

Uso de la técnica de interrupción de corriente para la caracterización de una celda de combustible no humidificada con membrana de intercambio protónico

Por
Jessica M. Ruiz Román

Tesis sometida para completar los requisitos del grado de

MAESTRÍA EN CIENCIA

en

INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
2005

Aprobado por:

José A. Colucci, Ph.D.
Presidente del comité graduado

fecha

David Suleiman, Ph.D.
Miembro del comité graduado

fecha

Arturo Portnoy, Ph.D.
Miembro del comité graduado

fecha

Nelson Cardona, Ph.D.
Director de departamento

fecha

Leonell Orama, Ph.D.
Representante de estudios graduados

fecha

Abstract

Due to the energetic crisis, the US government has promoted the development of alternatives resources for the generation of electricity. Fuel Cells have emerged as one of the most promising technologies for the power source of the future. A fuel cell is an electrochemical reactor where the energy of a chemical reaction (hydrogen and oxygen) is converted directly into electricity using a proton exchange membrane. The Proton exchange membrane (PEM) has some inefficiencies that can be measured using a current interruption technique with hydrogen and oxygen as raw materials. The current interruption method instantaneously stops the current through the membrane. The response of the membrane during this change is used to characterize it. A Tektronix TDS 3032 oscilloscope was used to measure the voltage drop of the system. Three different fluxes of hydrogen and oxygen at stoichiometric rates were studied in this work (8.5, 5.3 and 2.7ml/min for hydrogen flow). The results are presented using two graphical approaches: one for open and another for the closed circuit. The graphs were classified according to regions. Region 1 is attributed to kinetics effects. Region 2 was attributed to kinetics and mass transfer effects. Region 3 was attributed to equilibrium phase. The information obtained with current interruption technique was used to find an equation that describe the open circuit and close circuit behavior. An exponential equation describe the closed circuit and a sixth order polinomial equation describe the open circuit graphs. Also, was find an equivalent circuit of the cathode region using Micro Sim[®] simulation program. Micro Sim[®] permits to find an equivalent circuit that simulates the current signal and open circuit voltage response. The equivalent circuit describes the region 1 and 3 behavior for the closed circuit using one resistance of 0.8Ω to simulate

region 1 and other resistance of 0.8Ω and 250mF capacitor to simulate region 3. Region 2 was not possible to simulate because the system exhibited two contributions (charge and mass transfer effects) that convert this region in a non-linear second order behavior. This non-linear behavior could lead to postulate a reaction mechanism with the transfer of protons through the membrane as the rate-limiting step. In conclusion, the current interruption technique allowed for the action of offering a graphical representation of fuel cell membrane equipment. For future works is recommended to repeat the same series of experiments for anode that will permit to find an equivalent representative circuit of the total PEM fuel cell.

Resumen

Debido a la crisis energética, varios gobiernos han el desarrollo de nuevas alternativas para generar electricidad que cumplan con las regulaciones establecidas. Es por esta razón que las celdas de combustible se han convertido en una de las alternativas idóneas como fuente de energía futura. Las celdas de combustible son reactores electroquímicos que convierten directamente la energía de una reacción electroquímica (hidrógeno y oxígeno) en electricidad. La energía eléctrica es producida usando una membrana de intercambio protónico (PEM) como electrolito, pero la misma posee unas ineficiencias las cuales han sido estudiadas durante muchos años. Esta investigación esta centrada en estudiar estas ineficiencias utilizando la técnica de interrupción de corriente la cual no ha sido anteriormente utilizada con este tipo de membrana. Esta técnica opera suspendiendo el paso de corriente a través de la membrana, produciendo esto a su vez, una respuesta en el voltaje. La respuesta de la membrana a este disturbio es la información que utilizaremos para caracterizarla. El cambio de voltaje en el sistema fue medido utilizando un osciloscopio Tektronix TDS 3032. Se realizaron experimentos con tres flujos de hidrógeno y oxígeno a razones estequiométricas (flujos de 8.5, 5.4 y 2.7ml/min para hidrógeno). Los resultados demostraron dos tipos de gráficas; una para circuito cerrado y otra para circuito abierto. Ambos tipos de gráficas exhibieron los mismos comportamientos los cuales fueron clasificados por región. La región 1 es atribuida a efectos cinéticos causados por la configuración de la membrana. La próxima es la región 2 la cual se debe a efectos cinéticos y de transferencia de masa. Por último, la región 3 es causada por una fase de equilibrio. Las gráficas de interrupción de corriente

se utilizaron para encontrar ecuaciones matemáticas que describiesen el comportamiento de circuito abierto y cerrado. Los valores de ambas gráficas se analizaron estadísticamente reflejando que solo la interacción entre los flujos de hidrógeno y orden de inundación es significativa. Los resultados obtenidos se corroboraron simulando el comportamiento del cátodo con el programa de simulación “Micro Sim[®]” y se encontró el circuito equivalente que describe el cátodo. Utilizando el programa Micro Sim[®] se encontró un circuito equivalente que simula la señal de corriente y la respuesta de voltaje para el circuito abierto. El circuito propuesto también simula el comportamiento de la región 1 y 3 para el circuito cerrado utilizando una resistencia de 0.8Ω para simular la región 1 y una resistencia de 0.8Ω y un capacitor de 250 mF para simular la región 3. La región 2 no es posible simularla debido a que el sistema exhibe dos contribuciones (efectos cinéticos y de transferencia de masa) que convierte la región en una no lineal de segundo orden. El comportamiento no-lineal nos permite postular un mecanismo de reacción en el cual el paso de protones a través de la membrana es el paso limitante en la reacción. En conclusión, la técnica de interrupción de corriente brinda información gráfica y cuantitativa que permite caracterizar los cambios físicos y químicos que ocurren en la región del cátodo dentro de la celda de combustible. Para trabajos futuros se recomienda realizar la misma serie de experimentos para el ánodo lo cual permitirá encontrar un circuito equivalente que simule la celda en su totalidad.

