productos de la electrólisis se desprenden de la superficie en forma de burbujas, lo que, unidos a la diferencia de concentración iónica en el medio y en la interfase electródica, origina los fenómenos de polarización responsables de la sobretensión correspondiente. El valor de la misma depende de condiciones operativas como la temperatura, densidad de corriente, concentración de electrólito y factores de diseño como la naturaleza de los electrodos su geometría y su separación [52]).

4.2 Celda de combustible tipo PEM de Hidrógeno

Hidrógeno y oxígeno pueden ser combinados en una celda de combustible para producir energía eléctrica. Una celda de combustible usa una reacción para proveer un voltaje externo, como lo hace una batería (pila común), pero difiere en que el combustible se abastece continuamente en forma de gas hidrógeno y oxígeno. Sus productos son energía eléctrica, agua y calor haciéndola altamente eficiente.

Combinando un mol de gas de hidrógeno y medio mol de gas de oxígeno desde sus formas diatómicas normales produce un mol de agua. Este proceso se presume a 298 K y 1 atmósfera de presión (condiciones normales), los valores que se obtienen

Cantidad	H_2	$\frac{1}{2}O_2$	H_2O	***Cambio***
Entalpía	**0**	**0**	$-285.83\ kJ$	$\Delta H = -285.83\ kJ$
Entropía	$130.68\ J/K$	$\frac{1}{2} \times 205.14\ J/K$	$69.91\ J/K$	$T\Delta S = -48.7\ kJ$

Tabla 2. Propiedades termodinámicas celda de combustible.

a su vez también tenemos,

$$W = -3118\ J \tag{34}$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = -282.72\ kJ \tag{35}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -237.1\ kJ \tag{36}$$

para este caso ideal, la energía del combustible convertida en energía eléctrica con eficiencia de $\frac{237.1}{285.8} \times 100\ \% = 83\ \%$. Esto es mucho mayor que la eficiencia ideal de la facilidad de generación que quema hidrógeno y usa el calor para impulsar un generador.

Aunque las celdas de combustible no se acercan a una eficiencia ideal, aún todavía son más eficientes que cualquier planta de energía que quema combustible. La energía libre de Gibbs es la que realmente se tiene que suplir si se desea conducir la reacción (electrólisis) o la cantidad que puede obtenerse si la reacción trabaja para nosotros. Por lo anterior en el par electrólisis/celda de combustible donde el cambio en entalpía es $\approx 285.5\ kJ$, es necesario poner $237.1\ kJ$ de energía para conducir la electrólisis más la contribución en calor del medio en $T\Delta S\ \cong 48.7\ kJ$ facilitando el proceso. En el otro camino en la celda de combustible se dispone de $237.1\ kJ$ como energía eléctrica, pero tiene que verter $T\Delta S\ \cong 48.7\ kJ$ al medio.

4.2.1 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM de hidrógeno

La manera habitual y fácil de aprovechar la energía de los combustibles es quemarlos, en efecto, para que la energía térmica que se produce se convierta en energía mecánica como sucede con los motores que diariamente encontramos en el entorno, que mientras tengan gasolina, diesel o biodiesel (hidrocarburo) en sus tanques y por ende se mantengan encendidos arrojaran humos contaminantes que son resultado de este proceso de conversión energética.

Los motores de combustión interna, como también las grandes centrales eléctricas que proveen energía eléctrica a los hogares oficinas e industrias, siguen el proceso de conversión en el momento en que entra en juego la energía térmica que limita drásticamente la eficiencia; se dice que el proceso está limitado por la eficiencia termal del ciclo de Carnot. La eficiencia térmica del ciclo de Carnot, la cual es la medida de la máxima eficiencia de una reacción química de una maquina térmica [43],

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \tag{37}$$

donde T_C y T_H son las temperaturas de la reserva de baja temperatura y de alta temperatura o es equivalente cambiar a T_C y T_H por Q_C y Q_H que es el calor transferido a la sustancia de trabajo desde la reserva de alta temperatura y el calor entregado de las sustancia de trabajo a la reserva de baja temperatura respectivamente. (* eficiencia termal o eficiencia de una máquina es una medida de su habilidad de transformar energía en trabajo

$\eta = \frac{energia\ que\ tenemos}{energia\ que\ pagamos\ por\ obtenerla} = \frac{|W|}{|Q_H|}$ eficiencia de cualquier maquina [22]).

En la celda de combustible por el contrario ocurre que la energía del combustible se convierte directamente en energía eléctrica a través de una reacción electroquímica sin mediar proceso alguno de combustión.

El dispositivo conceptualmente es simple. Una celda de combustible está constituida por dos electrodos separados por un electrólito conductor de iones pero no de electrones. En el electrodo negativo ocurre la reducción (o ganancia de electrones) del oxígeno del aire y en el positivo la oxidación (o pérdida de electrones) del combustible (normalmente Hidrógeno, metanol u otros), es un mecanismo denominado en química reducción-oxidación (redox).

La función principal del electrólito es conducir iones de un electrodo a otro. Para que exista un flujo continuo de iones en el electrólito se debe tener conexión externa entre los electrodos (resistencia de carga) que permita el flujo de electrones.

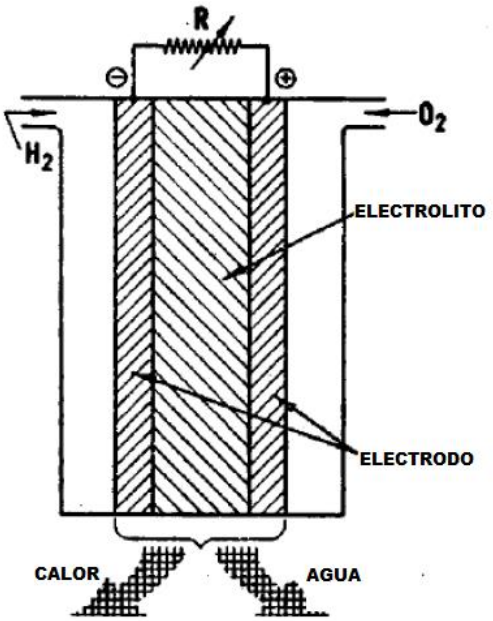


Figura 10. Esquema de las partes básicas de una celda de combustible con circuito externo. [42]

En la figura 10, puede apreciarse que el dispositivo es abierto en el que entra el combustible, (hidrógeno) que de alguna manera se pone en contacto con el electrodo anódico y el aire (oxígeno) entra en contacto con el electrodo catódico.

Cada molécula de hidrógeno al entrar en contacto con el ánodo catalítico (* catalíticos: electrodos con carga de platino, plata o alguna aleación que tenga estas propiedades de animar la reacción), se reduce dejando los electrones y por otro los cationes también. Tanto los electrones como lo cationes viajan por caminos distintos.

Lo que ocurre es una ruptura del enlace de hidrógeno por quimisorción, cada hidrógeno interactúa independientemente con el sustrato y por tanto es adsorbido finalmente por la superficie catalítica. La reacción global electroquímica en el ánodo es

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (38)$$

mientras que la reacción global de reducción en el cátodo es

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad (39)$$

Los iones H^+ viajan a través del electrólito hacia el cátodo como se puede observar en la figura 11, haciendo posible la coexistencia electrónica-iónica y gas, asimismo formación de agua.

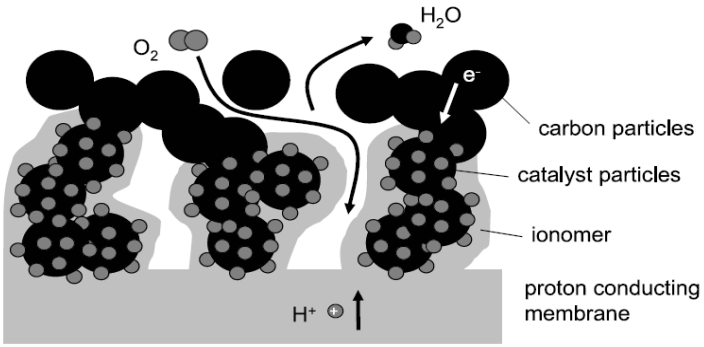


Figura 11. Reducción del oxígeno en el cátodo y formación de agua. [58]

Independiente del tipo de celda de combustible todas con dos componentes básicos con misión específica propios de su construcción y un componente que no hace parte de la celda en sí misma; estos son: los electrodos, el electrólito y la carga. Este último es la resistencia del circuito que varía con la necesidad de consumo energía eléctrica, pero en lo que concierne a la existencia del flujo iónico y el electrónico es trascendental.

El electrodo de una celda de combustible del tipo membrana de intercambio iónico (PEMFC por sus siglas en inglés Protonic Exchange Membrane Fuel Cell) está formado por un electrocatalizador (porque funciona o hace parte de un electrodo) disperso sobre un material de soporte poroso y a la vez conductor. Una capa difusora de gases que puede ser el propio soporte del electrocatalizador o un elemento adicional que permite la difusión de los gases hacia él.

El material de soporte debe tener buena conducción, alta durabilidad, capaz de mantener la dispersión de las partículas del electrocatalizador e inerte químicamente por lo general se usa el grafito. De igual manera se usan capas difusoras para que el gas llegue uniformemente al material particulado. Esta capa es un medio poroso, hidrofóbico químicamente estable y por supuesto buena conductora de electrones, donde se sitúa el platino (figura 12), a menudo se usan telas o papel de carbón.

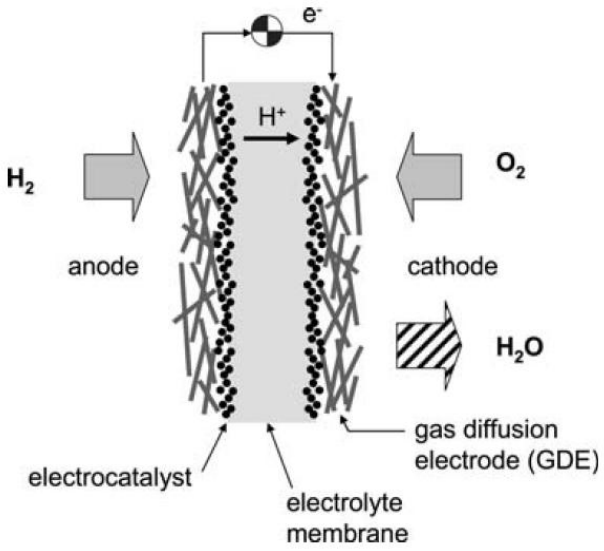


Figura 12. Este dispositivo se le conoce como ensamble electrodo membrana (y por sus siglas en inglés MEA). [58]

Los metales nobles se caracterizan por su buena actividad catalítica y por ser poco reactivos químicamente, sin embargo estos electrodos con cargas nano y micrométricamente particulados de metal son limitados desde el punto de vista económico para su uso a gran escala, no obstante suficientes para conseguir altas densidades de corriente y por tanto de potencia. Por lo anterior se desarrollan investigaciones contínuas en materiales que por lo menos imiten el carácter catalítico igual o superior de estos metales nobles, aunque en algunos casos no tengan comportamiento metálico.

Existen especies químicas que absorben concretamente sobre el platino, que impiden el libre desarrollo de la reacción electroquímica. Es el caso del monóxido de carbono (CO) que bloquea el electrocatalizador en concentraciones superiores a $10\,ppm$ [42]. El (CO) aparece como impureza después de los procesos para la obtención del hidrógeno, es por ello que se intenta estudiar aleaciones con rutenio y otros para completar la oxidación del monóxido de carbono.

El electrólito para una PEMFC es una membrana conductora de iones. Se trata de un medio que permite el paso de iones positivos e impide el de electrones, además de separar los gases presentes en el ánodo y el cátodo.

En la búsqueda de nuevas membranas se plantea en el diseño que sean mecánicamente resistentes, altamente conductivas y estables químicamente. Es necesario y primordial que la membrana conserve un alto grado de humedad, lo que limita su temperatura de trabajo alrededor de los 80 grados Celsius (el material que cumple hasta el momento con estas características es el polímero conocido comercialmente como Nafion para celdas de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane).

El nivel de humedad se logra con la circulación de agua a través de la membrana siguiendo los siguientes procesos: arrastre electrosmótico de protones unidos a moléculas de agua, este flujo deshidrata el ánodo e hidrata el cátodo, ahora bien acto seguido se presenta el flujo de retorno o difusión por acumulación de agua hacia el ánodo.

Las placas bipolares sirven como empaquetadura y a la vez para conectar varias celdas en serie, teniendo además canales para realizar la distribución de gases a los electrodos, incluso los canales pueden tener disposiciones distintas. Son la mayor parte del peso y volumen de los dispositivos celda de combustible (figura 13).

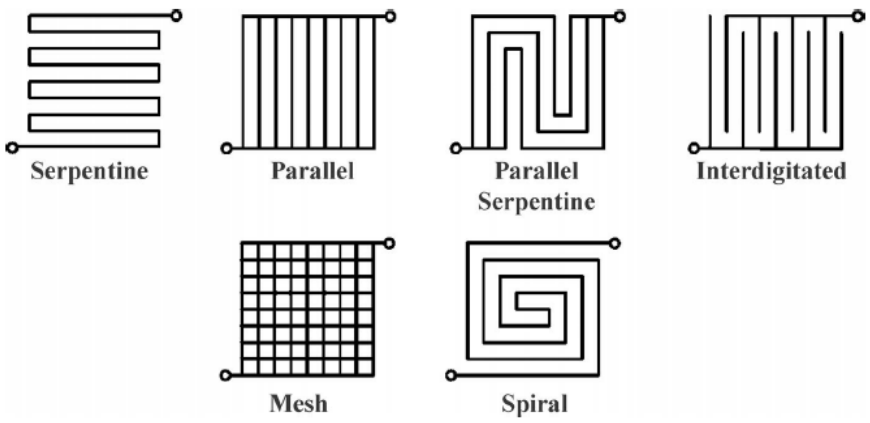


Figura 13. Tipos de maquinado de placas bipolares para optimizar el contacto de los gases con los electrocatalizadores. [15]

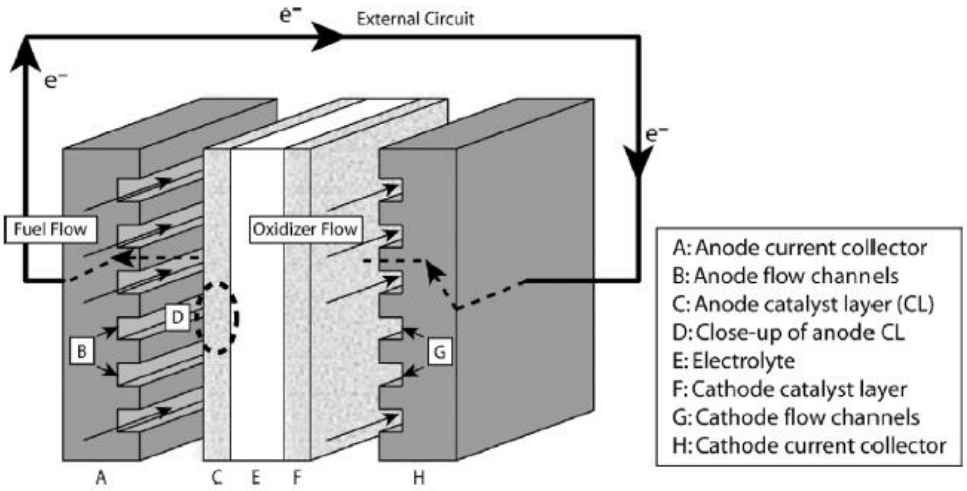


Figura 14. A: Ánodo colector de corriente, B: Ánodo canales de flujo, C: Ánodo capa de catalizador, D: Zona cercana ánodo y capa catalizadora, (capas difusoras), E: Electrólito o membrana de transporte iónico, F: Cátodo capa de catalizador, G: Cátodo canales de flujo, H: Cátodo colector de corriente. [15]

En la figura 14 se muestra esquemáticamente una celda de combustible genérica con los componentes comunes de la mayoría de los diseños desarrollados.

4.2.2 Curva de polarización

La curva típica de caracterización Voltaje – Corriente de una celda de combustible operando en condiciones normales de presión y temperatura. En la figura 15 se observa el comportamiento de voltaje y varias de sus caídas. Múltiples factores contribuyen a pérdidas irreversibles (caídas de voltaje) que causan que el voltaje en la celda sea menor al teórico o ideal. Las pérdidas, las cuales son conocidas también como polarización, originada primordialmente en relación a: la polarización de activación, polarización óhmica, polarización por concentración. Cada una de las anteriores están asociadas con una caída de voltaje y es predominante en una región particular de densidad de corriente (baja, media y alta).