Dedicatoria

Cada persona puede tener dos actitudes en su existencia: Construir o Plantar. Los constructores tal vez demoren años pero un día terminan aquello que estaban haciendo. Entonces se detienen y quedan limitados por sus propias paredes. La vida pierde sentido cuando la construcción se acaba.

Los que plantan sufren con las tempestades, las estaciones y raramente descansan. Pero, al contrario que un edificio, el jardín jamás deja de crecer. Y, al mismo tiempo que exige la atención del jardinero, también permite que para él, la vida sea una gran aventura.

Paulo Coelho

A mis amados padres, por plantar en mi ser todos sus sueños y esperanzas. A mis grandes amores Armando y Jesmarie, por ser las luces que alumbrarán siempre mi camino. Gracias a todos por estar siempre a mi lado en los momentos cruciales de mi vida.

Agradecimientos

El realizar un proyecto de tesis es un trabajo de gran envergadura que no hubiese podido ser realizado sin el apoyo de un gran grupo de personas. Es por esta razón que primeramente quiero dar gracias a Dios, por brindarme la salud, paciencia y entendimiento para emprender este sueño. Al Dr. José Colucci por ofrecerme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación y brindarme un tema de investigación tan retador. Al Dr. Suleiman y Dr. Portnoy por pertenecer a mi comité. Gracias por creer en mi.

También deseo agradecer a todo el grupo de investigación: Elis, Juan C., Lorena, Ernesto, Favio, Radamés y a los estudiantes sub-graduados los cuales a través de sus conocimientos brindaron su aportación científica en este proyecto. La ayuda del Dr. Palomera y el departamento de ingeniería eléctrica, junto con el estudiante subgraduado Juan David permitió entender y estudiar el comportamiento eléctrico del sistema. No puede faltar el agradecer a todos mis compañeros de maestría: Magali, Omar, Johnny, Elizabeth, Lizette por todo su apoyo y buenos momentos. A Ángel Zapata por su ayuda en el montaje y preparación del circuito de interrupción de corriente.

A mis amados padres por no permitirme desistir y brindarme toda su ayuda. Sus palabras de aliento siempre las llevaré en mi corazón. A mi querido y dulce amor, Armando, por que me apoyaste en todo, desde el momento en que decidí emprender este reto, hasta la culminación del mismo, tú eres parte de mí y de este trabajo. Te estaré eternamente agradecida por todo. Mis queridos hijos Jesmarie y Yasser, con sus ternuras y sonrisas; me motivaban a seguir hacia adelante y no dejarme vencer por las

adversidades. Mis queridos hermanos Tania y Luis, por creer que yo podía y por las ayudas indirectas. Alejandra, títí Cana y tío Joe por que siempre han sido partes de mí e interesarse genuinamente por mi desarrollo profesional.

Gracias a Doña Ada y Lilly por ayudarme en todo, lo cual me brindaba más tiempo para poder escribir. A mis amados sobrinitos: Aryeila, Keven, Lilibeth, Edgardo y Natalia por que simplemente siempre serán parte de mí. También deseo agradecer a mis hermanos en la fe, por que siempre tenían palabras de aliento y fortaleza.

Al Departamento de ingeniería química y a todo su personal por brindar las facilidades operacionales y por que de una forma u otra siempre buscaron los recursos para que este proyecto pudiese llevarse a cabo. A todas las personas que me ayudaron indirectamente, siempre les agradeceré toda la ayuda brindada. Por último y no menos importante quiero agradecer a nuestros auspiciadores DOD-EPSCOR que sin los fondos económicos brindados nada de este trabajo hubiese sido realizado.

Tabla de contenido:

Abstract.....	ii
Resumen.....	iv
Dedicatoria.....	vi
Agradecimientos.....	vii
Tabla de contenido:.....	ix
Lista de figuras:.....	xii
Lista de tablas:.....	xxiii
Lista de apéndices:.....	xxiv
Capítulo 1: Introducción.....	27
1a. Trasfondo.....	27
1b. Justificación.....	29
1c. Objetivos experimentales.....	31
Capítulo 2: Revisión de Literatura.....	32
2a. Preparación de la membrana.....	32
2b. Combustibles alternos.....	35
2c. Parámetros operacionales.....	36
2d. Métodos de caracterización.....	37
Capítulo 3: Materiales y Métodos.....	39
3a. Descripción del equipo.....	39
3 a.1. Descripción del equipo de interrupción de corriente.....	41
3b. Procedimiento Experimental.....	42