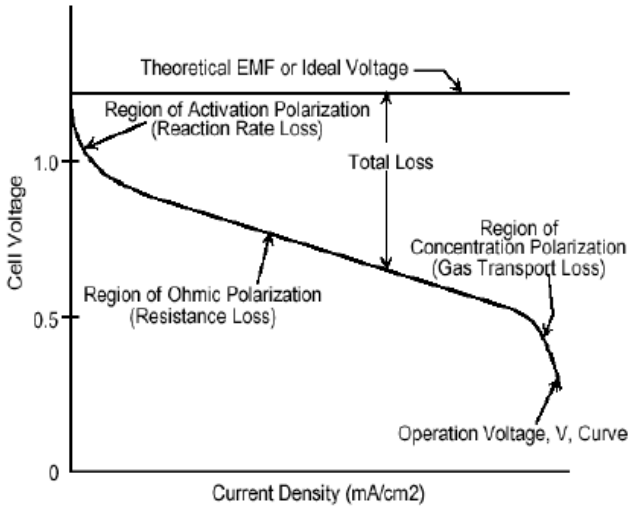


Figura 15. Caracterización Voltaje-Densidad de corriente de una celda de combustible. [13]

Para una PEMFC individual donde se usa hidrógeno y aire el máximo voltaje esperado se obtiene con base en la energía libre de Gibbs, $1.23\,V$ aproximadamente a $25\,℃$ y presión atmosférica como se calculó teóricamente como voltaje necesario para que ocurra el desprendimiento de hidrógeno y oxígeno en la celda electrolítica. Un voltaje de salida alto se

puede conseguir conectando varias celdas de combustible en serie. El área de las celdas decide la corriente de salida.

4.2.3 Polarización por activación

Físicamente la polarización de activación representa la pérdida de voltaje requerida para iniciar la reacción. Es lo que ocurre similarmente dentro de la cámara de combustión cuando se mezclan el vapor del combustible (por ejemplo gasolina) y el aire. Es necesaria la ignición como entrada energética al sistema para habilitar la reacción espontánea. En un sistema electroquímico esto se manifiesta como pérdida de la energía potencial máxima teórica, representado por el potencial teórico en circuito abierto.

La pérdida por polarización de activación (domina a bajas densidades de corriente) está presente cuando la razón de reacción electroquímica en la superficie electródica es controlada por la lenta cinética en los electrodos. A la vez que se incrementan las pérdidas por activación aumenta la densidad de corriente. Las pérdidas por activación pueden obtenerse por la ecuación de Tafel

$$\Delta V_{act} = A\ ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \tag{40}$$

donde A es una constante (alta en valor si la reacción electroquímica es lenta o pequeña si la reacción es rápida), V el sobrepotencial, la constante i_0 es la densidad de corriente a la cual el voltaje comienza a caer (es alto numéricamente si la reacción es rápida).

El termino i_0 merece un poco de detalle ya que su definición literal es algo inexacta. En la superficie del electrodo donde entra el oxígeno tiene lugar la reacción

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{41}$$

A cero densidad de corriente se podría suponer que no hay actividad en el electrodo y que la reacción no tiene lugar. Esto no es así, de hecho los procesos de reducción y oxidación están ocurriendo al tiempo pero en direcciones distintas con la misma razón. Hay un equilibrio expresado como

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O \tag{42}$$

En consecuencia, existe un flujo continuo de carga hacia adelante y hacia atrás desde y hacia el electrólito, esta es la densidad de corriente i_0 de "intercambio".

Es evidente que, si la densidad es alta, entonces la superficie del electrodo es más activa y una corriente en una dirección en particular es más probable a fluir. La densidad i_0 es crucial controlando el desempeño del electrodo en una celda de combustible [34]. Es inevitable hacer este valor lo más alto posible.

Se podría imaginar una celda de combustible en la que solo hubiese pérdidas de potencial por polarización de activación en un electrodo, este voltaje podría estará dado por

$$V = E - A\, ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \tag{43}$$

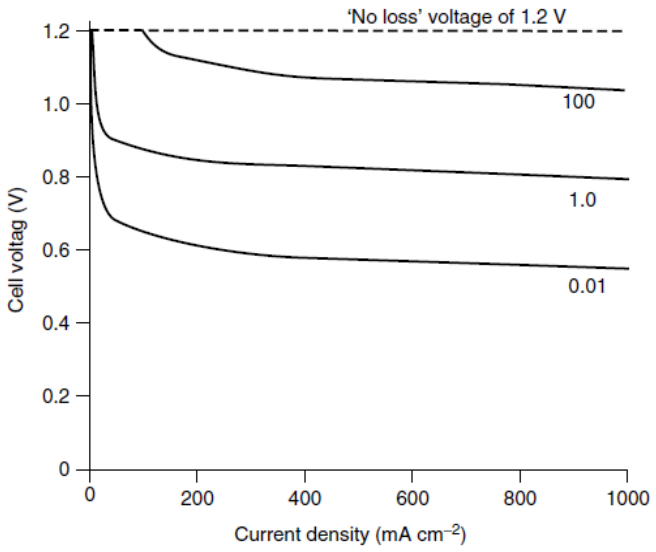


Figura 16. Se asume pérdidas de potencial debido únicamente por polarización de activación en un electrodo, para valores de densidad de corriente de intercambio $i_0 = 0.01, 1.0\ y\ 100\ \ mA/cm^2$. [34]

La importancia i_0 se puede visualizar claramente en la figura 16. El efecto para muchos valores de densidad de corriente es reducir el voltaje de la celda. Para una cantidad pequeña de densidad de corriente, la caída de potencial será grande. Se puede notar que para $i_0 = 100\ mAcm^{-2}$ no existe una caída drástica del voltaje hasta la densidad de corriente i es más grande que $100\ mAcm^{-2}$.

Normalmente para celdas de hidrógeno el sobrepotencial hacia el ánodo es despreciable con respecto al cátodo (oxígeno). Para bajas temperatura para una PEMFC desempeñándose con oxígeno del aire a presión normal, valores típicos de i_0 son $0.1\ mAcm^{-2}$ hacia el cátodo y alrededor de $200\ mAcm^{-2}$ hacia el ánodo.

4.2.4 Polarización óhmica

Son las pérdidas debidas a la resistencia eléctrica de los electrodos y la resistencia al flujo de iones en el electrólito. La caída del voltaje es la resultante de un comportamiento lineal que puede ser representada mediante la ley de Ohm

$$V = IR \tag{44}$$

La resistencia es meramente causada por la membrana de intercambio iónico, aunque las interconexiones o placas bipolares pueden llegar a ser importantes sino se desarrollan con materiales de alta conductividad.

En términos de densidad de corriente se ha creado un término acorde para expresar la polarización óhmica en la curva de polarización. El término r es la resistencia correspondiente a $1\ cm^2$ denominada resistencia de área específica [34], por lo tanto

$$\Delta V_{ohm} = ir \tag{45}$$

donde i es la densidad de corriente en $mAcm^{-2}$ y la resistencia de área especifica podría estar dada en Ωcm^2.

4.2.5 Polarización por concentración

(Pérdidas por concentración o transporte de masa)

Existe polarización por concentración cuando la velocidad de reacción está limitada por la difusión en la disolución, la evolución del hidrógeno en la reacción de reducción. Cuando la

velocidad de reacción es baja y/o la concentración de iones H^+ es alta, dentro de la disolución siempre existe un suministro adecuado de iones en la interfase del electrodo figura 17.

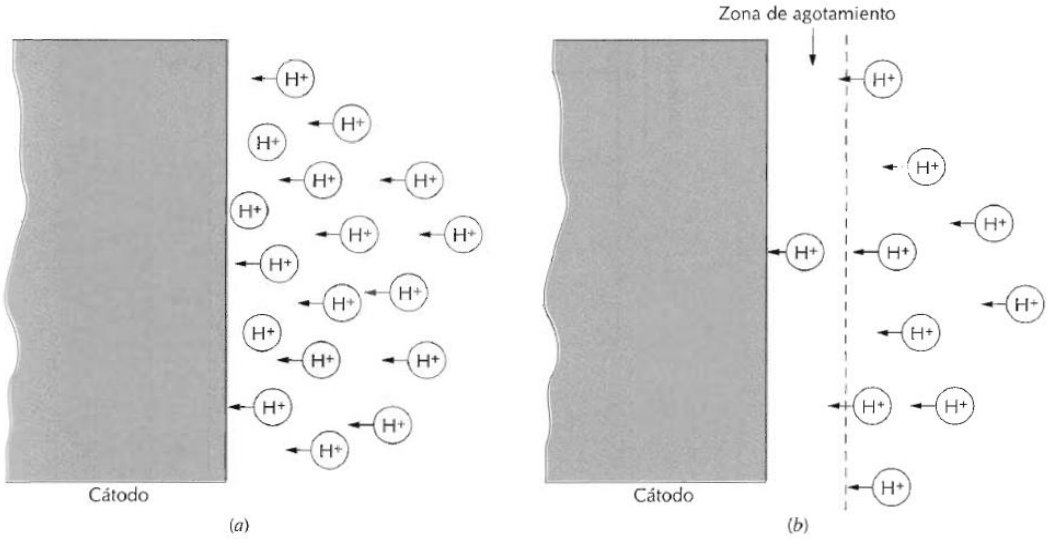


Figura 17. Representación esquemática de la distribución del H^+ en la vecindad del cátodo en la reducción de hidrógeno para a) baja velocidad de reacción y/o alta concentración y b) alta velocidad de reacción y/o baja concentración, donde se forma una zona de agotamiento debido a la polarización por concentración. [10]

En la figura 17 aparece una zona de agotamiento en las inmediaciones de la interfase cuando las velocidades de reacción son altas y/o las concentraciones de H^+ son bajas, puesto que los iones no llegan con la suficiente velocidad para satisfacer la reacción.

De este modo, la difusión de H^+ en la interfase ejerce el control y el sistema es bajo polarización por concentración. La información de polarización por concentración se representa mediante la ecuación que relaciona el sobrepotencial o sobrevoltaje con la densidad de corriente i

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{2F}\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \tag{46}$$

donde R y T es la constante de los gases y la temperatura absoluta, F la constante de Faraday el termino i_L que es la corriente limitante que es una medida de velocidad máxima con la que un reactivo puede ser suministrado a un electrodo.

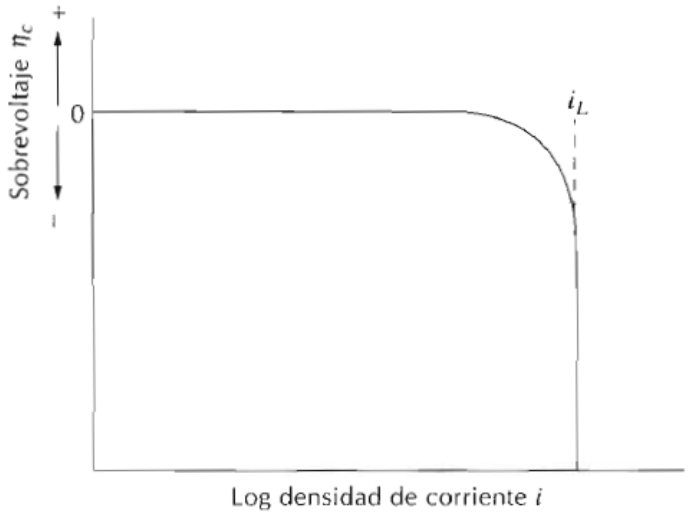


Figura 18. Gráfica del sobrevoltaje frente al logaritmo de la densidad de corriente en las reacciones de reducción para la polarización por concentración. [10]

De la figura 18, se deduce que el sobrevoltaje es independiente de la densidad de corriente hasta que i se aproxima a i_L, en esta condición el sobrevoltaje decrece abruptamente en magnitud.

La ecuación inmediatamente anterior que describe el sobrevoltaje por concentración está dada en términos de ganancia de voltaje y el argumento dentro de los paréntesis es siempre menor que 1. Dicho de otra manera, la ecuación que describe una verdadera pérdida en el potencial es

$$\Delta V_{conc} = -\frac{RT}{2F}\left(1-\frac{i}{i_L}\right) \tag{47}$$

La ecuación que trae juntas todas las irreversibilidades de una típica e individual celda de combustible, tiene la forma

$$V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{conc} \quad (48)$$

E es el voltaje reversible a circuito abierto, ΔV_{ohm} la caída de voltaje que sigue la ley de Ohm, ΔV_{act} la caída de voltaje por polarización de activación y ΔV_{conc} la caída de voltaje por polarización por concentración o transporte de masa.

Sin lugar a duda, existen pérdidas en el voltaje ideal de la celda cuando se tiene en cuenta la pérdida por cruce de combustible y pequeñas corrientes electrónicas internas en la membrana. Estos efectos son esencialmente equivalentes. El cruce de moléculas H_2 del ánodo al cátodo donde reacciona hace que se desperdicie exactamente dos electrones cruzando de ánodo a cátodo internamente más que como una corriente externa. La membrana siempre estará habilitada a soportar pequeñas cantidades de conducción de electrones. La situación está relacionada a los portadores minoritarios de conducción en los semiconductores.

5. Sobre polímeros

Se reconoce la necesidad de economías y nuevas fuentes de energía y el uso más racional de las actuales. Los nuevos materiales desempeñan un papel preponderante en esta cuestión. Un ejemplo claro, en donde se hace una conversión de energía química en energía eléctrica, son los materiales que se usan en celdas de combustible, pero son algo complejos y a menudo caros.

La viabilidad tecnológica de esta conversión se aseguraría si se desarrollaran materiales baratos y de alta eficiencia para este proceso o que por lo menos que sea equiparable en el mercado de la producción y consumo de la energía. Los juicios, condiciones e intereses particulares que surgen alrededor de estos procesos económicos, que logran las tendencias a su favor y no en la dirección de un pronto acercamiento al cambio real y efectivo con beneficios socio-económicos y ambientales.

La calidad medioambiental depende de nuestra habilidad para controlar la contaminacion del aire y del agua. La técnicas de control de contaminación emplean diversos materiales. Los procesos de fabricación de los materiales deben producir el mínimo impacto ambiental, esto es mínima contaminacion y mínima destrucción del paisaje en aquellos lugares donde se extraen las materias primas. La mayoria de materiales que utilizamos procede de fuentes no renovables. Los polímeros son una muestra , ya que son derivados del petroleo y algunos metales [10].

Pasamos por la edad de piedra, la edad de bronce, por la edad de hierro. Ahora sin duda alguna se vive en la edad de los polímeros. Es imposible imaginarse la vida cotidiana sin polímeros, sin los plásticos que reemplazan la madera y el metal, sin las fibras que se utilizan en telas y cables, sin el vidrio orgánico (o resina sintetica que se asemeja al vidrio, conocida comercialmente como plexiglas) y el polietileno.

Los materiales usualmente clasificados como poliméricos están compuestos de largas cadenas de moléculas, con repetición de unidades estructurales a lo largo de la cadena. La cadena polimérica es esencialmente construida por adición secuencial de eslabones conocidos como monómeros (generalmente orgánicos).

Hoy en dia se conoce una cantidad inmesa de polímeros y esto ha hecho que se intente hacer una clasificación y pueden dividirse en: polímeros naturales (ADN ARN, polisacáridos (azúcares), polipéptidos como la seda, queratina, el cabello y el caucho natural compuesto de solo carbono e hidrógenos), polímeros artificiales (es decir, obtenidos tratando los polímeros naturales con ciertos reactivos químicos) y polímeros sintéticos (obtenidos a partir de monómeros en plantas químicas).

Por muchos años, los polímeros estaban envueltos tradicionalmente en aplicaciones eléctricas como aislantes, hasta se llegó a pensar en un indeseable atributo conductor. La conductividad eléctrica cubre venticinco órdenes de magnitud que van desde el cuarzo hasta la Plata [57], mientras las tendencias a considerar primero alrededor de los polímeros como excelentes dieléctricos. No obstante, en pocos años hubo un rápido avance en explotar las habilidades de ciertos polímeros a conducir carga, en algunos casos electrónicamente y en otros por medio de iones.

El propósito de este capítulo es proveer una estructura teórica simple en el que se discute la conducción de carga. Antes de navegar, se debe enfatizar que los polímeros no son meramente cristales covalentes de física convencional del estado sólido. La física convencional del estado sólido trata con las propiedades de un bien definido arreglo de átomos. Esto ciertamente no describe a los polímeros.

Los materiales poliméricos son únicos, dado el rango de formas estructurales en que pueden ser sintetizados y la dirección en la cual los cambios pueden ser hechos en la estructura en una local o dirección en general. Ellos pueden existir como materiales amorfos, como materiales cristalinos o como mezcla de materiales amorfos y cristalinos. Los polímeros son materiales moleculares, es decir, cada cadena polimérica es una entidad individual propia y la interacción con otras cadenas es usualmente débil.

Un material molecular no puede tener una estructura de bandas; puede haber un arreglo molecular de estados, estados iónicos moleculares, asi como muchos dipolos localizados asociados con este desorden. Asi, muchas propiedades de transporte son únicas para estos desordenados materiales. Tales propiedades son complicadas por la existencia de estados iónicos moleculares y regiones de diferentes polaridad o polarizibilidad.

Los portadores de carga libres pueden preferir a existir como iones moleculares, ellos pueden ser atrapados en regiones polares, o pueden ser atrapados como resultado de una polarización de la vecindad del medio.

Existen tres niveles de estructura para ser considerarados. El primer nivel es de básica composición química, la naturaleza de las unidades monoméricas que determinarán el comportamiento del polímero. El segundo nivel de estructura involucra el arreglo espacial de las los monómeros dentro de las moléculas poliméricas individuales (microestructura). Esto esta determinado para una gran extensión por la reacción de polimerización y las condiciones precisas de reacción. El tercer nivel es el arreglo espacial de las cadenas poliméricas en el sólido (macroestructura). En adición a la microestructura, las condiciones (temperatura, solvente y tasa

de enfriamiento o evaporación) bajo el cual el sólido es producido son los factores primarios que afectan la morfología.

Existen sistemas poliméricos en los cuales la conductividad iónica puede ser y ha sido observada sin ambigüedades [57]. Estos casos se relacionan, en primer lugar, a polímeros que contengan iones (ionómeros, polyelectrolitos), contienen grupos capaces ionizantes, o materiales iónicos que han sido añadidos. En todos estos materiales, la presencia de agua desempeña un rol muy importante. El agua puede actuar como una fuente de iones, como impurezas de alta constante dieléctrica, como un modificador estructural local.

Como ejemplo, la conducción en el Nylon 66 ha sido mostrado que se envuelve transferencia de protón por encima de los 120 ℃. El mecanismo conducción-protón propuesto involucra la disociación por si misma de los enlaces de hidrógeno de los grupos amida y el subsecuente re-arreglo de los enlaces [57] (* Amida: Es un compuesto orgánico cuyo grupo funcional es del tipo RCONR'R" siendo CO un enlace doble, N un átomo de nitrogeno, R' y R" radicales orgánicos o átomos de hidrógeno). Pasos equivalentes ocurriendo a través de las redes de enlaces de hidrógeno pueden ser provistas por el subsecuente transporte de carga [57].

Los manufactureros de membranas están siempre tratando de optimizar tres cosas: resistencia mecánica, especificidad catiónica y disipación de potencia. Lo delgado de la membrana tiene una pequeña influencia sobre la especificidad de los cationes pero si tiene un efecto pronunciado sobre las propiedades mecánicas y la resistencia iónica y/o eléctrica. Una reducción del grosor de la membrana cede mayor ahorro de energía pero la penalidad para esto es usualmente baja resistencia mecánica. Esto puede ser aliviado hasta cierto punto por un refuerzo de material [35].

Un ingenioso y único método de reforzamiento de la membrana fué desarrollado por Asahi Glass Company Ltda. Yokohama, Japón. Se cuenta con una pequeña incorporación de partículas de polytetrafluoroetileno (PTFE) dentro de una matriz polimérica mixta.

Tempranamente el programa espacial de los Estados Unidos desarrollo membranas electrolíticas poliméricas basadas en el tratamiento de hidrocarbonos que resultaron de poca durabilidad debido a los relativos enlaces débiles de los hidrocarbonos. El valioso producto de la polimerización del etileno totalmente fluorado es el PTFE o teflon: $nF_2C = CF_2 \rightarrow [-F_2C - F_2C-]_n$. Es un polímero blanco que no se disuelve en ningún disolvente, no se destruye con tratamientos con ácidos como el nítrico, sulfúrico o clorhídrico [60].

Muchos de los electrólitos sólidos modernos de los ionómeros PTFE con cadenas fijas a lado y lado de ácidos sulfónicos enlazadas covalentemente a la inerte pero químicamente estable PTFE [15], (figura 19).

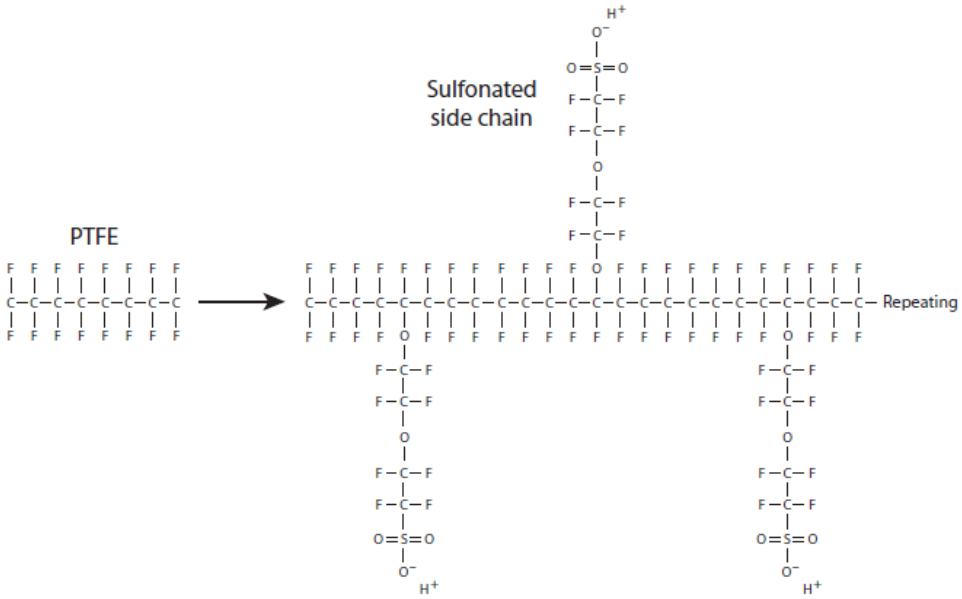


Figura 19. Esquema estructural del politetrafluoroetileno sulfonatado usado como polímero iónico conductor. [15]

Como resultado la membrana consiste en dos subestructuras. Una hidrofílica y fase iónicamente conductiva relacionada a los enlaces de grupos de ácidos sulfónicos que absorben agua, dentro una matriz hidrofóbica y relativamente inerte columna polimérica que no es ionicamennte conductiva pero provee estabilidad química y durabilidad.

Du pont® produce quizas lo mas estudiado y extensivamente usado en polímeros PTFE con el nombre comercial de Nafion®. Nafion como otros ionómeros perfluronados es creado por sulfonación SO_3^- de la basica PTFE como se observa claramente en la figura 19. Cuando la estructura es hidratada, grupos H_3O^+ $_SO_3^-$ permiten el movimiento de iones H^+. Ionómeros perfluoronados secos son casi completamente no conductivos, entonces las PEMFC operan típicamente con flujos humedos reactantes para reforzar la conductividad y reducir las pérdidas óhmicas. Estudios han sugerido que el trasporte del protón puede existir de dos modos como se ilustra en la figuras 20 y 21 respectivamente.

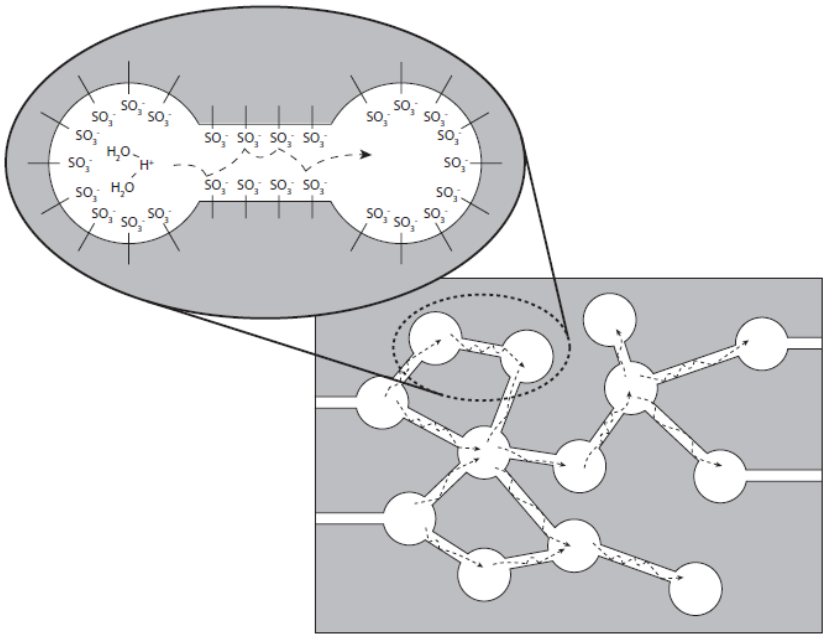


Figura 20. Mecanismo vehicular o difusión. [15]

En estudios estructurales de polímeros hidrolizados, los dominios o nubes iónicas son formadas por la asociación in situ de grupos de cadenas sulfonadas. Las nubes no contienen cadenas poliméricas y son respetadas siendo como compuestos enteramente de sitios hidrofílicos.

Dada la condición de bajo contenido de agua, la porcion hidratada de la membrana iónicamente conductiva se comporta como nubes cercanas aisladas, pero estas nube iónicas deben estar conectadas, de otra manera no se facilitaría la conducción iónica y flujo hidráulico. El transporte de un protón está dominado por un "mecanismo vehicular" esto es, el trasporte de la molécula unida al protón es directo y puramente por medios físicos, Figura 20.

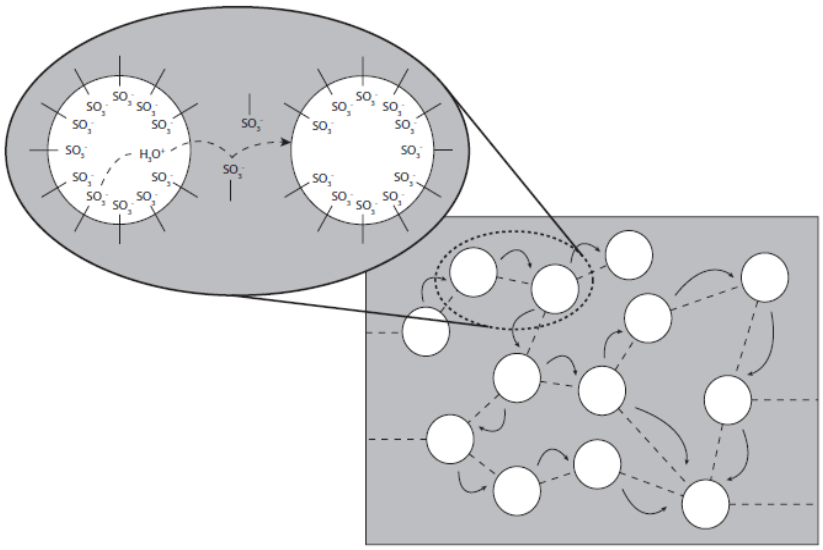


Figura 21. Mecanismo Grothuss ("Hopping"). [15]

Con alta hidratación en el electrólito, el mecanismo de Grothuss o coloquialmente como "protones saltando" se observa en la figura 21. En este modo de transporte, los protones "saltan" desde una molécula de agua a otra a lo largo de un camino conectado en la estructura ionomérica.

En ambos mecanismos de transporte, la presencia de agua es crítica para la formación de protones hidratados (es decir, H_3O^+,$H_5O_2^+$, y $H_9O_4^+$). La conductividad iónica está íntimamante relacionada con la creación de dominios de los grupos de ácidos sulfónicos y el nivel de hidratación. En condiciones controladas de alta humedad las zonas hidrofílicas aumentan el tamaño y disminuyen en número presentando canales favorables a la conducción protónica.

El modelo de Yaeger diferencia tres regiones como se puede visualizar en la figura 22. La Zona *A* relativa a la red generada por los fluorocarbonos, le otorga consistencia estructural a la membrana y es responsable de sus propiedades mecánicas. La zona intermedia *B* en la que quedan algunos iones y moléculas sueltas. La zona *C* son aglomeraciones o "clusters" de iones y moléculas formadas por interacciones electrostáticas y que son responsables de la conductividad.

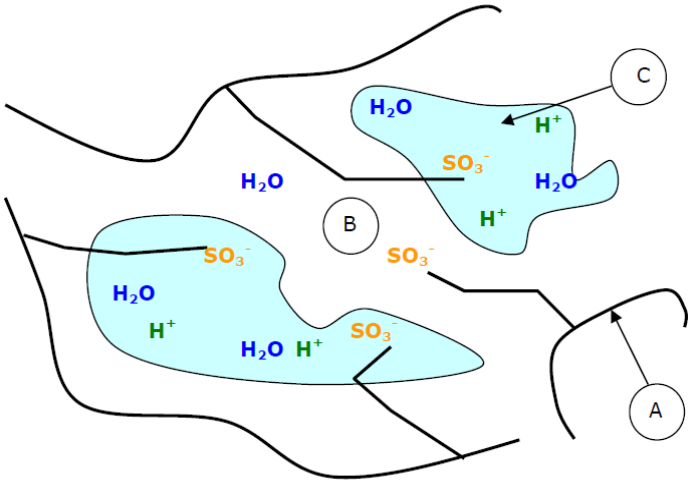


Figura 22. Esquema conceptual del modelo de tres fases de Yeager para explicar la conductividad iónica del Nafion. [18]

Dentro de los "clusters" tienden a adherirse también los iones HSO_3^- que siguen ligados a las extensiones de la red de fluorocarbonos (zona A). Los iones H^+ forman iones mayores más estables con moléculas de agua $(H^+(H_2O)_n)$ y van "saltando" de grupo HSO_3^- en grupo HSO_3^-.

5.1 El PDADMAC

La motivación principal reside en la búsqueda de moléculas más grandes dentro en una matriz polimérica, con la esperanza de mejorar la eficiencia en la generación de energía. En ese orden de ideas, se varió la velocidad de la reacción dentro de un polímero que se traduce en el control de temperatura, la concentración de reactantes y la vigilancia de la medida de pH.

El polímero polly diallyl-methyl-ammonium chrolide por sus siglas PDAMAC o El policloruro alil dimetilamonio (figura 23) es un polieletrolito, en otras palabras es un polímero con grupos iónicos unidos con enlaces covalentes del tipo policatión (múltiples iones o poliones con carga eléctrica positiva, átomos o moléculas que han perdido electrones o que han ganado protones) y que se disocia en especies cargadas en solución.

Se clasifica como un compuesto orgánico del tipo amina (* Amina: son un compuestos orgánicos que se consideran derivados del amoníaco y resultan de la sustitución del hidrógeno. Se clasifican en aminas primarias, secundarias o terciarias según la cantidad de grupos que se unen al nitrógeno [46]) policuaternaria con forma molecular $(C_8H_{16}\ CIN)_n$

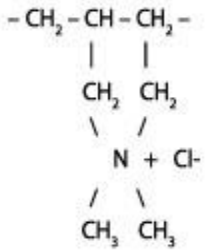


Figura 23. Esquema estructural de la cadena del policloruro alil dimetilamonio. [75]

Los polielectrolitos se pueden clasificar en dos tipos. Ellos son los poliones de tipo colgante con cargas en los grupos laterales y los poliones de tipo entero con cargas en la matriz o columna

vertebral del polímero. El PDADMAC por ser amonio cuaternario es un fuerte policatión, es decir que el grado de disociación de los grupos iónicos es independiente del rango de pH.

Los hidronios (H_3O^+) son cationes que se forman en el agua en presencia de cationes H^+. Estos cationes son extremadamente reactivos y son solvatados rápidamente por las moléculas circundantes, por tal razón se puede decir que el pH es una medida de la concentración de hidronios o dicho de otra manera es una medida de concentración de cationes H^+.

La entrada de oxígeno en el cátodo llega a la membrana y allí causa la oxidación del ión cloro y lo lleva a un estado de perclorato (* un cloro en un entorno tetraédrico de cuatro átomos de oxígeno con estado de oxidación +7) el cual se comporta como un ión anión llevando el hidronio al cátodo donde se forma el agua [47], mientras tanto los electrones son conducidos por la carga externa. De otra parte el agua producida por la unión hidronio-oxígeno se empieza a acumular en la membrana dado el carácter hidrofílico del clorato y del mismo polielectrolíto causaría un deterioro en la membrana.

La molécula de agua es relativamente pequeña y en estado líquido y sólido está asociado fuertemente a través de la formación de enlaces de hidrógeno. Los valores de entalpía de formación de enlaces de hidrógeno están en el rango de 3.4 a 6.6 Kcal/mol [12]. Como resultado fuertes interacciones localizadas pueden desarrollarse entre la molécula de agua y grupos apropiados polares del polímero, en materiales relativamente no polares, agrupación o asociación de absorción de agua es animada.

La hidratación de la membrana de PDADMAC es tan importante como lo es la hidratación para la membrana Nafion. Son semejantes, son policatiónicas y los mecanismos de transporte se pueden explicar de manera similar. Esta hidratación se puede dar simplemente cuando entra en funcionamiento la celda de combustible y considerando un proceso osmótico, penetran a la

membrana moléculas de agua y/o iones hidratados o los mismos hidróxidos (OH^-) como a su vez pueden venir unidos a los productos de oxígeno e hidrógeno a la entrada de la celda respectivamente.