3c. Diseño experimental:	43
Capítulo 4: Teoría	45
Capítulo 5: Discusión de Resultados	48
5a. Selección del área investigada	48
5b. Resultados en orden de tiempo ascendente.....	49
5.b.1. Comportamiento de potencial de circuito cerrado	50
5.b.1.a. Región 1	52
5.b.1.b. Región 2.....	55
5.b.1.c. Región 3	56
5.b.1.d. Comportamiento de potencial de circuito cerrado a diferentes tiempos de inundación de membrana	56
5.b.2. Comportamiento de potencial de circuito abierto.....	59
5c. Resultados de inundación de celda en orden de tiempo decreciente	62
5.c.1. Comportamiento de potencial de circuito cerrado	63
5.c.2. Comportamiento de potencial de circuito abierto	64
5d. Cálculo de ecuaciones para las gráficas de interrupción de corriente	66
5.d.1. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito cerrado para el valor de B	66
5.d.2. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito cerrado para el valor de τ	76
5.d.3. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de A.....	81

5.d.4. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de B	88
5.d.5. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de C	94
5.d.6. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de D	100
5.d.7. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de E	105
5.d.8. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de F	110
5.d.9. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de G	115
5e. Análisis de circuito	120
5.e.1. Simulación del circuito propuesto	121
Capítulo 6: Conclusiones	126
Capítulo 7: Recomendaciones	131
Capítulo 8: Bibliografía	133

Lista de figuras:

Figura 3.1: Diagrama del equipo de la celda de combustible	40
Figura 3.2: Foto del equipo de celda de combustible, multímetros, osciloscopio y equipo de interrupción de corriente	40
Figura 3.3: Descripción de las partes que componen la celda de combustible.....	41
Figura 3.4: Esquema eléctrico del equipo de interrupción de corriente.	42
Figura 4.1: (a) Concepto general de estudio del sistema aplicando un disturbio (b)Ejemplo de cómo un cambio en potencial afecta la respuesta de i vs. t	45
Figura 4.2: Vista esquemática de la técnica de interrupción de corriente	46
Figura 4.3: (a)Resultados de voltaje versus tiempo para un circuito propuesto utilizando simulación (b)Resultados de una estimulación y su respuesta utilizando la técnica de interrupción de corriente	47
Figura 5.1:Curvas de potenciometría en la celda de combustible.	48
Figura 5.2: Gráfica de interrupción de corriente en circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 100 milisegundos	50
Figura 5.3: Gráfica de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno inundando la membrana en orden de tiempos ascendentes.....	51
Figura 5.4: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito cerrado a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 40 microsegundos.....	52
Figura 5.5: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 200 microsegundos.....	53
Figura 5.6: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno	54

Figura 5.7: Ampliación de la región 1 para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno.....	55
Figura 5.8: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente.....	57
Figura 5.9: Gráficas de potencial de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente.....	60
Figura 5.10: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente.....	63
Figura 5.11: Gráficas de potencial de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente.....	65
Figura 5.12: Comparación de data experimental versus la obtenida utilizando la ecuación propuesta para flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno y condiciones iniciales.....	67
Figura 5.13: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de B	69
Figura 5.14: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de B.....	70
Figura 5.15: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 min para los valores de B.....	71

Figura 5.16: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 min para los valores de B.	72
Figura 5.17: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 min para los valores de B.	73
Figura 5.18: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a flujo de H ₂ de 8.5 ml/min para los valores de B.....	74
Figura 5.19: Gráfica de interacciones entre los flujo de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de B.	75
Figura 5.20: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de τ	77
Figura 5.21: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de τ	78
Figura 5.22: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de τ	79
Figura 5.23: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de τ	80
Figura 5.24: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de τ	81
Figura 5.25: Resultados de las ecuaciones propuestas para simular las gráficas de potencial de circuito abierto.....	83
Figura 5.26: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de A	84
Figura 5.27: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de A	85

Figura 5.28: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de A	86
Figura 5.29: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de A	87
Figura 5.30: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de A	88
Figura 5.31: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de B	90
Figura 5.32: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de B	91
Figura 5.33: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de B.....	92
Figura 5.34: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de B	93
Figura 5.35: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de B.....	94
Figura 5.36: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de C	96
Figura 5.37: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de C	97
Figura 5.38: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de C.....	98
Figura 5.39: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de C.....	99

Figura 5.40: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de C.....	99
Figura 5.41: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de D	101
Figura 5.42: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de D	102
Figura 5.43: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de D	103
Figura 5.44: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de D	104
Figura 5.45: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de D	105
Figura 5.46: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de E	107
Figura 5.47: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de E.....	108
Figura 5.48: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de E	108
Figura 5.49: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de E.....	109
Figura 5.50: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de E.....	110

Figura 5.51: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de F	112
Figura 5.52: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de F.....	113
Figura 5.53: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de F	113
Figura 5.54: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de F	114
Figura 5.55: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de F	115
Figura 5.56: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de G	117
Figura 5.57: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de G	118
Figura 5.58: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de G	118
Figura 5.59: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de G	119
Figura 5.60: Gráfica de interacciones de los flujos de H ₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de G	120
Figura 5.61: Circuito eléctrico que modela el comportamiento del cátodo bajo condiciones de interrupción de corriente	121
Figura 5.62: Gráfica obtenida del circuito eléctrico propuesto.....	122

Figura A.I.1: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente	137
Figura A.I.2: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente	138
Figura A.II.1: Gráficas de potencial de circuito abierto a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente	140
Figura A.II.2: Gráficas de potencial de circuito abierto a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente	141
Figura A.III.1: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente	143
Figura A.III.2: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente	144
Figura A.IV.1: Gráficas de potencial de circuito abierto a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente	146