Con base en la semejanza que es pertenecer a una familia catiónica, en la membrana de PDADMAC acontece que los hidróxidos son fuertemente atraídos al nitrógeno que forma la amina cuaternaria, por lo cual los hidronios y/o los cationes H^+se mueven de cloro en cloro por toda la matriz polimérica ya sea por mecanismo Grothuss o vehicular. En consecuencia, se puede esperar que el incremento de los sitios disponibles para que ocurran estos eventos meramente electrostáticos, acrecenté los cationes responsables de la corriente iónica con miras de obtener mayor rendimiento de la celda de combustible.

6. Procedimiento y análisis

Una celda de combustible proveerá energía siempre que se le proporcione hidrógeno y oxígeno a diferencia a lo que ocurre en una batería convencional que provee energía hasta que eventualmente los reactantes se han agotado y por consiguiente tiene que disponerse a recarga. El electrolizador se encarga de hacer el proceso no espontáneo redox, que es forzado por un trabajo externo de tipo eléctrico, para suministrar el hidrógeno y oxígeno requerido para la celda de combustible.

En el presente trabajo se utilizó la estación demostrativa experimental Hydro-genius™ Profesional de Heliocentris (figura 24) que consta de un panel solar, un electrolizador, dos celdas de combustible convencionales tipo PEM (para conectar en serie o en paralelo), un potenciómetro, un voltímetro y un amperímetro.

Se efectuó un cambio para mantener un voltaje constante para la producción de hidrógeno y oxígeno, respectivamente. Se reemplazó la energía eléctrica que entrega el panel solar por una fuente de voltaje DC con el potencial necesario para producir electrólisis. No obstante el panel solar se utiliza en esta estación experimental a modo demostrativo para evidenciar la generación de energía eléctrica con un proceso limpio y renovable.

En teoría se puede usar el exceso de agua en la celda para nuevamente producir hidrógeno y oxígeno nuevamente convirtiéndose en un ciclo útil que por ende se traduce en un incremento en la eficiencia energética. Las celdas que realizan este ciclo se les conoce como celdas de combustible regenerativas.

Los gases producidos desde los tubos de almacenamiento se dirigen por cada camino hacia las celdas que a su vez están conectadas por dos tubos pequeños a lado y lado en forma de “U”. En la cámara que se forma por el espacio entre el acrílico externo y los electrodos del sistema de celdas está conectado cada tubo y en el otro extremo posee un “clip” que sirven para cuando se necesita realizar la purga del sistema.

Por otro lado, la corriente y el voltaje de salida dependerán de la carga aplicada a la celda de combustible por medio del potenciómetro que tiene un rango de $0.3\,\Omega\ a\ 100\,\Omega$, la curva de caracterización muestra el comportamiento de las variables V-I.

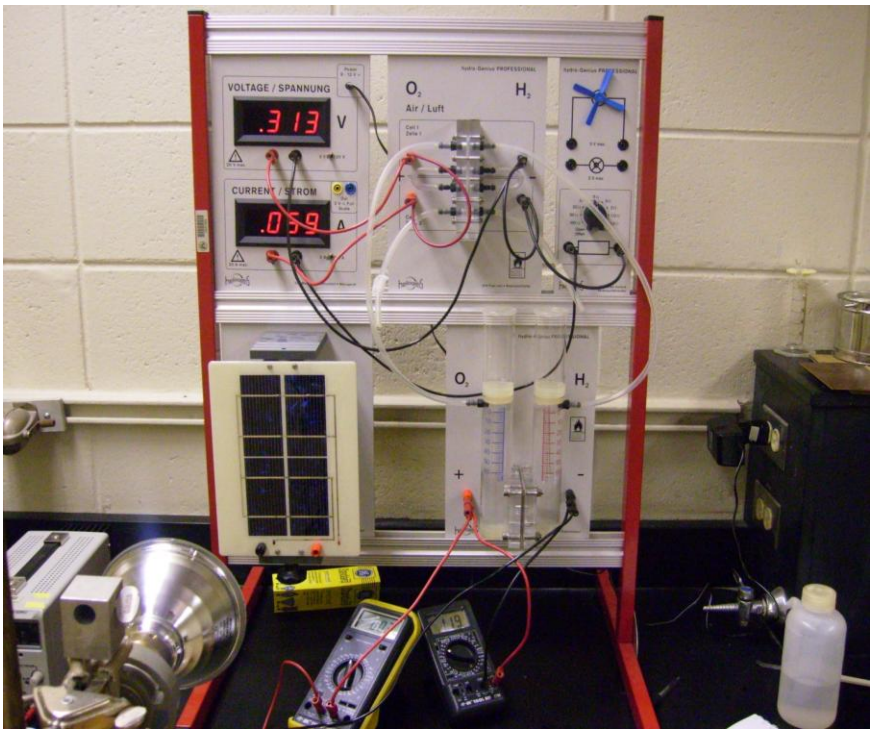


Figura 24. Montaje experimental Hydro-genius™ Profesional de Heliocentris.

Siguiendo las recomendaciones dadas en el manual de experimentos de la estación experimental [25] se hizo la caracterización del equipo; la caracterización del modulo solar en iluminación y

oscuridad, la curva característica del electrolizador, Leyes de Faraday, la característica V-I de las celdas de combustible en serie y paralelo.

Para el módulo solar se realizaron dos curvas características I-V. Las curvas características I-V con oscuridad e iluminación. El montaje para las dos curvas difiere precisamente en que la de iluminación se hace en presencia de dos focos comunes de 75 vatios cada uno dirigidos directamente hacia el panel a no más de 30 cm como lo sugiere el manual y para la curva característica en oscuridad el montaje está planteado con una fuente de voltaje DC de $0\ a\ 3\ V$.

6.1.1 Característica I-V, Oscuridad

El panel solar se conecta a la fuente DC de manera que no se arruine el módulo y se incluyen los medidores de voltaje y corriente para la curva. Se ajusta la fuente DC a diferentes voltajes (en pasos de $0.5\ V$ entre $0\ y\ 1.5\ V$ y pasos de $0.2\ V$ entre $1.5\ V\ y\ 2.5\ V$).

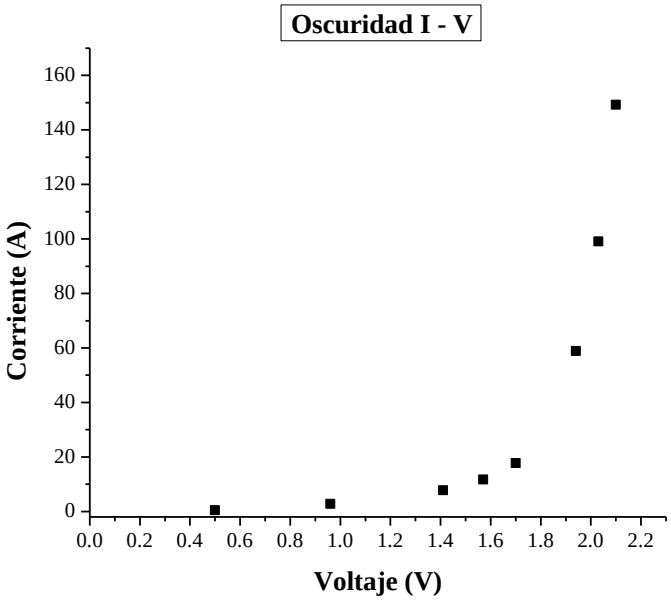


Figura 25. Curva característica I-V en oscuridad del módulo solar.

La curva característica en oscuridad del módulo solar (figura 25) corresponde a la curva típica I-V se un diodo semiconductor.

6.1.2 Característica I-V, Iluminación

Se acomodaron los focos y se espero 8 minutos para que la grafica se genere a una temperatura constante aproximadamente. De manera análoga al montaje anterior se conectan el potenciómetro en serie con el panel de polarización directa y los medidores de voltaje y corriente. Por protección se extrapola la corriente de corto circuito aprox. 700 mA según el manual [25].

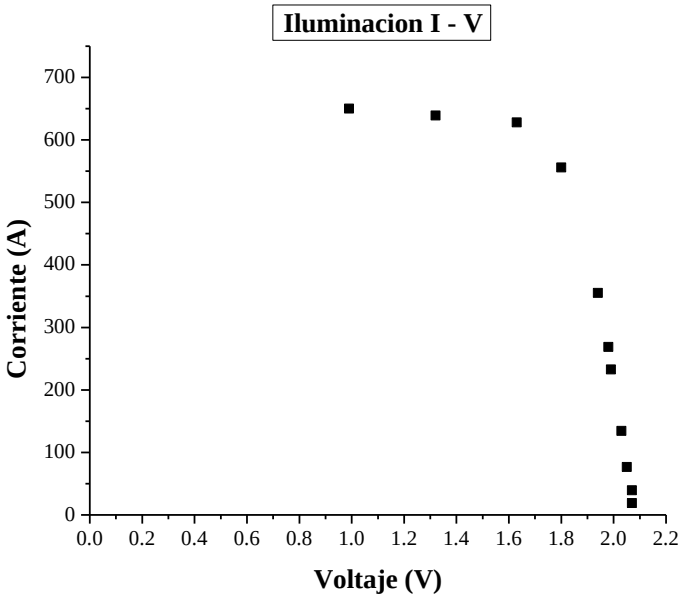


Figura 26. Curva característica I-V en iluminación del módulo solar.

Si no hay corriente de drenaje el modulo tiene $2.1\ V$ de voltaje de circuito abierto. La corriente corto circuito es alrededor de 680 mA, como se extrapolar la figura 26 como punto de corte en corriente. El punto máximo de potencia está aproximadamente 1.023 W.

6.1.3 Curva característica I-V, Electrolizador

Se conectó la fuente DC aproximadamente a $1.8\,V$ teniendo muy en cuenta la polaridad. Mediante el potenciómetro se logró la variación de corriente y se obtuvo la gráfica.

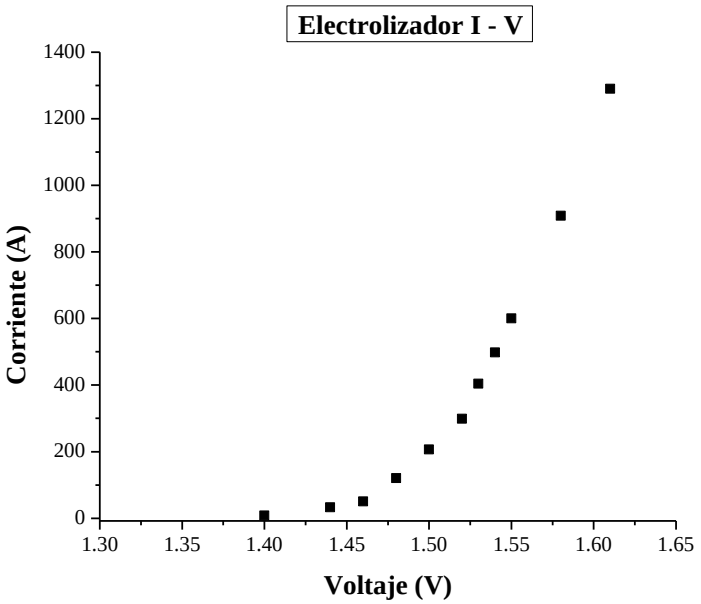


Figura 27. Curva característica I-V para el electrolizador.

La curva de la figura 27 muestra una evidente corriente que comienza a fluir hacia un cierto voltaje, que es el potencial experimental para que se presente la descomposición del agua.

6.2 Leyes de Faraday

6.2.1 Dependencia del volumen de hidrógeno con el tiempo

Se dispone la fuente de voltaje DC con el electrolizador para producir la diferencia de potencial necesaria para la electrólisis con una corriente de salida de 808 mA. Los cilindros de almacenaje están llenos de agua des-ionizada para evitar contaminación tanto en la celda electrolítica como en la celda de combustible.

Para tomar las medidas es necesario sellar con el “clip” el tubo de gas de salida de hidrógeno. El hidrógeno es colectado en el cilindro nuevamente. En la figura 28 se observa el hidrógeno producido en diferentes períodos de tiempo 60 s a 210 s en pasos de 30 s.

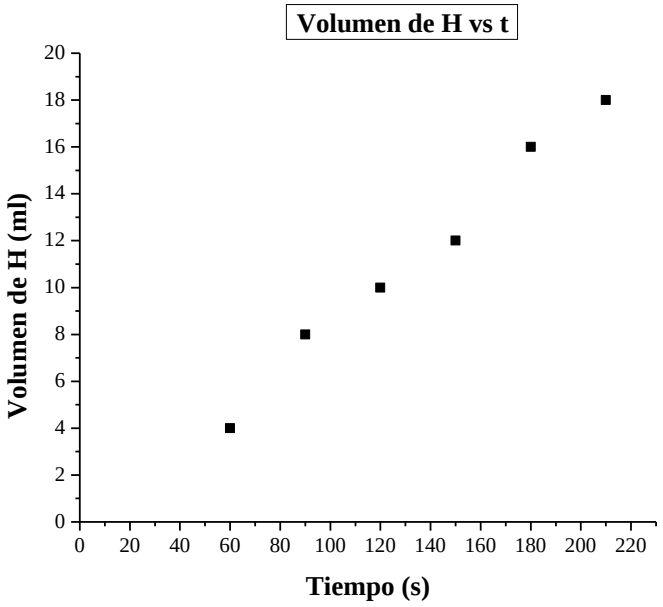


Figura 28. Dependencia del volumen de hidrógeno generado con respecto al tiempo.

6.2.2 Dependencia del volumen de hidrógeno con la corriente

Prescribiendo como constante de tiempo 180 s para cada toma de datos y haciendo un barrido de 100 mA a 800 mA.

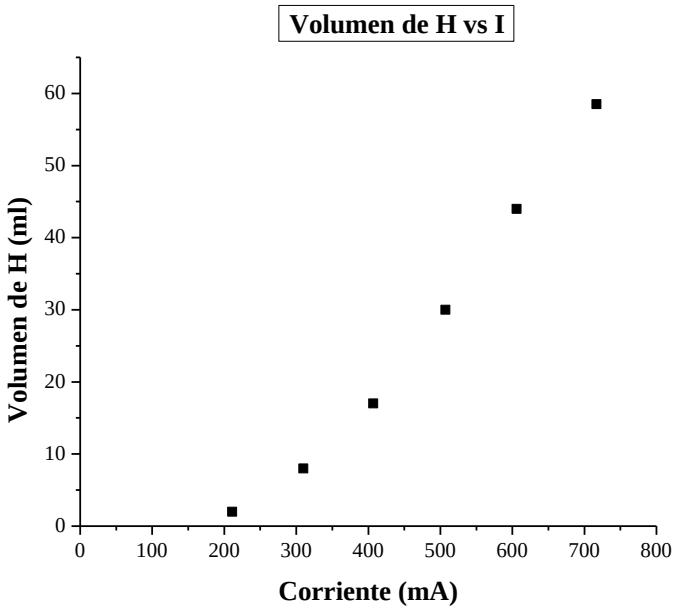
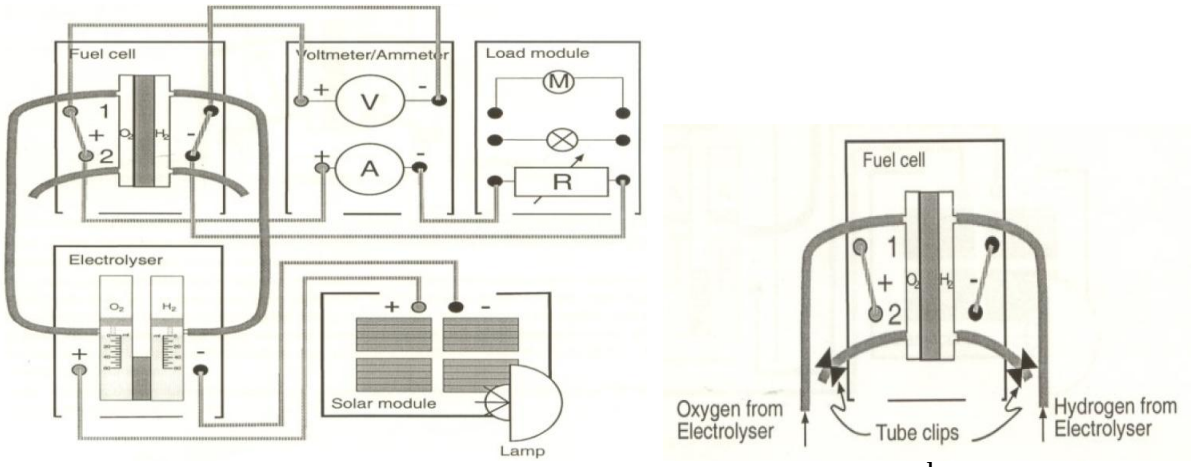


Figura 29. Dependencia del volumen de hidrógeno generado con respecto a la corriente.