Figura A.IV.2: Gráficas de potencial de circuito abierto a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente	147
Figura A.V.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de B	149
Figura A.V.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7 ml/min flujo de H ₂ para los valores de B	150
Figura A.VI.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B	152
Figura A.VII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de τ	154
Figura A.VII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de τ	155
Figura A.VII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de τ	156
Figura A.VIII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de τ	158
Figura A.VIII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de τ	159
Figura A.IX.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de A	161
Figura A.IX.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de A	162

Figura A.IX.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de A	163
Figura A.X.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de A.....	165
Figura A.X.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de A.....	166
Figura A.XI.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de B	168
Figura A.XI.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de B	169
Figura A.XI.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de B	170
Figura A.XII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de B	172
Figura A.XII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B	173
Figura A.XIII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de C	175
Figura A.XIII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de C	176
Figura A.XIII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de C	177

Figura A.XIV.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de C	179
Figura A.XIV.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de C	180
Figura A.XV.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de D	182
Figura A.XV.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de D	183
Figura A.XV.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de D	184
Figura A.XVI.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de D	186
Figura A.XVI.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de D	187
Figura A.XVII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de E.....	189
Figura A.XVII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de E.....	190
Figura A.XVII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de E.....	191
Figura A.XVIII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de E	193

Figura A.XVIII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de E	194
Figura A.XIX.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de F.....	196
Figura A.XIX.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de F.....	197
Figura A.XIX.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de F.....	198
Figura A.XX.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de F.....	200
Figura A.XX.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de F.....	201
Figura A.XXI.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H ₂ para los valores de G.....	203
Figura A.XXI.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H ₂ para los valores de G.....	204
Figura A.XXI.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H ₂ para los valores de G.....	205
Figura A.XXII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de G.....	207
Figura A.XXII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de G.....	208

Lista de tablas:

Tabla 1: Resultado de los valores de B calculados para la ecuación (1)	68
Tabla 2: Análisis de varianza para valores de B [Suma de cuadrados parciales]	68
Tabla 3: Resultado de los valores τ de calculados para la ecuación (1)	76
Tabla 4: Análisis de varianza para valores de τ [Suma de cuadrados parciales]	76
Tabla 5: Resultado de los valores A calculados para la ecuación (2)	83
Tabla 6: Análisis de varianza para valores de A [Suma de cuadrados parciales]	84
Tabla 7: Resultado de los valores B calculados para la ecuación (2)	88
Tabla 8: Análisis de varianza para valores de B [Suma de cuadrados parciales]	89
Tabla 9: Resultado de los valores C calculados para la ecuación (2)	94
Tabla 10: Análisis de varianza para valores de C [Suma de cuadrados parciales]	95
Tabla 11: Resultado de los valores D calculados para la ecuación (2)	100
Tabla 12: Análisis de varianza para valores de D [Suma de cuadrados parciales]	100
Tabla 13: Resultado de los valores E calculados para la ecuación (2)	106
Tabla 14: Análisis de varianza para valores de E [Suma de cuadrados parciales]	106
Tabla 15: Resultado de los valores F calculados para la ecuación (2)	110
Tabla 16: Análisis de varianza para valores de F [Suma de cuadrados parciales]	111
Tabla 17: Resultado de los valores G calculados para la ecuación (2)	115
Tabla 18: Análisis de varianza para valores de G [Suma de cuadrados parciales]	116

Lista de apéndices:

APÉNDICE I: Gráficas de circuito cerrado para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo creciente	136
APÉNDICE II: Gráficas de potencial de circuito abierto para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo creciente	139
APÉNDICE III: Gráficas de potencial de circuito cerrado para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo decreciente	142
APÉNDICE IV: Gráficas de potencial de circuito abierto para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo decreciente	145
APÉNDICE V: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H_2 para los valores de B.....	148
APÉNDICE VI: Gráfica de interacciones entre los flujos de H_2 versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B	151
APÉNDICE VII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H_2 para los valores de τ	153
APÉNDICE VIII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H_2 versus diferentes tiempos de inundación para los valores de τ	157
APÉNDICE IX: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H_2 para los valores de A	160

APÉNDICE X: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de A	164
APÉNDICE XI: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de B.....	167
APÉNDICE XII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de B	171
APÉNDICE XIII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de C.....	174
APÉNDICE XIV: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de C.....	178
APÉNDICE XV: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de D	181
APÉNDICE XVI: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de D.....	185
APÉNDICE XVII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de E.....	188
APÉNDICE XVIII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de E.....	192
APÉNDICE XIX: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de F	195
APÉNDICE XX: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de F	199

APÉNDICE XXI: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H ₂ para los valores de G	202
APÉNDICE XXII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H ₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de G.....	206

Capítulo 1: Introducción

1a. Trasfondo

Una celda de combustible es un reactor químico que convierte directamente la energía liberada en una reacción química a energía eléctrica [1,2]. Contrario a una celda eléctrica o una batería, las celdas de combustible no son reactores por tandas ni requieren ser recargados. El funcionamiento del mismo depende de la alimentación externa del combustible y el oxidante, es decir mientras ambos flujos sean alimentados continuamente y en las proporciones equivalentes la celda de combustible operará correctamente [3]. Las celdas de combustible han sido estudiadas durante mucho tiempo a tal grado que fueron inventadas mucho antes que la máquina de combustión interna, fabricadas por Nikolaus August Otto en 1876, y que la máquina de compresión e ignición, inventada en el 1840 por Rudolf Diesel en 1892. Estas celdas de combustible son también conocidas como baterías de gas y fueron inventadas en 1840 por Sir William Grove [4], pero no fue hasta 1959 que Bacon [5] pudo producir una batería de hidrógeno-oxígeno con una salida nominal promedio de 5 KW [6]. El uso de este equipo es todavía muy limitado por lo cual se utiliza para aplicaciones especializadas como los viajes al espacio. Sin embargo, hay varias aplicaciones en donde se visualizan un alto crecimiento de esta tecnología como lo son los automóviles, plantas generatrices comerciales, industriales y residenciales entre otras.

La celda de combustible esta compuesta por dos electrodos; un lado anódico en el cual se alimenta hidrógeno, y otro lado catódico por el que se alimenta oxígeno (ver figura 1.1) [7]. Los dos electrodos en general son catalizadores de platinos y están separados por una membrana fina de conductor iónico electrolítico Nafion[®]. Esta

membrana, permite el movimiento de cationes del lado anódico al catódico promoviendo así que la reacción pueda llevarse a cabo. Existen muchas variedades de membranas utilizadas en las celdas de combustible. El tipo de membrana utilizada para esta investigación es un PEM (membrana de intercambio protónico o membrana de polímero electrolítica) por que permite que los protones puedan fluir a través de la celda, pero detiene el movimiento de los electrones, reactantes y productos a través de la misma [5, 8]. Como resultado, los electrones fluyen a través de un circuito externo, los iones de hidrógeno pasan por la membrana de intercambio protónico hasta el cátodo donde se combinan con las moléculas de oxígeno y forman agua. A continuación se muestran las respectivas reacciones que ocurren en la celda de combustible:

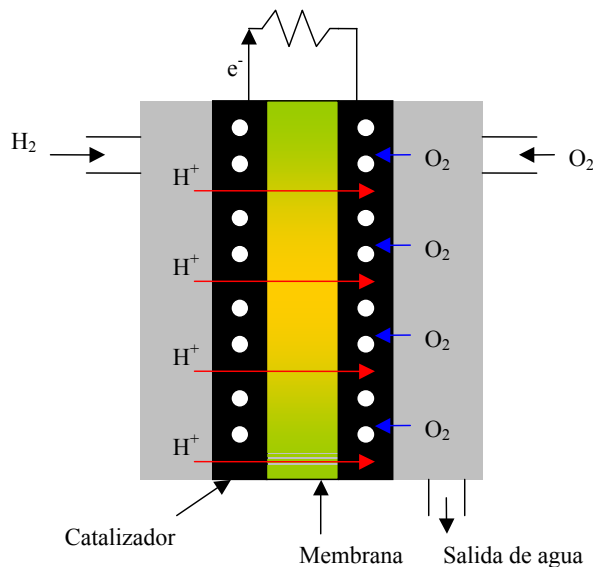
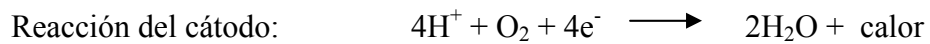


Figura 1.1: PEM, Membrana de intercambio protónico.

Los iones de hidrógeno H^+ generados en el ánodo son conducidos por el PEM hacia el cátodo, donde se combinarán con el oxígeno presente para formar agua. El voltaje teórico de esta celda de combustible es de 1.2V, pero este voltaje va a ir decreciendo a medida que la carga aumente. El agua que se produce en el cátodo es constantemente removida del sistema para evitar una inundación en la celda lo cual impide que la reacción pueda llevarse a cabo.

Las celdas de combustible de hidrógeno y oxígeno que utilizan membranas de intercambio iónico o electrolitos de ácido fosfórico inmovilizados se han empleado en viajes de programas espaciales como Gemini y Apolo, respectivamente. A pesar de que ya se han utilizado en viajes espaciales como he mencionado, el funcionamiento de las celdas de combustible, especialmente las PEM, necesita ser mas estudiado para mejorar sus costos de producción (\$100 por pie^2) y poder convertirlo en un producto viable para cualquier consumidor [9].

1b. Justificación

Debido a la creciente demanda de recursos energéticos y las limitadas fuentes de recursos petroleros, varios gobiernos especialmente el de los Estados Unidos han promovido el desarrollo de alternativas que puedan mejorar este dilema. Las celdas de combustible han sido promovidas como la tecnología más prometedora para producir la energía del futuro, debido a que es altamente limpia y eficiente. Actualmente la experiencia en el mercado ha demostrado que existen varios factores críticos que ninguna otra fuente de generación de potencia podría igualar y es por esta razón que esta tecnología debe continuar siendo estudiada antes de ser implantada [10, 11].

Las celdas de combustible ofrecen avances significativos en la producción de energía eficiente, ya que produce energía directa sin tener que recurrir al uso de pasos intermedios de combustión y equipos mecánicos como las turbinas y los pistones. Contrario a otros sistemas de producción de energía convencionales, su alta eficiencia no se ve comprometida por su tamaño. Entre los componentes que afectan el funcionamiento de las celdas de combustible, el cátodo es identificado como el componente más influyente debido a una lenta razón de reducción de oxígeno en la reacción cinética [12,13]. El desempeño del cátodo también depende altamente de la razón a la cual se transporta el oxígeno, la cual es fuertemente afectada por la presencia de agua [12, 13].