De las gráficas anteriores (figuras 28 y 29), se evidencia que el volumen de hidrógeno que se genera es proporcional tanto al tiempo como a la corriente, es decir de la figura 28 se tiene $V \propto t$ y de la figura 29 $V \propto I$, por lo tanto $V \propto I \cdot t$, que en otras palabras $V \propto Q$. Estos resultados experimentales son el soporte experimental de las ya mencionadas leyes de Faraday.

6.3 Curva característica V-I celda de combustible convencional

Para disponerse a tomar medidas, se limpia o "purga" el sistema entero (electrolizador, celdas de combustible y tubos) por cinco minutos con los gases generados con una pequeña carga de 2 Ω y por otros tres minutos con circuito abierto.



a. b.

Figura 30. a. Esquema del montaje (hydro-genius profesional) para obtener la curva característica de una celda de combustible en este caso dos celdas conectadas en paralelo. b. Posicionamiento de los clips en los tubos para el inicio del sistema. [25]

Usando los clips en los tubos (Figura 30b) se comienza a medir desde la posición "circuito abierto" decreciendo hasta 0.3 Ω en potenciómetro, esperando 30 s por cada toma de corriente y voltaje generando la curva característica (Figura 31).

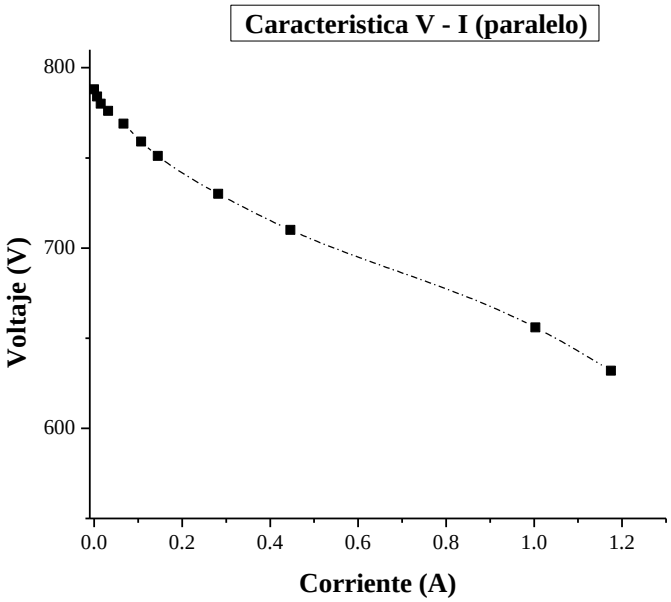


Figura 31. Característica V-I de dos celdas de combustible tipo PEM conectadas en paralelo de la estación experimental Hydro-genius™ Profesional de Heliocentris [25].

En esta parte de la caracterización las dos celdas individuales están conectadas en paralelo. Ellas se comportan exactamente de la misma forma que una celda con doble superficie de membrana.

Surgen las típicas caídas de voltaje por las polarizaciones (igualmente ocurrió con el montaje en serie de las dos celdas, que para el caso no es relevante). La eficiencia del voltaje ϵ para este caso es calculada,

$$\epsilon = \frac{V_{exp}}{V_{teo}} \times 100\ \% = 63.4\ \%$$

con V_{exp} el voltaje actual experimental y V_{teo} el voltaje teórico.

Este $V_{exp} = 0.78\,V$ obtenido de la figura 31, se le denomina voltaje de circuito abierto. Las celdas de combustible son muy dependientes del volumen y calidad de los gases de entrada.

Caracterizando el equipo se obtuvo lo esperado aunque el fabricante estima que se deben obtener corrientes en algunos casos de hasta de 2.35 A. De igual manera, no se alcanzan altas corrientes pero es comparable los resultados sin ser necesario esos datos de corriente, es decir que el equipo está apto para su funcionamiento.

6.4 Celda de combustible experimental

6.4.1 Materiales y métodos

La investigación se llevó a cabo en el Departamento de Física en la Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, entre agosto de 2009 y mayo de 2010. El trabajo abarcó desde la revisión de la literatura, hasta la puesta en marcha de un prototipo celda de combustible que se diseño y construyó totalmente en el laboratorio. El diseño estructural está basado en las

celdas de combustibles tipo PEM continuando con el estudio de generación de energía por celdas de combustible [54].

Se prepararon distintas clases de membrana con el polímero PDADMAC. Diferentes condiciones iniciales controladas de temperatura, hidratación (agua de la pluma y agua desionizada), amortiguamiento o “buffer”, no controladas como la humedad e impurezas del ambiente en el laboratorio. Se procedió a la fabricación de varios ensambles electrodo membrana, manteniendo constantes las características de los electrodos en cuanto a tamaño (largo, ancho y grosor) cantidad y diámetro de los agujeros; se utilizaron cobre, níquel y aluminio como electrodos. Se desarrollaron todas las combinaciones posibles con estos metales como cátodo-ánodo con el PDADMAC 40/60 para la construcción de ensamble electrodo membrana.

Se caracterizó el equipo Hydro-genius Profesional y se usó para generar las mismas condiciones de suministro de gas hidrógeno y gas oxígeno en los prototipos experimentales, de paso generar las curvas características de voltaje-corriente.

6.4.2 Prototipo celda de combustible

Para conseguir el óptimo prototipo que permitiera obtener las curvas características, y por ende estudiar los comportamientos conductores de la membranas, se llevaron a cabo varios métodos y diseños estructurales que acabaron entregando el producto final para la investigación junto a los avances en la consecución de los futuros trabajos experimentales en esta dirección.

En la estructura externa se destaca el acrílico por su rigidez y a la vez por su fácil maquinado. Se tomaron dos láminas de 11 cm y 7.5 cm y 4.6 mm de grosor, con agujeros para inyección de los

gases como también para su “purga” y hacia el perímetro agujeros para tornillos para evitar el escape de gases.

Se le adaptaron cuatro tubos de vidrio de 6.0 mm de diámetro externo y 3.8 mm de diámetro interno. Dos de ellos permiten la entrada de los respectivos gases y los restantes facilitan la purga. Asimismo al momento del montaje se adaptó una estructura de goma sobre las láminas de acrílico para evitar el contacto directo con los electrodos y que a su vez formó una especie de cámara que se prestó para la difusión de gases. Estas estructuras rectangulares flexibles también sirvieron para minimizar los escapes de gas hacia el exterior.

El montaje se hace en etapas que a su vez deben tener los tiempos mínimos para lograr con éxito el dispositivo. Con la membrana elaborada y con los electrodos listos, se procede a realizar el ensamble electrodo membrana (EEM) a manera de “sándwich” a una presión no muy alta para que no pierda sus características. Se le adaptan las estructuras de goma a cada lado del ensamble y se procede de forma similar tipo sándwich con las placas de acrílico.

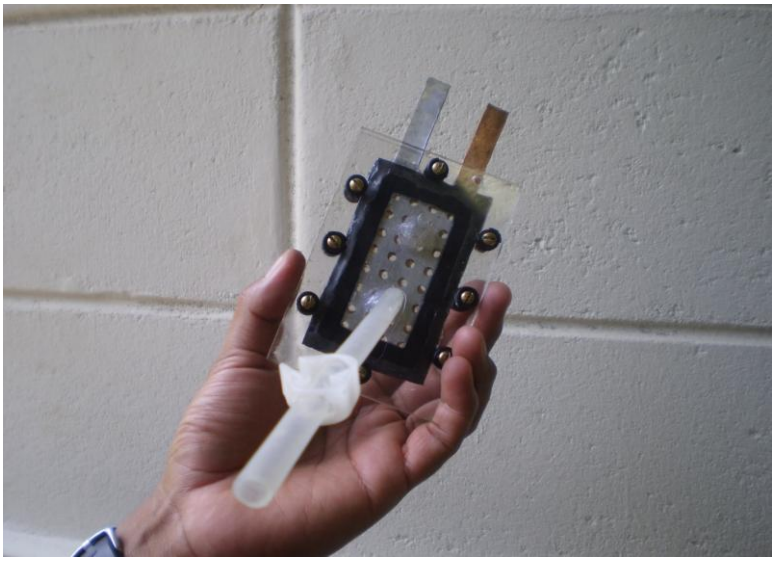


Figura 32. Vista lateral del prototipo experimental.Un tubo superior para la entrada de hidrogeno y el inferior con una manga acoplada para la purga

En la figura 32 se observa el lado donde está el ánodo de aluminio, en la parte superior sobresalen los terminales de cada electrodo, en la parte centro y arriba se ve un tubo en vidrio para la entrada del hidrógeno, otro tubo de goma acoplado a uno semejante de vidrio en la celda en la parte centro y abajo, que permite la purga cuando el clip no está accionado (pinchando el tubo de goma para evitar la salida de los gases).

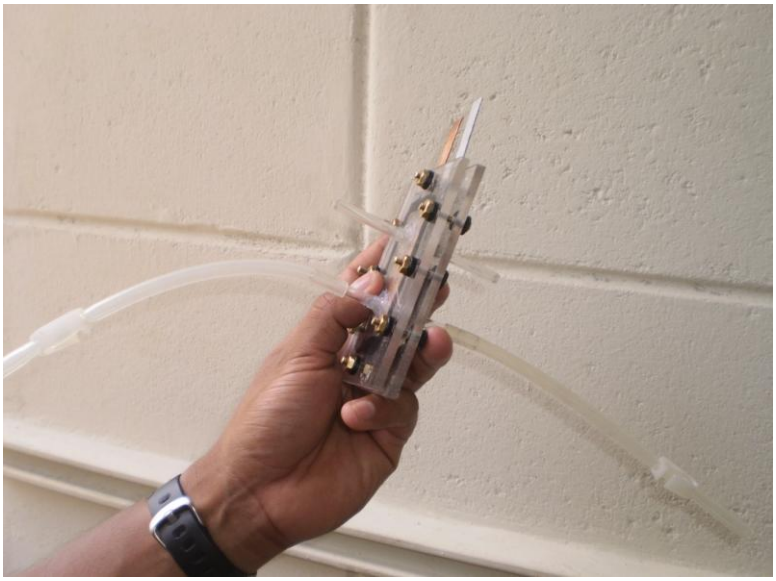


Figura 33. Vista lateral con proyección de la celda experimental.

En la figura 33 se aprecian los dos tubos superiores que sirven para la entrada de los respectivos gases y las dos mangas inferiores para la purga y en sus extremos los clips. Se asegura la celda con tornillos, tuercas y con unos aros en goma de por medio; estos aros sirven también para no dañar las placas acrílicas y para evitar las fugas.

6.4.2.1 Electrodos

A base de los experimentos realizados, se indagó sobre el papel que realizan los electrodos y por tal razón se hicieron pruebas combinando el cobre, el níquel y el aluminio. Sin lugar a dudas la combinación Cobre-Aluminio obtuvo los datos trascendentes en corriente y voltaje para la

investigación. Se escogieron electrodos con espesores relativamente altos con respecto al estudio pasado [54]. Se utilizaron láminas de cobre y níquel de 12.7 cm, 3.8 cm y 0.9 mm, sólo difiere el aluminio con 1 mm de espesor.

Se indagó con 98 perforaciones circulares de 1.5 mm de diámetro pero con pésimos resultados para el ensamble tal que sólo se observaba corriente en el orden de los nanoamperios. En consecuencia se trabajó como lo sugiere el estudio anterior [54] con 36 perforaciones circulares de 4.0 mm de diámetro.

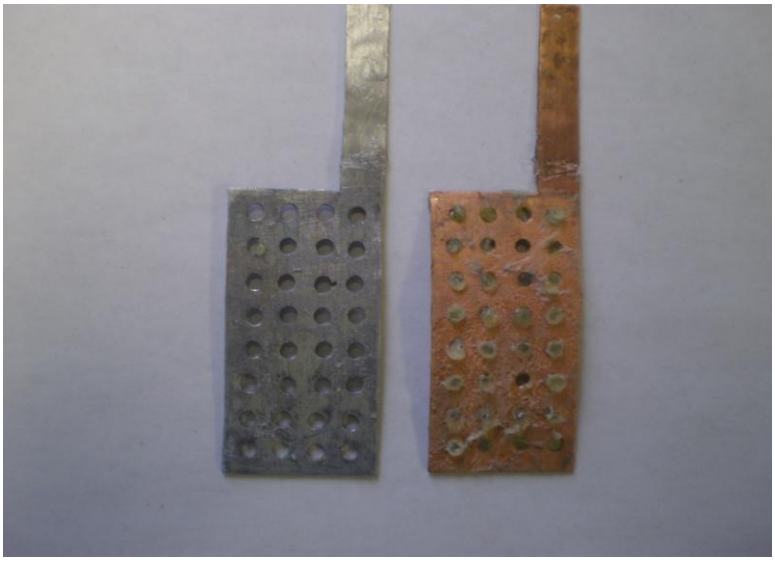


Figura 34. Electrodos después de ser usados en un ensamble con membrana PDADMAC + buffer.

A la izquierda de la figura 34, se observa él electrodo de aluminio con síntomas de actividad al igual que el electrodo de cobre, en el que el polímero se diluyó por el trabajo experimental y la humedad ambiental, tratándose de salir por los agujeros del ensamble.

6.4.2.2 Ensamble electrodo membrana (EEM)

El ensamble electrodo membrana se puede considerar como el corazón de una celda de combustible ya que en este se genera toda la fisicoquímica que da razón a la generación de energía, agua y calor.

Debido a la naturaleza en la elaboración de la membrana, se optó por usar su forma líquida para que sirviera como un adhesivo natural con los electrodos, así pues se evita que entren agentes distintos que pudieran influir sin previsión en los planes de la investigación. Inmediatamente se pasa a la prensa hidráulica y con la suficiente presión se deja por 8 horas. A continuación se sella por los bordes donde se observa el electrodo-membrana-electrodo (figura 35) con adhesivo caliente por su rapidez en el secado, por lo que también impide el contacto con el ambiente e inclusive impide las fugas de hidrógeno y oxígeno.

Figura 35. Vista lateral con proyección de el ensamble electrodo membrana (EEM).

6.4.2.3 Membrana de intercambio protónico

Se realizó la búsqueda y la adquisición del PDADMAC en la empresa de acueducto y alcantarillado de la cuidad de Mayagüez, quien es la autoridad en el tratamiento de agua. El PDADMAC es una sustancia comercial que se consigue fácilmente en grandes cantidades por su trascendental uso en el tratamiento de aguas para su potabilización.

El PDADMAC está en proporción 40 % volumen-volumen (de la misma manera que lo utiliza la Autoridad de Acueducto y Alcantarillado), densidad 9.01 Lib/gal, ligeramente ácido con $pH = 6.39$ (* este pH es medido en el laboratorio ya que el fabricante lo sitúa entre 5 y 8), soluble completo en agua, de apariencia clara, viscosa-pegajosa, viene en forma líquida, de color amarillo y olor moderado.

Siguiendo las sugerencias de elaboración de las membranas por evaporación lenta del PDADMAC [54], se realizaron diversos ensayos cambiando las condiciones iniciales de: volumen de polímero, de agua potable (de la pluma) y desionizada, de amortiguador, regulador o "buffer", tiempos de secado y temperatura. Por la condición natural del líquido a evaporar y controlar el grosor final de las membranas fue imposible tomar medidas volumétricas y más bien se tomaron medidas de masa para obtener membranas semejantes.

Se elaboraron membranas en la que las cadenas fueran más largas como preámbulo de aumentar la cantidad de sitios donde se den las reacciones propias de la conducción iónica. En su gran mayoría los resultados negativos fueron atribuidos a la inestabilidad estructural. Sólo se lograron membranas estables a una temperatura de 40 ℃, con $pH = 6.39$, para todos los ensambles pero en especial para Cu-Al y Ni-Al donde se obtuvo corriente eléctrica por la resistencia externa.

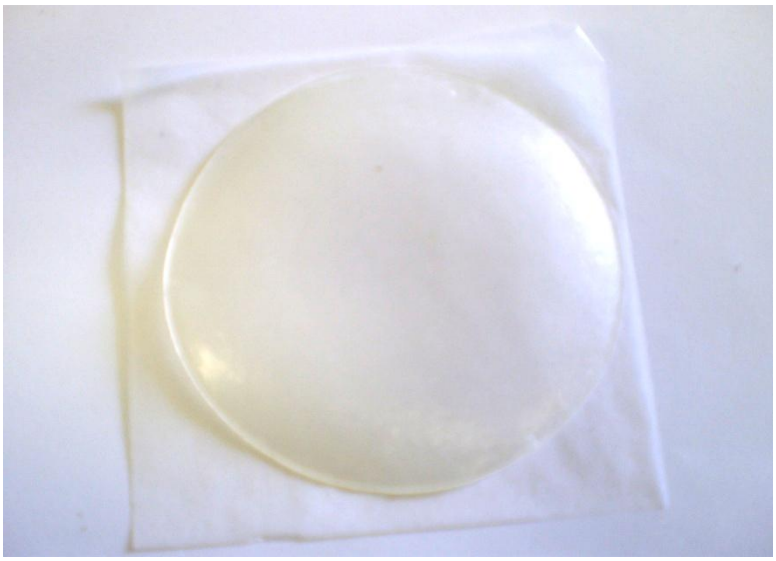


Figura 36. Membrana polimérica experimental de PDADMAC 40/60.

El resultado (figura 36) después de evaporar el polímero PDADMAC aproximadamente por tres horas en un recipiente circular, es una membrana medianamente flexible con un leve color amarillo y superficie rugosa al contacto con el aire y liso por el lado del recipiente.

Después de varias pruebas los resultados no fueron alentadores, si se considera que las diversas mezclas con múltiples concentraciones de cada sustancia hacen que la manipulación para el montaje se dificulte teniendo en cuenta su estado, el grosor de la membrana y la estabilidad estructural, entre otras cosas relativas a los procesos. Dentro del diseño se espera una membrana sólida y flexible pero se encontró normalmente que cuando se diluye el PDADMAC, la membrana pierde estabilidad, se torna gelatinosa y líquida impidiendo fabricar el ensamble.

La presencia de la humedad natural del ambiente interactúa con la membrana disminuyendo drásticamente el tiempo de vida útil, seguido a la entrada de gases y la creación de agua en el cátodo hizo que se perdiera sus características uniformes de solidez y flexibilidad.

En la búsqueda de obtener firmeza en la membrana, se pensó en disolver el PDADMAC en agua de la pluma teniendo en cuenta las “impurezas” que arrastra el agua desde la planta de tratamiento y por los ductos hasta la pluma del laboratorio pudieran hacer que interactuaran con los activos radicales del polímero. Se dilató el proceso de evaporación creando en el trascurso burbujas que a su vez redujeron el espesor y por lo tanto facilitó la degradación en estos sitios.

Dado lo anterior y conservando la dirección del estudio del polímero como membrana de intercambio iónico se insistió en la necesidad de ahondar sobre el papel del agua en sus dos versiones, tanto en la preparación como en las propiedades conductoras de las membranas. En el mismo camino, se realizaron ensayos que tuvieran el mínimo contacto, pero con la premisa en que la adición en principio no controlada de impurezas, pudieran llevar a conclusiones sobre el comportamiento conductor de estas membranas.

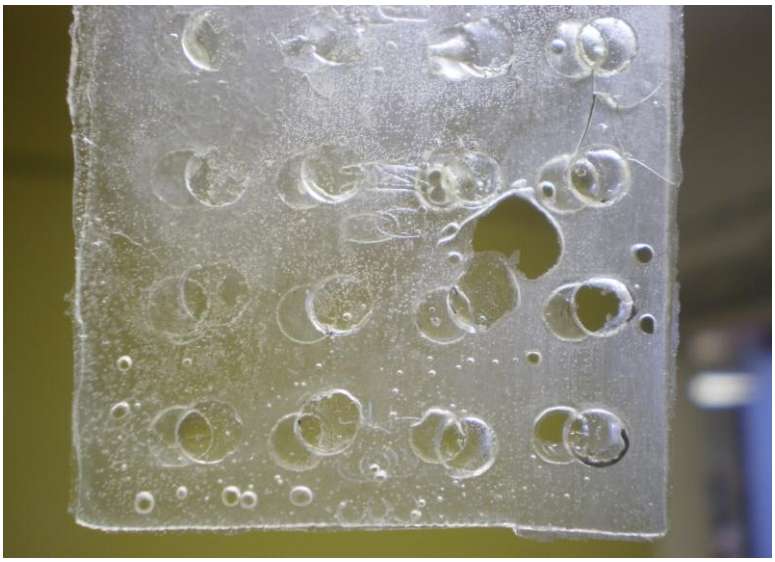


Figura 37. Membrana degradada de PDADMAC + agua de la pluma.

Se visualiza en la figura 37 las pequeñas burbujas que se crearon en el momento de la evaporación debido al aumento de la cantidad de agua en el polímero. En otros sitios, se observa la degradación debida a la humedad y otras causas operativas en la propia celda de combustible.

Con el ánimo de realizar un análisis comparativo que permita hacer conclusiones certeras sobre la conducción iónica en la membrana, se hicieron membranas con el pH más bajo posible. Es aquí donde el mayor problema se presentó cuando se usó el amortiguador, el cual generaba la mayor inestabilidad mecánica.

El mecanismo que permite la disociación atómica de hidrógeno en el ánodo y de oxígeno en el cátodo está fuertemente influenciado con las diferencias energéticas de las reacciones químicas que suceden en la interfase electrodo-membrana. En las superficies expuestas, las moléculas de gas chocan directamente con las superficies de metal y de membrana, presentándose los mecanismos de fisisorción (adsorción física) y quimisorción que exhiben a los átomos de gas a las energías necesarias para disociarlos en sus respectivos iones.

El amortiguador o "buffer" disminuye el pH y decide sobre las propiedades conductoras, la apariencia física, el color, la resistencia estructural y la versatilidad en los procesos de montaje en la celda. Precisamente en este punto, es cuando se decidió realizar cuatro tipos membrana por su viabilidad a posteriori basados en la repetitividad experimental, con ánimos de continuar de manera sólida en trabajos futuros en estas tecnologías.

Como se mencionó en la sección 5.1, el pH debería desempeñar un papel fundamental al momento de conocer los mecanismos de transporte que se pueden dar dentro de la membrana. Por lo anterior, se elaboraron dos membranas con un pH distante para establecer su papel preponderante por medio de resultados de corriente en los ensambles bajo estudio.

Se generaron dos membranas con pH distantes. Se elaboró la membrana 50/50 volumen-volumen PDADMAC y amortiguador resultando un pH igual a 3.67, grosor de 0.5 mm y otra con sólo PDADMAC con pH de 6.39, grosor de 0.5 mm. Los tiempos de evaporación oscilan entre 3 y 4 horas. Las pérdidas por evaporación estuvieron por encima del 120 % del material dispuesto a evaporar, es decir que para generar estas membranas fue necesario disponer con más del doble de PDADMAC para lograr un espesor aproximado de 0.4 mm en toda el área en contacto con los electrodos.

Se elaboraron dos membranas en las que se decanto el PDADMAC en agua de la pluma y el PDADMAC en agua desionizada. Resultan dos membranas que su explicación se reduce al método de preparación.

Se dispone de una cantidad de 6 a 7 gramos de PDADMAC para elaborar membranas con espesores aproximados de 0.3 a 0.5 milímetros a una temperatura de 40 ℃, en condiciones normales de laboratorio. Se vierte el polímero sobre una cantidad suficiente de agua (pluma y desionizada) tal que se decanta en el recipiente, se deja entre 10 a 20 segundos y por último se retira el exceso agua. Acto seguido se deposita en el recipiente y se procede a evaporación lenta por 3 horas.

En principio se quería sólo recoger las impurezas cuando el PDADMAC tuvo contacto con el agua de la pluma y se continuó con la misma idea de contacto con el agua desionizada para comparar los resultados.

Es importante anotar que la superficie del calentador estuvo siempre nivelada y que el espesor dependía de las condiciones ambientales en el laboratorio como la humedad, temperatura y presión atmosférica. Para corregir los defectos en el grosor no homogéneo, se aplico presión con

suficiente cuidado para no destruirla. Se considera por todos los detalles en los procedimientos que llevaron a cabo el EEM, que la distancia entre electrodos se redujo al mínimo sin dañar la membrana, para considerar el camino de los iones como el espesor de la membrana.

Por otro lado, debido a los resultados en corriente, sólo se utilizó la membrana de PDADMAC 40/60 para proyectar la investigación en las diferentes combinaciones de metales para los electrodos.

7. Resultados

Se logró diseñar y construir una celda de combustible que redujera al mínimo las fugas y de fácil reutilización para investigación. De igual manera, se planeó la reutilización de los electrodos con relación a un mayor espesor, ya que en el estudio pasado [54] hubo degradación del metal por corrosión.

Los ensambles electrodo membrana tal que las combinaciones de metales para los electrodos en las que no se utilizó el mismo metal para el cátodo y ánodo arrojaron voltajes tipo batería o pila convencional. De alguna forma la reacción química que estaba sucediendo entre los electrodos y la membrana generaba una diferencia de potencial entre 200 y 675 mV, (como también ocurrió en los ensambles con cobre y níquel pero con voltajes negativos en el intervalo de -95 mV a -225 mV) casos que eventualmente apuntan como comportamientos tipo pila común, pero con malas expectativas de serlo dada su alta resistencia interna, que oscilaba entre los 15 a 155 kΩ.

El tiempo de toma de datos es importante dado que se permite estos lapsos temporales en los que transcurren y se estabilizan las reacciones químicas. La experiencia demostró, que se necesitan 2

minutos para la toma de datos ya que las variaciones se minimizan, aunque no se observa un consumo trascendental de combustible como se nota “a simple ojo” en la celda convencional.

Basados en el PDADMAC como membrana de 0.4 mm de espesor y electrodos cobre y níquel como cátodo y ánodo respectivamente, las medidas de voltaje con o sin gases para este EEM estuvieron en el intervalo de -95 mV y -225 mV, revelando la ocurrencia de reacciones químicas que generan una diferencia de potencial con signo menos cuando el terminal positivo del voltímetro esta en el cátodo (cobre).

Es de suponerse que los electrones fluirán de cátodo a ánodo por la resistencia o carga externa teniendo en cuenta los resultados experimentales de este EEM, pero debe tenerse en cuenta que las reacciones que ocurren entre la membrana y los respectivos electrodos no permiten la reducción de los iones en el cátodo, mientras que por la resistencia o carga externa los electrones compiten debido a los dos tipos de conductas del ensamble. Los eventos que muestran el comportamiento tipo batería o pila común dominan sobre los eventos que exponen la conducta celda de combustible.

Lo más idóneo para averiguar lo que sucede para descartar sobre las reacciones que se podrían estar motivando el voltaje por la interacción de gases con los electrodos y la membrana es cambiar la entrada de gases en cada electrodo; el níquel tendría entrada de oxígeno y el cobre la entrada de hidrógeno. Los resultados de la variación fueron aproximadamente los mismos valores negativos de voltaje, lo cual exhibe el típico comportamiento de una batería o pila común y la plena reactividad de los electrodos y la membrana.

Se realizaron las medidas variando la resistencia tomando los datos V-I con intervalos de tiempo de 1 minuto para tener certeza de minimizar los cambios numéricos al momento de la toma de los datos.

Los resultados negativos revelaron que los ensambles con electrodos de cobre y níquel y membrana polimérica con PDADMAC, ofrecen mayormente las características típicas de una batería o pila común debido a que los altos costos energéticos llevan a la entrada a una plena competencia entre reacciones químicas que obstaculizan la reducción de los hidronios y la plena competencia electrónica (por la resistencia externa) debido a los comportamientos que se manifiestan en el ensamble.

La combinación níquel como cátodo y aluminio como ánodo obtuvo los mejores resultados en voltaje llegando a valores cercanos a 0.674 V en presencia de gases. Este resultado comparado con el voltaje obtenido sin gases que fue alrededor de 0.551 V. Lo anterior sugiere que la disociación de los gases ayudó a que se presentara un incremento en el voltaje en el ensamble. En contraste, en la unión electrodo-membrana las reacciones de intercambio que favorecen la promoción los iones dentro de la membrana fue menor, comparada con las reacciones que justifican el comportamiento de una batería o pila común. La eficiencia en el voltaje ϵ es de 54.7 % resultando ser la mayor entre todos los ensambles en estudio.

Resistencia (Ω)	*Voltaje (mV)*	*Corriente (mA)*
Circuito abierto	**674**	**0**
100	113	0.187
50	105	0.192
20	102	0.196
10	101	0.198
5	101	0.200
3	101	0.203
2	104	0.204
1	101	0.206
0.5	104	0.209
0.3	115	0.210

Tabla 3. Datos obtenidos con el ensamble níquel-aluminio y membrana PDADMAC.

Los resultados muestran que cuando la carga externa es de 100 ohmios, la caída de voltaje es abrupta desde los 674 mV hasta los 113 mV y se mantuvo cerca a este último valor para todo el rango de resistencias. La corriente se incrementa gradualmente (en el orden de las décimas de miliamerio) con el cambio en la carga externa pero no se traduce en las esperadas medidas en voltaje.

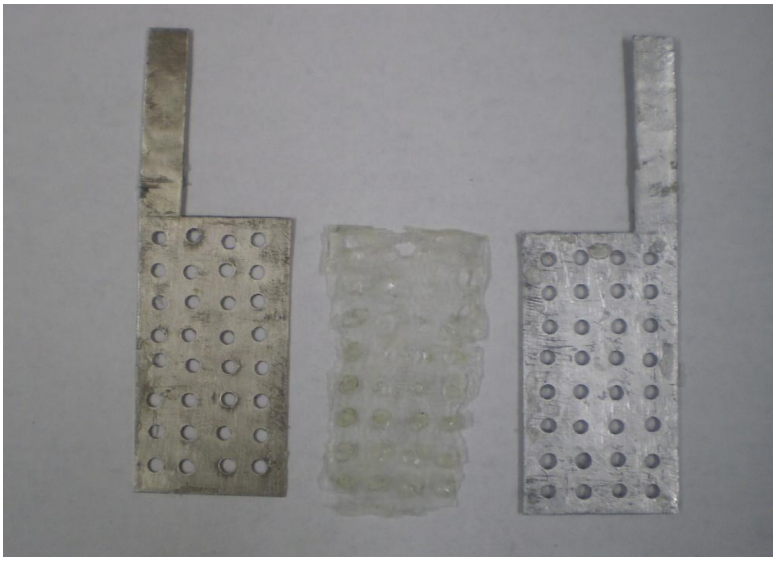


Figura 38. Ensamble níquel-aluminio y PDADMAC.

En la figura 38 no se aprecian a simple vista evidencias de corrosión o cambios de color en el metal, como también se observa en reducidas zonas de la membrana donde el color es un poco más intenso mostrando poca actividad.

Los resultados de la tabla 3, evidencian que el comportamiento del ensamble está en la región de pérdidas polarización por concentración. Las zonas que se logran observar en la figura 38 son los rastros de la buena adherencia en el electrodo anódico de aluminio, (como sucedió en todos los ensambles con electrodo de aluminio). La adherencia se precisa por el grosor de los electrodos y por la uniformidad del espesor de la membrana, creando un factor sumamente relevante para examinar las posibles causas en los procesos conductivos.

El cobre y el aluminio confirmaron su buen desempeño como electrodos, generando una diferencia de potencial que osciló entre los 433 y 565 milivoltios, casi independientes del tipo de membrana que contuviese PDADMAC. De acuerdo con la información la eficiencia ϵ se mantuvo también dentro del intervalo 35.2 % y 45.9 %.

Los datos obtenidos de voltaje demostraron el desempeño de los electrodos ya que el escenario está rodeado de eventos que química y físicamente son favorables, que a su vez propician la activación de los procesos.

El transporte de carga a través de la membrana se manifiesta en el voltaje creado al elaborar este tipo de EEM. La diferencia de potencial “ayuda” al movimiento de carga además es la chispa inicial de las reacciones químicas que conducen a diferencias energéticas óptimas para la disociación de los gases y la activación de los procesos redox.

La poca actividad sumada al hecho sobresaliente de los eventos dominantes en todos los ensambles que exhiben la conducta de batería convencional, como a su vez el consumo real de

gases (interpretándose como pérdidas por “liqueo” o fugas en el sellado de la celda) manifiestan la diferencia con respecto a los resultados de corriente comparados con el estudio anterior [54].

Por otro lado, observando los resultados para los ensambles del mismo metal para cátodo y ánodo justificaron la necesidad del voltaje inicial, lo que no ocurre inicialmente con un ensamble convencional. Los mecanismos que generan este voltaje inicial en los distintos EEM se podrían argumentar con reacciones químicas electrodo-membrana-electrodo, de la misma manera que ocurren en una pila convencional. Este gasto energético se emplea en tales reacciones disminuyendo las reacciones que podrían darse para proveer iones a la conducción eléctrica e iónica que representan el comportamiento típico de una celda de combustible.

	Voltaje (mV) Circuito abierto (con o sin gases)	***Resistencia (Ω) (externa)***	***Corriente (A) Circuito cerrado***
Cu-Cu	8.7	0.3	0
Ni-Ni	2.0	0.3	0
Al-Al	4.0	0.3	0

Tabla 4. Correspondiente a los datos obtenidos para ensamble con el mismo metal en cada electrodo y PDADMAC.

Los resultados en general (tabla 4) reflejan para los ensambles del mismo metal para el ánodo y cátodo, que las diferencias energéticas entre el electrodo y membrana no estuvieron en un rango mínimo para mostrar un comportamiento tipo celda de combustible.