Recientes investigaciones han enfocado sus estudios en conseguir las condiciones de operación óptimas para alcanzar la potencia máxima. La espectroscopia de impedancia [13, 14] y la técnica de interrupción de corriente [12, 15] son dos técnicas muy importantes usadas para describir y cuantificar las pérdidas en la membrana. También el uso de electrodos con catalizadores menos costosos está siendo estudiado para reducir el costo de la membrana que resultaría en una tecnología más económica.

1c. Objetivos experimentales

Los objetivos propuestos para esta investigación:

- Caracterizar el funcionamiento del lado catiónico en una celda de combustible con membrana de intercambio protónico no humidificada utilizando la técnica de interrupción de corriente.
- Evaluar las diferentes contribuciones que afectan el funcionamiento efectivo del cátodo en la membrana de la celda de combustible.
- Encontrar un circuito equivalente que modele los resultados de voltaje versus tiempo obtenido experimentalmente.

Capítulo 2: Revisión de Literatura

Las celdas de combustible son sistemas que operan a altas eficiencias energéticas, bajas emisiones y pueden regenerar sus productos los cuales son calor y agua. Es por esta razón que su estudio y entendimiento pleno es importante, ya que cumple los nuevos requerimientos ambientales de las futuras regulaciones.

El objetivo de esta sección es discutir los diferentes factores que afectan el desarrollo, para la aplicación e implementación de esta tecnología.

2a. Preparación de la membrana

Uno de los factores por lo cual esta tecnología no se ha implementado comercialmente es la preparación de la membrana, ya que el mismo es un procedimiento muy específico que conlleva una tecnología sofisticada y electrodos altos en costo. Es por esta razón que existen varios métodos para la preparación de la membrana electrolítica redactados en patentes [16, 17] y por Wilson [18] que utiliza un método de tinta en el cual el catalizador es aplicado directamente a la membrana por suspensión. El efecto de la concentración de Nafion[®] en el desempeño del electrodo fue estudiado por Antolini [19] y Kim [20]. Antolini estudió el efecto de carga de Nafion[®] en las características de polarización del electrodo de una membrana de intercambio protónico convencional, ambas en términos de H₂/O₂ y H₂/Aire respectivamente. Evaluando a su vez, el efecto de la resistencia de transferencia de carga por efecto del área de superficie electroquímica activa. Por otro lado, Kim centro sus investigaciones en la preparación de celdas de combustible con Nafion[™] paladinizado utilizando una técnica de intercambio de iones con nanopartículas. Esta técnica conservó las propiedades de alta conductividad y redujo la permeabilidad de metanol.

El estudio de otras alternativas de membranas de intercambio protónico incluye el estudio de membranas inorgánicas híbridas. Por ende el estudio de enlaces simples entre polímeros y conductores inorgánicos están siendo investigados profundamente [21-24].

Los electrodos de las membranas de intercambio protónico están hechos en general de platino. Además de ser un metal altamente costoso, el platino posee la desventaja que el CO se adhiere fuertemente a la superficie del catalizador causando por ende una desactivación del mismo. Explorando este campo de investigación, la Universidad de Puerto Rico, Cabrera [25] está trabajando con mezclas de partículas metálicas para modificar los electrodos y poder controlar los problemas de bajas actividades electro-catalíticas y el envenenamiento con CO durante la oxidación del metanol en la celda de combustible. También, Bilewicz [26] estudió la relación entre la estructura de los complejos de tetrazamacrocyclic Ni(II) y sus propiedades catalíticas hacia la reducción de CO₂. Grgur [27] reportó nuevos resultados para la electro oxidación de H₂, CO y mezclas de H₂/CO, utilizando un electrodo de Pt₇₅Re₂₅ y comparándolo con otras aleaciones binarias de Pt. Boyer [28] centró su investigación en el ensamblaje de la celda PEM para lograr una mayor optimización de la misma. En el estudio se concluyó que la conductividad específica depende de la capa activa (en este caso platino) y el espesor del electrolito Nafion[®].

Las celdas de combustible son una prometedora fuente de energía portable[29], automotriz [30] y estacionaria [31] debido a su alta densidad de potencia y adaptabilidad a diferentes sistemas de requerimientos [32]. Por tal razón Stumper [17] estudio tres técnicas diferentes para la determinación de la distribución de densidad de corriente en celdas de combustible. Estos estudios de densidad de corriente ayudan al entendimiento y

optimización del manejo de agua y distribución del reactante en la superficie de la celda de combustible.

Existe una amplia gama de tipos de membranas comerciales que se pueden utilizar para una celda de combustible, lo cual conlleva que muchos científicos enfoquen sus investigaciones en evaluar cuál membrana es la más adecuada para esta tecnología. Srinivasan [33] analizó la ejecutoria de tres tipos diferentes de membranas para la celda de combustible (Nafion[®], Dow y Aciplex-S[®]) y evaluó sus propiedades físico-químicas descubriendo que la densidad de potencia y eficiencia de Nafion es mejor que la de Dow y Aciplex-S[®].

Existen dos tipos de materiales poliméricos los cuales han reportado una alta conductividad protónica. Estos son polímeros perfluorosulfónicos (Nafion) y polímeros con oxo-ácidos como lo son el polybenzimidazole'H₃PO₄ estudiado por Wang et al [34]. Polybenzimidazole exhibe una estabilidad termal muy satisfactoria [35] y puede ser menos costosa que el Nafion[®]. Por ende, polímeros con ácidos inorgánicos están siendo considerados como la ruta mas prometedor para obtener nuevos sistemas de membranas con propiedades operacionales aceptables y costos razonables [36].