Con respecto a la membrana, la cantidad de hidronio o hidróxilos que se traduce en la medida de pH demostró el papel preponderante cuando se observan los resultados de corriente, visualizándose al comparar los datos con una membrana básica y otra ácida. La suposición está basada en los sitios disponibles en la membrana. Los hidronios que son los responsables de la conducción iónica, deberían encontrar espacios dentro de la matriz polimérica menos ácida.

En oras palabras, él pH es una medida de la cantidad de hidronios H^+ o visto también como una medida de la cantidad de hidróxilos OH^-. La mayor presencia de los hidronios en la membrana se manifiesta en un pH menor que 7 y en consecuencia en una reducción de plazas disponibles para los H^+ desde el hidrógeno.

Él pH para el PDADMAC combinado con el amortiguador arrojó un valor de 3.67, resultado que conduciría a una reducción en el número de espacios disponibles para los hidronios. El amortiguador y a su vez la lenta evaporación, dieron lugar a la estabilización química de la membrana, disminuyendo la capacidad de trasporte iónico. El amortiguador o "buffer" es de tipo ácido con $pH = 4.0$, en consecuencia al interactuar con el polímero el resultado es en la dirección ácida.

Se perdió estabilidad mecánica con respecto a la membrana con sólo PDADMAC dificultando el ensamble con los electrodos. Al fin y al cabo después de alcanzar el ensamble, la membrana se hacía menos estable con el transcurrir de las medidas y las incontrolables condiciones de humedad ambiental, disminuyendo la probabilidad como conductor tipo PEM.

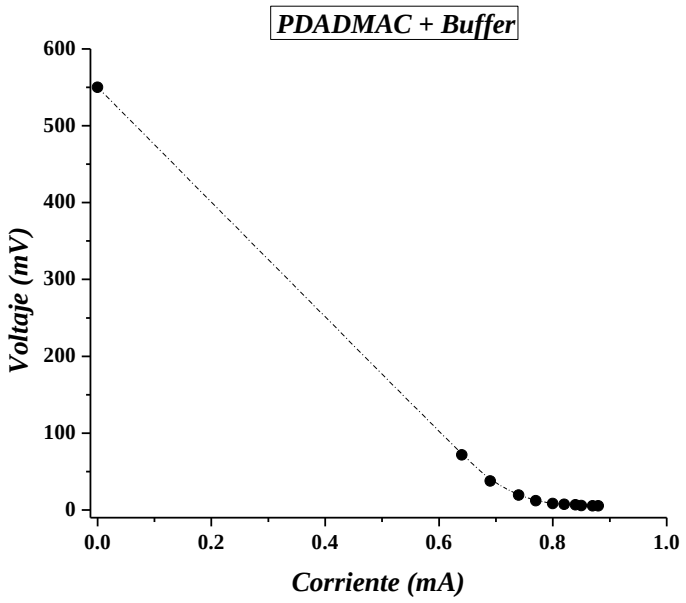


Figura 39. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + Amortiguador en una proporción 50/50.

Para lograr este ensamble fue necesario conocer de antemano la cantidad en volumen necesaria de PDADMAC que generará una membrana de 0.4 o 0.5 mm de espesor, dado que la mezcla con el amortiguador hace que sea bastante inestable mecánicamente.

El voltaje de la celda a circuito abierto en ausencia de gases fue de 493 mV. En presencia de gases hubo un incremento en el voltaje hasta 550 mV (figura 39), mostrando así que los gases reaccionaron elevando el potencial, pero desafortunadamente para activar el sistema se observa una caída drástica hasta 478.5 mV para 100 ohmios de resistencia externa. Su eficiencia en el voltaje fue 44.7 %.

Los resultados en corriente indican lo esperado cuando se tiene en la misión del amortiguador. La mezcla hizo que los sitios donde están los cloros se ocupen por las reacciones químicas que se dieron en presencia del amortiguador. En adición a lo anterior, se manifiesta un relativo consumo

de hidrógeno comparado con la celda convencional pero no es concluyente debido a que se puede confundir con el “liqueo”.

La acidez de la membrana hace que se incremente las reacciones con los electrodos relegando a un segundo plano energético la capacidad disociativa los átomos de los gases. Siendo pocos los iones que se suman a la aportación para la conducción, se encuentran con una membrana hostil para el trasporte iónico y los electrones que viajan por la resistencia externa no se recombinan en el cátodo para producir agua. Por naturaleza, estos mismos electrones se acumulan provocando una barrera electrostática que llevan a un colapso en la misión de la celda de combustible.

Desaparece la región de polarización por concentración debido a la poca actividad dentro de la membrana. La lenta evolución de la reducción de hidrógeno en el cátodo debido a la baja cantidad de arribos, o dicho de otra manera, la poca conductividad iónica empaña la baja concentración de hidronios y no es posible diferenciar si está presente la región de polarización a altas densidades de corriente típica para una celda de combustible.

El uso conocido a nivel comercial del PDADMAC como limpiador catiónico del agua se evidencia a la hora del poco y rápido contacto con los dos tipos de agua con la que se elaboraron las membranas, razón por la cual lleva a pensar en la veloz reacción del PDADMAC y el agua en sus dos versiones. El papel del agua en la forma de elaborar esta membrana no fue determinante a la hora de aumentar la estabilidad mecánica.

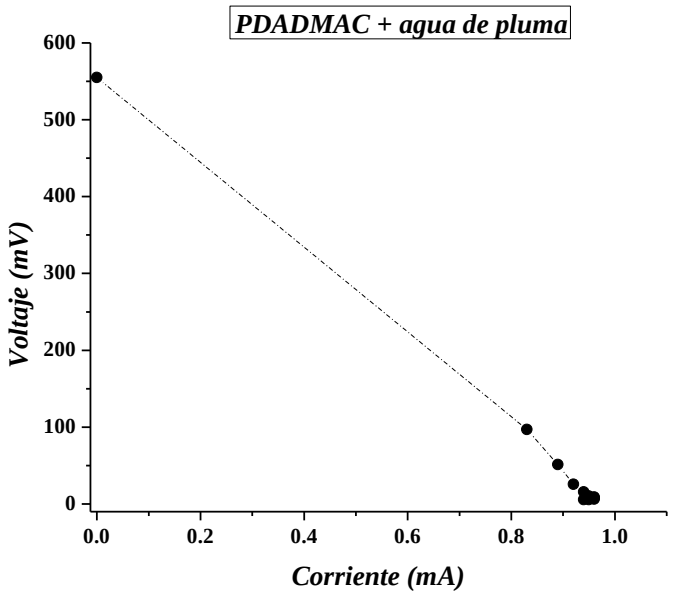


Figura 40. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + agua de la pluma.

Como se mencionó anteriormente, se puede considerar que la reducción de los sitios debido a las reacciones entre el polímero y el agua da como resultado en una menor corriente. En ausencia de gases, el voltaje de circuito abierto fue de 502 mV mientras que la medida de la diferencia de potencial con el hidrógeno y el oxígeno en la celda aumento a 555 mV (figura 40), reconociendo otra vez la labor de los gases interactuando con el EEM. La eficiencia ϵ fue de 45.1 %.

A primera vista la curva típica (figura 40) se reduce en un aumento en las pérdidas por la resistencia al flujo de iones en la membrana. Predomina la caída brusca de voltaje que se traduce como chispa inicial o perdida por activación. A altas densidades de corriente desaparece la región de polarización por concentración. Esta zona de polarización se da teniendo en cuenta la baja concentración de hidronios en la vecindad del cátodo. Las corrientes más altas son comparables con el PDADMAC + Buffer.

Algo distinto ocurre cuando se aprecian los resultados con PDADMAC decantado en agua desionizada. Estos obedecen a que se trata de agua libre de iones y a lo que respecta a la cantidad de reacciones con el PDADMAC se presumen menores, en consecuencia se reflejó en un incremento en la corriente como se observa en la figura 41.

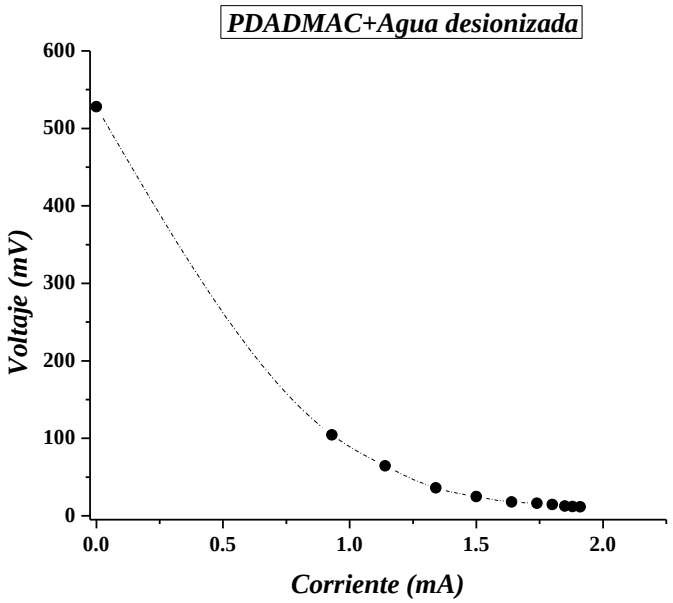


Figura 41. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC + agua desionizada.

El voltaje en la celda a circuito abierto sin gases no fue muy distante con respecto a su presencia. Es evidente el aumento en la densidad de corriente al doble respecto al caso inmediatamente anterior con agua potable o de la pluma.

Se manifiestan las respectivas polarizaciones en todo el rango de corrientes aunque se mantiene la violenta caída de voltaje de 528 mV a 104.5 mV (figura 41), como ha ocurrido en todos los ensambles para una resistencia externa de 100 ohmios. La reacción entre el PDADMAC y el agua desionizada hace que se cedan lugares disponibles para el transporte iónico.

En la forma de la elaboración de este tipo de membrana, el agua desionizada no concluye con respecto en un aumento de la estabilidad mecánica. Es evidente el rol de la humedad del ambiente ya que hace cambiar físicamente la estructura de la membrana, degradándola hasta llevarla a una forma gelatinosa muy parecida al estado inicial del mismo PDADMAC.

Es notable que el incremento de las reacciones facilitadoras en la interfase electrodo-membrana en aporte para la conducción iónica y electrónica. En la figura 41, es claro ver que la corriente a altas densidades fue un poco más del doble con respecto a los ensambles anteriores en la misma región. La eficiencia en el voltaje estuvo en el 42.9 %.

Entre las posibles candidatas para la presente investigación, la membrana de intercambio protónico PDADMAC emparedada con cobre y aluminio mostró un sobresaliente trabajo como corazón de la celda de combustible en contraste con los demás ensambles. Ante todo, es importante anotar que la obtención y fácil manipulación de las membranas con PDADMAC como único ingrediente, repercutió en la minimización de los errores sistemáticos, como también la posible repetitividad de las medidas en distintos instantes de tiempo y que podría traducirse en vida útil.

La membrana de PDADMAC 40/60 corroboró la hipótesis de los sitios de intercambio de iones en la matriz polimérica. Si estas plazas permanecen, es decir, no se presentan reacciones que de forma natural conducen a general estabilización química, entonces en esencia permiten el movimiento de iones por los mecanismos ya mencionados hasta llegar al otro electrodo.

Los datos resumen la caída menos brusca en voltaje o la menor cantidad de energía empleada en la chispa inicial de los procesos químicos que acontecen para propiciar el movimiento de carga a través de la membrana y por la resistencia externa.

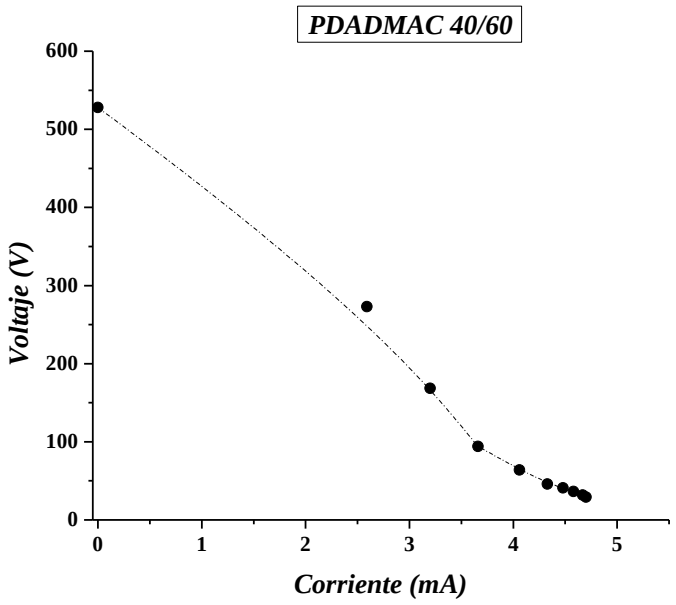


Figura 42. Curva característica V-I para el EEM cobre (cátodo), Aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC 40/60.

Resistencia (Ω)	*Voltaje (mV)*	*Corriente (mA)*
Circuito abierto	**528**	**0**
100	273	2.59
50	168.5	3.20
20	94.2	3.66
10	63.8	4.06
5	45.8	4.33
3	40.8	4.48
2	36.5	4.58
1	31.7	4.67
0.5	29.3	4.70
0.3	29.0	4.71

Tabla 5. Datos obtenidos con el ensamble cobre-aluminio y membrana PDADMAC.

Los resultados de la tabla 5 para este ensamble exponen claramente las tres regiones de polarización en la figura 42. El potencial paso de 528 mV con circuito abierto a 273 mV con 100 ohmios de carga. El incremento en voltaje inicial no cambió mucho al momento de hacer circular el hidrógeno y oxígeno. La diferencia fue de 12 milivoltios por lo que se puede decir que los

gases no incrementaron significativamente el voltaje, como si sucedió en los ensambles anteriores en donde se observó diferencias notables, que apuntan a que las reacciones iniciales entre los gases y los ensambles electrodos-membranas aumentan definitivamente el potencial.

La activación fue el patrón de comportamiento en los ensambles en los que se visualizó la gran cantidad energética necesaria para tal fin. Predominan los eventos ensamble-membrana que sugieren el comportamiento pila común sobre los eventos que explican los principios básicos de una celda de combustible.

No observa (a simple vista) consumo de hidrógeno en la celda experimental. La curva característica (figura 42) demuestra un agotamiento de los hidronios en la interfase por encima de los 4.58 mA, es decir que aproximadamente hacia este valor de corriente inicia la región de pérdidas por concentración.

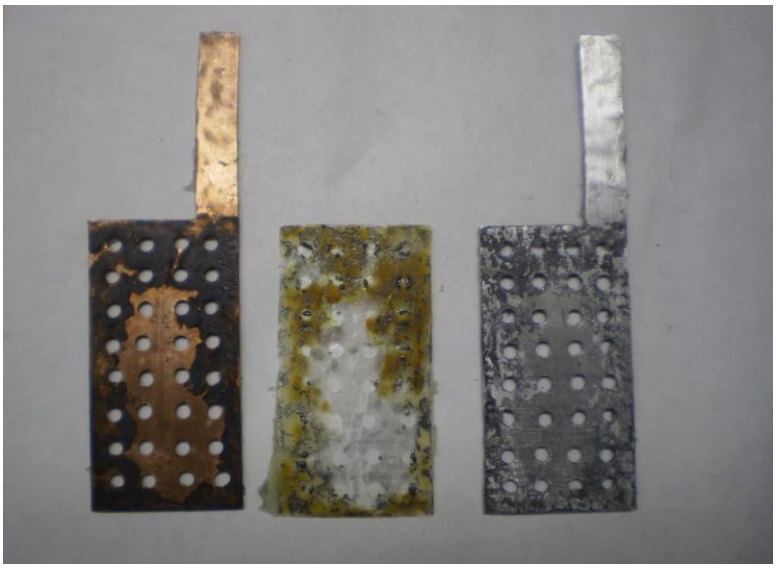


Figura 43. Huellas de actividad y adherencia en ensamble abierto, electrodos cobre (cátodo), aluminio (ánodo) y membrana PDADMAC.

En definitiva, la figura 43 resalta la poca adherencia que se tuvo entre la membrana y los electrodos, de ahí que la corriente este representada en aquellas zonas con amarillo más intenso

en las que físicamente hubo contacto y la lucha por los eventos que propician la disociación en iones de los átomos, de igual manera, el desgaste energético que conducen a la naturaleza de una batería o pila común. Las zonas oscuras (color negro) siguen reflejando la reacción del cobre con el oxígeno en C_uO (óxido cúprico).

Globalmente se puede resumir en lo que concierne a las eficiencias en el voltaje, que los metales de los ensambles desempeñan un rol muy importante. En los ensambles con electrodos de cobre y aluminio existen diferencias con respecto a los demás. Estas discrepancias se pueden atribuir a las condiciones iniciales de preparación de los electrodos como la oxidación.