Las celdas de combustible, también son afectadas por el tamaño de sus electrodos y su distribución en la misma. La dispersión de las partículas de platino exhibe un área de estudio importante, porque a mejor dispersión del catalizador hay una mayor área de superficie. Por tal razón Morante [37] estudio la caracterización de nanopartículas de Co en una alta orientación de grafito pirolítico (HOPG) utilizando la técnica de superficie SPM. También se comparó la actividad catalítica entre diferentes aleaciones como: Pt/Ru, Pt/Mo, Pt/Mo/Ru. Se encontró una mejor dispersión y distribución de partículas de

CO. Otros investigadores [38, 39], enfocaron su trabajo en la electrodeposición de partículas sobre la superficie de carbono demostrando que con tamaños de partículas pequeños (10 Å a 50 Å) y una distribución homogénea, produce una mayor superficie de área y por ende una actividad catalítica mayor.

Una vez se domine plenamente la técnica de ensamblaje de la membrana, se entiende a plenitud el comportamiento de la densidad de potencia y el comportamiento de la membrana, reactivos y electrodos; Esta tecnología brindará una energía limpia y económica.

2b. Combustibles alternos

La celda de combustible opera utilizando hidrógeno y oxígeno como combustibles. El diseñar un carro u otro tipo de transporte con tanques de hidrógeno envuelve muchos retos debido a que el hidrógeno es un gas peligroso al estar en contacto con el aire y su almacenamiento ocupa gran espacio. Es por esta razón que el estudio de otros combustibles alternos para la celda a sido un área de gran enfoque científico. Por ejemplo, Wang [40] estudio etanol, 1-propanol, y 2-propanol a condiciones idénticas a las de metanol, utilizando el metanol como estándar. Se encontró que 1-propanol y 2-propanol no cumplen con los requerimientos debido a su baja actividad y su formación predominante de ketonas y aldehídos. Mientras que se descubrió que a estas condiciones el etanol presenta una actividad comparable a la de metanol.

Recientemente, combustibles alternos como el trimetoxymetano, dimetoxymetano y trioxano fueron considerados por Surampudi [41]. Esto debido a que uno de los problemas principales de los gases reformados de metanol es la presencia de partículas de monóxido de carbono las cuales se adhieren a los lugares activos en la superficie del

electrodo causando así una desactivación del mismo. Debido a esta fuerte adsorción del CO en la superficie del catalizador (electrodo) se observa una disminución en la potencia de la celda. En un estudio de relevancia, Schmidt [42] estudió la disminución de capacidad en una membrana polimérica usando hidrógeno con CO e hidrógeno puro. Los resultados demostraron que la disminución en la capacidad de la membrana expuesta al flujo de hidrogeno con CO se debe a la adsorción del mismo al ánodo causando una desactivación del catalizador e interrumpiendo la reacción de oxidación de hidrógeno. Debido a esto, Götz y Wendt [43] centraron sus estudios en elementos inorgánicos como W, Mo y Sn para modificar la superficie del catalizador de platino y aumentar la ejecución de la celda.

El uso de diferentes soportes como Ru, también fue estudiado por Oetjen at al [44] ya que el soporte le brinda un espacio en la superficie del catalizador a la cual las moléculas de CO pueden adherirse, brindando mayor área superficial del catalizador y previene un rápido envenenamiento del mismo.

2c. Parámetros operacionales

Optimizar las condiciones de operación es la parte más retadora debido a que existen muchos factores e ineficiencias que controlan el sistema. Estas condiciones pueden variar humidificando la membrana, trabajando a temperaturas y presiones altas, logrando así unas condiciones de operación óptimas que pueden alcanzar hasta $1\text{A}/\text{cm}^2$ a voltajes cercanos al teórico lo cual es una eficiencia energética alta [45]. Otros autores como Scott [46] estudiaron el efecto de parámetros operacionales (gradiente de temperatura, densidad de corriente, razón de flujo y presión) en el perfil de temperatura a través del grupo de membranas. Este modelo describe el comportamiento térmico de un

grupo de membranas utilizando balances de masa y energía en una dimensión a lo largo del grupo de membranas. Küver y Vielstich [47] centraron sus estudios en la dependencia de las condiciones de temperatura y concentración de metanol para que las reacciones puedan atravesar la membrana. Ellos utilizaron voltametría cíclica la cual les permitió evaluar el paso de metanol por la celda de combustible.

Algunos estudios sobre el transporte de agua en las celdas de combustible han sido reportados en patentes [48]. Choi [49] estudio la humidificación de la celda y el transporte de agua, comparando distintas membranas. El mismo estudio fue realizado también por Okada [50] pero utilizando esta vez membranas de Nafion[®]. Ellos encontraron que la conductividad específica de la membrana no está solo determinada por la movilidad de iones, sino que está grandemente determinada por la interacción de los iones con el agua y con los canales microscópicos de la estructura de la membrana. Zawodzinski [32] estudió la función del contenido de agua en membranas de ácido perfluorosulfónicas. Los resultados demostraron que para membranas con una cantidad de vapor equilibrado se observó un coeficiente de fuerza de arrastre de agua de uno.