La interacción entre con los gases depende de la condición de las superficies de los dos metales antes y después de procesos oxidantes. En el cobre el proceso de oxidación se verifica al ver los cambios de color en el metal. En el aluminio la oxidación al contacto con el aire, se forma una fina capa superficial de óxido de aluminio (Alumina) impermeable, adherente y antioxidante lo que proporciona resistencia a la corrosión.

En ausencia de gases en la celda, el voltaje depende meramente de las reacciones químicas que suceden entre la membrana y los electrodos. Teniendo en cuenta lo anterior, los resultados con combinaciones distintas al cobre y aluminio demostraron la baja reactividad de los electrodos y la membrana como en los casos en que con el mismo metal en el ensamble, la eficiencia en el voltaje fuera cercana a cero.

Haciendo caso omiso al signo en el ensamble cobre-níquel, se encuentra la eficiencia ϵ entre 5.1 % y 18.1 %. El ensamble que tomo la delantera en eficiencia en el voltaje fue el níquel-aluminio con 54.7 %, pero para este estudio con bajas probabilidades como celda de combustible con

PDADMAC como membrana. Se presume un comportamiento tipo celda de combustible cerca a la región por concentración.

Los voltajes a circuito abierto en la celda convencional están dados por la plena actividad de los gases y el ensamble. Las diferencias energéticas entre el electrodo-membrana están furtemente relacionadas tanto para la disociación de los gases en sus iones, la activación y la plena transferencia de carga iónica y electrónica.

7.1 Fugas o "Liqueo"

Al armar la celda de combustible se tomaron varios caminos para llegar al prototipo final. En principio los adhesivos no fueron suficientes para evitar fugas y mucho menos si se piensa en el gas más difícil de almacenar por su naturaleza, el hidrógeno.

Después de numerosos intentos con distintas clases de adhesivos y materiales se optó por utilizar tornillos y tuercas que ejercieran presión entre acrílico y acrílico por cada lado de la celda, sin olvidar el adhesivo (silicón líquido) para minimizar las fugas entre ensamble y los acrílicos.

Las fugas dependen obviamente del sellado en el EEM y la que se obtenga con la estructura exterior. Las medidas del liqueo varían de prototipo a prototipo aunque se utilice el mismo armazón de acrílico exterior. Los resultados fueron impresionantes al ver la tasa de pérdidas de gases por liqueo. Datos medidos del liqueo llegaron a estar en el orden de la hora y algunos minutos por cada mililitro de gas, en contraste con las pérdidas en la celda convencional que están en el orden de un mililitro cada tres minutos aproximadamente.

En contraste, en la celda convencional se tienen capas difusoras de gas y electrodos basados en platino observándose fácilmente y además sin esperar mucho tiempo el consumo de gases. El

material de los electrocatalizadores como el de las capas difusoras, dentro de un contexto energético interactivo está en acuerdo con las reacciones químicas con la membrana y ayudan definitivamente a que los iones positivos entren en contacto directo con la membrana y con algo de fisicoquímica se pueda dar los mecanismos de transporte.

No obstante, en la celda experimental se probó con dos materiales con ninguna o poca fama de ser los mejores catalizadores, pero lo que se debe tener en cuenta como se mencionó anteriormente, son las diferencias energéticas entre el electrodo y la membrana para la quimisorción de los gases. En adición, no se tuvieron en cuenta las capas difusoras en diseño lo que posiblemente reduce la disociación molecular.

8. Conclusiones

La investigación en celdas de combustible es un campo en expansión en respuesta a los crecientes problemas de sostenibilidad y que por mucho tiempo han hecho un terrible daño al medio ambiente por el uso de combustibles fósiles.

Se construyeron membranas de PDADMAC con el objetivo de incrementar la longitud de las cadenas poliméricas, buscando el aumento de los sitios responsables de la conducción iónica. Se observo que en su gran mayoría eran mecánicamente inestables. Los parámetros de variación para conseguir el objetivo fueron la temperatura, la concentración y el pH. La temperatura como eje en la velocidad de la reacciones se redujo hasta 40 ℃ permitiendo un gran lapso de tiempo en la evaporación que favoreciera en una cadena larga.

El voltaje inicial creado al elaborar los ensambles, permitió la activación de las reacciones que favorecen el sistema como celda de combustible.

Las reacciones químicas en el ensamble electrodo membrana ponen de manifiesto el comportamiento típico de baterías o pilas convencionales que compite con el comportamiento típico de una celda de combustible. En muchos casos se observo que los mismos estaban acompañados de resistencias internas altas.

Las reacciones entre el electrodo y la membrana dependen del pH de la solución de la cual se fabricó la membrana.

Añadir impurezas o radicales libres en la elaboración de la membrana redujo la cantidad de plazas disponibles por la alta reactividad del polímero con el agua. Esto se evidencia en los

resultados de corriente obtenidos para la membrana preparada con agua desionizada versus aquella preparada con agua de la pluma.

En el ensamble Cu-PDADMAC-Ni, existe competencia entre el movimiento electrónico debido al voltaje creado (tipo pila común) y el movimiento de carga electrónica de ánodo a cátodo (tipo celda de combustible).

La energía que propicia que se rompan los enlaces de las moléculas de los gases resulta de las reacciones que ocurren entre el electrodo y membrana, para los casos bajo estudio.

Los resultados en corriente afirman que disminuyeron los sitios disponibles por la reacción del amortiguador y el PDADMAC.

Se observó que el contacto del PDADMAC con el "buffer", el agua de la pluma y el agua desionizada, asimismo el agua producida en la celda y la humedad ambiental, reducen la vida útil de las membranas.

La adherencia entre los electrodos y la membrana mostró los sitios de actividad de intercambio de carga.

El resultado negativo para la celda fabricada con electrodos Ni-Ni evidencia que no es suficiente que los electrodos tengan propiedades similares por pertenecer a la misma familia de platino.

Los resultados de la eficiencia en el voltaje que es la que mide la relación entre el voltaje a circuito abierto y el voltaje teórico mostró que en el ensamble níquel-PDADMAC-aluminio estuvo en 54.7 %. Se presume su comportamiento en la región por concentración.

9. Trabajos futuros

- Se sugiere un trabajo de investigación con el mismo diseño de celda experimental usando cobre, aluminio y níquel como electrodos pero con Nafion como membrana de intercambio protónico.
- Se recomienda usar otros tipos de polímeros de tipo policatión (diferentes al PDADMAC) que se usan en las plantas de tratamiento de potabilización de la Autoridad de Acueducto y Alcantarillado.
- Se propone elaborar membranas con distintas temperaturas de evaporación.
- Se recomienda hacer ensambles níquel- nafion -níquel y paladio- nafion-paladio.
- Se aconseja explorar más a fondo el níquel y aluminio como electrodos para ensambles con PDADMAC para comparar con ensambles níquel-nafion-aluminio.
- Se propone una solución con PDADMAC con un amortiguador básico que conlleve a conclusiones alrededor del beneficio en el incremento en los hidroxilos en la membrana.
- Se sugiere controlar el espesor de las membranas para conocer la dependencia de la conductividad iónica con respecto al camino entre electrodo y electrodo.
- Utilizar electrodos con paladio con el objetivo de lograr un comportamiento similar al platino en las celdas de combustible.

10. Bibliografía

[1] Aguiano, R., Cooperación económica internacional: confrontación o dialogo, Centros de estudios económicos y sociales y sociales del tercer mundo, Primera edición, 1981.

[2] Arridge, R., Mechanics of polymers, Oxford Clarendon Press, 1975.

[3] Atkins, P., Physical chemistry, W.H. Freeman and Company, Fifth edition, New York, 1990.

[4] Barnard, A., Fundamentals of physical chemistry: a unified approach, Mc Graw-Hill, Second Edition, 1966.

[5] Barrow G., Química física, Editorial Reverte S.A., Segunda Edición, España, 1968.

[6] Berger, C., Handbook of Fuel Cell Technology, Prentice Hall, USA, 1968.

[7] Bergier, J. Bernard, T., La guerra secreta del petróleo, Plaza & Janes, Barcelona 1970.

[8] BP Statistical review of world energy, June 2008.

[9] Berry, S., Physical chemistry, Jhon Wiley and Sons, Vol. 1, New York, 1980.

[10] Callister, W. D., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Editorial Reverté S.A.

[11] Castellan, G., Physical chemistry, The Benjamin/Cummings publishing Company Inc. USA, 1983.

[12] Crank, J. and Park, G., Diffusion in polymers, Academic press, USA, 1968.

[13] Dachuan, Y., Yuvarajan, S., Electronic circuit model for proton exchange membrane fuel cells, Elsevier, Journal of power sources, 142, 2005, pag. 238-242.

[14] Deffeyes, K., Hubbert's Peak, The impending world oil shortage, Princeton university press, 2001.

[15] Dickerson, R., Molecular thermodynamics, W.A. Benjamin, Inc, USA, 1968.

[16] Entrena, P., La crisis de la energía: bases históricas y alternativas, Aula abierta Salvat, Colección Salvat, Temas 1, Barcelona, 1980.

[17] Estulin, D., La verdadera historia del club builderberg, Bronce, Cuarta Edición, 2005.

[18] Ganzer, José., Informe de vigilancia tecnológica "Pilas de combustible PEM de alta temperatura", Ministerio de defensa, Gobierno de España, CINTAM, INTA, Junio 2008.

[19] Gómez, P., Pilas de combustible, Energía sin humos, Mundo científico, Abril 2002, No. 323, pág. 66.

[20] Grimes, P., Historical pathways for fuel cell, IEEE AES systems magazine, December 2000.

[21] Grunwald, E., Johnsen, R., Atoms, molecules a chemical change, Prentice Hall, Inc, Second edition, USA, 1960.

[22] Halliday, D., Resnick, R., Fundamentals of physics, Jhon Wiley and Sons, Fifth edition, 1997.

[24] Harks, E., "Oferta y demanda", Energía mundial en 2006, World Energy Council, 2006.

[25] Heliocentris., For the hydro-genius professional experimentation models, Heliocentris energiesysteme GmbH, 2000, Germany.

[26] Ibercultura, Historia gráfica del siglo XX, Editorial Labor S.A., 2008.

[27] International Energy Agency., Key world statistics, 2008.

[28] Inzelt, G., Conducting polymers, a new era in electrochemistry, Springer, 2008.

[29] Jones, R., Thomas, G., Materials for the Hydrogen economy, CRC Press New York, 2008.

[30] Kartha and Grimes, Characteristics of a PEM fuel cell, Physics Today, 11, 1994, pag. 54.

[31] Kowaresky, V., Catalytic reactions, Interscience Publishers, Second edition, 1956.

[32] Ku, C., Electrical properties of polymers: chemical principles, Macmillan, USA, 1987.

[33] Kumins, C., Transport phenomena through polymers films, Jhon Wiley and Sons, USA, 1973.

[34] Larminie, J., Dicks, A., Fuel cell systems explained, Jhon Wiley and Sons, Second edition, 2003.

[35] Edited by Linford, R. G., "Chapter 7", Electrochemical Science and technology of polymers, Elsevier applied science, London.

[36] Levich, V., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, USA, 1962.

[37] Macdonald, A., Berry, M., Energy through Hydrogen, research notes, heliocentric, 2000.www.heliocentris.com

[38] Mackillops, A., “Price signals and global energy transition”, The final energy crisis, Pluto press, 2005.

[39] Mark, J., Physical properties of polymers, American Chemical Society, Second Edition, Washington D.C., 1993.

[40] Maron, S., Pruton, C., Fundamentos de Fisicoquímica, Editorial Limusa Wiley S.A., México, 1968.

[41] Masterton, W., Química general superior, Interamericana, Quinta edición, Mexico1983.

[42] Melon, A., Análisis de la situación actual y el potencial del hidrogeno como vector energético en el futuro, Universidad Pontificia Comillas, Madrid, 2008.

[43] Mench, M., Fuel Cell Engines, Jhon Wiley and Sons, 2008

[44] Michael, E., Lyons, G., “Transport Kinetics in electroactive polymers”, Advances in chemicals physics polymeric systems, Jhon Wiley and sons, Vol. 44, 1996.

[45] Moreno, F., Termodinámica de procesos fuera del equilibrio, Universidad de Chile, fmoreno@zeth.ciencia.uchile.cl

[46] Morrison T., Química Orgánica, Massachusetts EUA, Allyn and Bacon Inc, Quinta Edición, Person Addison Wesley, USA, 1990.

[47] Naarmann, H., Electrically conducting polymers: an example of a future-oriented research area. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 75, 53-70, 1993.

[48] Neogi, P., Diffusion in polymers, Marcel Decker, USA, 1996.

[49] Noreng, ϕystein., El poder del petróleo: la política y el mercado del crudo, Editorial El Ateneo, Buenos Aires, 2003.

[50] Nussbaum, B., El mundo tras la era del petróleo: los nuevos ejes del poder y la riqueza, Planeta, Primera edición, Barcelona, 1984.

[51] Odell, P., Geografía económica del petróleo, Oikus Tau, Barcelona, 1968.

[52] Ortuño, V., Introducción a la química industrial, Alhambra, Madrid, 1980.

[53] Paul, D., Polymeric gas separation membranes, CRC Press, USA, 1994.

[54] Peña, M., Estudio de generación de energía por celdas de combustible, Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, Puerto Rico, 2003.

[55] Rifkin, J., Hydrogen economy, Penguin Putnan Inc, USA, 2000.

[56] Ruiz, A., Impacto directo o indirecto del aumento en los precios sobre la economía de Puerto Rico: una técnica usando la técnica insumo producto, Universidad de Puerto Rico, Unidad de investigaciones económicas, 1982.

[57] Edited by Seanor, D., Electrical properties of polymers, Academic press, London, 1982.

[58] Scherer, G., Gubler, L., Advances in polymer science, A proton-conducting polymer membrane as solid electrolyte function a required properties, Fuel cell I, Springer-verlag Berlin, 2008.

[59] Shanks, I., and Min-The, M., Science and public affairs, British association for the advancement of science, October 1999, pag. 16.

[60] Shulpin, G.B., Química para todos, Ciencia Popular, Editorial Mir, Moscú, 1990.

[61] Shultz, J., Polymer material science, Prentice Hall, USA, 1974.

[62] Stevens, M., Polymers chemistry: an introduction, Oxford University Press, Third edition, 1999.

[63] Strobl, G., The physics of polymers, concepts for understanding their structures and behavior, Springer, Second Edition, 1997.

[64] Tadros, Th., The effect of polymers on dispersion properties, Academic Press, USA, 1982.

[65] Toledo, W., Precio del petróleo: oferta monetaria interna y fluctuaciones económicas, Universidad de Puerto Rico, Recinto de Rio Piedras, Unidad de investigaciones económicas, 1994.

[66] Tugendhat, C., Petróleo: el mayor negocio del mundo, Alianza Editorial, Madrid, 1968.

[67] Vallenilla, L., Auge, declinación y porvenir del petróleo venezolano, editorial Tiempo Nuevo, 1973.

[68] Venn, F., The oil crisis, Longman Pearson Education, 2002.

[69] Vidal, M., El fin de la era del petróleo y su impacto sobre la economía mundial: con especial énfasis especial sobre la Republica Dominicana, Universidad Central del Este, 1981.

[70] Vieth, W., Diffusion in and through polymers: principles and applications, Oxford University Press, USA, 1991.

[71] Wallace, G., Spinks, G., Conductive electroactive polymers, CRC press New York, Third Edition, 2009.

[72] White, L. A., The science of culture, A study of man and civilization, Percheron press, 2005, pag. 376.

[73] Whitten, K., Davis, R., General chemistry with qualitative analysis, Saunders College publishing, Sixth edition, USA, 2000.

[74] Williams, B., The foundations of chemical kinetics, Mc Graw Hill, 1960.

[75] Zhang, Y., Binner J., "Complexing behavior between ammonium polyacrylate and poly(diallyldimethylammonium chloride) polyelectrolytes", Elsevier, Polymer 46, 2005. www.sciencedirect.com.

[76] http://georgewbush-whitehouse.archives.gov/news/releases/2008/06/20080618.es.html

[77] International Energy Agency, "World Oil Demand 1997-2001", EIA. http://eia.doe.gov/emeu/ipsr/t24.txt

[78] http://www.tu.tv/videos/el-color-del-petroleo

[79] Fuente internacional para estudios estratégicos, "fronteras de la economía del desarrollo.pdf", Financial Times, Abril 9, 1999, pág. 241.

[80] http://www.zientzia.net/teknoskopioa/2006/erregai_fosilak_g.asp

[81] http://www.worldenergy.org/publications/survey_of_energy_resources_2007/crude_oil_and_natural_gas_liquids/639.asp

[82] www.elpais.com, 11 Diciembre de 2008, Madrid, España.

[83] www.eluniverso.com, 25 de Noviembre de 2008, Guayaquil, Ecuador.

[83] www.H2.org

[84] http://www.nmsea.org/Curriculum/7_12/electrolysis/electrolysis.htm