2d. Métodos de caracterización

Existen varias técnicas científicas utilizadas para la caracterización de las celdas de combustible. Las mismas nos brindan resultados que nos pueden llevar a conseguir un modelo de circuito que represente el comportamiento de la celda de combustible. En esta tesis he seleccionado el uso de la técnica de interrupción de corriente ya que ha sido muy poco estudiada para celdas de combustible de intercambio protónico. Un estudio de alta importancia lo es el de Lee [12] donde se estudia el método de interrupción de corriente para medir el grado de relajación del potencial al abrir el circuito hacia voltaje de circuito

abierto utilizando celdas de carbonato. Este método es utilizado para medir el potencial de relajación de circuito cerrado a circuito abierto. El proceso de relajación representa las pérdidas de voltaje de una celda de carbonato. En este estudio se encontró que existen pérdidas por efectos óhmicos, reacción de sobre-potencial (efectos cinéticos y efectos de transferencia de masa) y pérdidas por efecto de Nernst.

Otra técnica electroquímica utilizada para estudiar la deposición de organometálicos en Pt es por Quartz Crystal Microbalance (QCMB); Gloaguen [51] estudio el efecto de varios iones en la respuesta de frecuencias en la región de deposición de sobrepotencial de hidrógeno.

La técnica de espectroscopía de impedancia nos brinda información que nos puede ayudar a modelar la celda de combustible. Pagenin et al [13] estudio los diferentes tipos de pérdida de potencial causados por efectos de transferencia de masa, cinética y pérdidas óhmicas utilizando espectroscopía de impedancia encontrando a su vez que el transporte de agua es un rol de gran importancia para poder establecer el comportamiento de polarización que limita el sistema. R. Ayala [52] en su tesis graduada propone un circuito equivalente para modelar la celda de intercambio protónico no humidificada usando esta misma técnica. A pesar de los adelantos que nos brinda esta información quedan muchas incógnitas no esclarecidas que nos demuestran la complejidad de estos electrodos ante reacciones electroquímicas. Es por esta razón que basándonos en los resultados obtenidos en esta tesis, utilizando los mismos parámetros operacionales y equipo que R. Ayala [52], se obtuvo un circuito equivalente para la celda de combustible utilizando la técnica de interrupción de corriente como método de análisis.

Capítulo 3: Materiales y Métodos

3a. Descripción del equipo

El equipo utilizado se encuentra localizado en el Departamento de Ingeniería Química, laboratorio (102-C) bajo la supervisión del Dr. José Colucci. En la figura 3.1 se muestra un esquema del equipo que fue utilizado para realizar esta investigación. El mismo consta de un controlador de nitrógeno utilizado para purgar todas las líneas y partes del sistema. La purgación del sistema es realizada para limpiar el sistema de cualquier residuo de hidrógeno ya que el mismo puede causar una explosión si se encontrara con el oxígeno fuera de la membrana. También, consta con un medidor de flujo para hidrógeno y oxígeno el cual me permite establecer el flujo deseado.

La celda de combustible tiene una membrana de intercambio protónico (PEM) de 5 cm² hecha de Nafion por la compañía Dupont. La energía eléctrica producida por esta celda de combustible posee unas ineficiencias que estaré midiendo utilizando el equipo de interrupción de corriente y un osciloscopio Tektronix TDS 3032 para medir los cambios que ocurren en la señal de voltaje. El equipo de interrupción de corriente es uno diseñado en el laboratorio que consta de un sensor de tiempo 555 el cual unido a una serie de resistencias permite detener súbitamente el paso de corriente del sistema. Los componentes del mismo y su arreglo eléctrico serán discutidos adelante.

Para poder medir el cambio en el voltaje del cátodo, ánodo y celda, se conectaron una serie de multímetros al sistema. También, el equipo posee dos medidores de presión uno para el oxígeno y otro para hidrógeno para trabajar a presiones bajas lo cual ayuda a evitar el deterioro rápido de la membrana. La membrana utilizada para estos

experimentos es de un área 5cm^2 . Se presenta en la figura 3.2 una foto adicional del equipo en el laboratorio para que observen su ensamblaje.

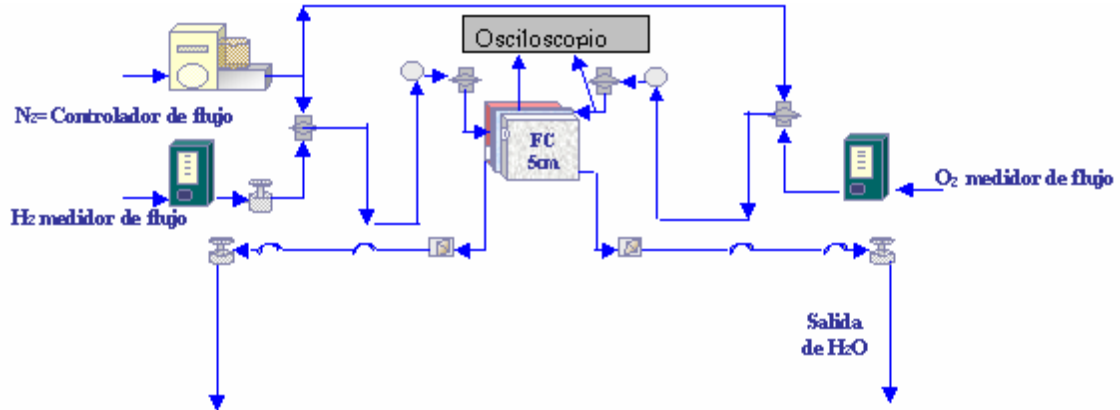


Figura 3.1: Diagrama del equipo de la celda de combustible

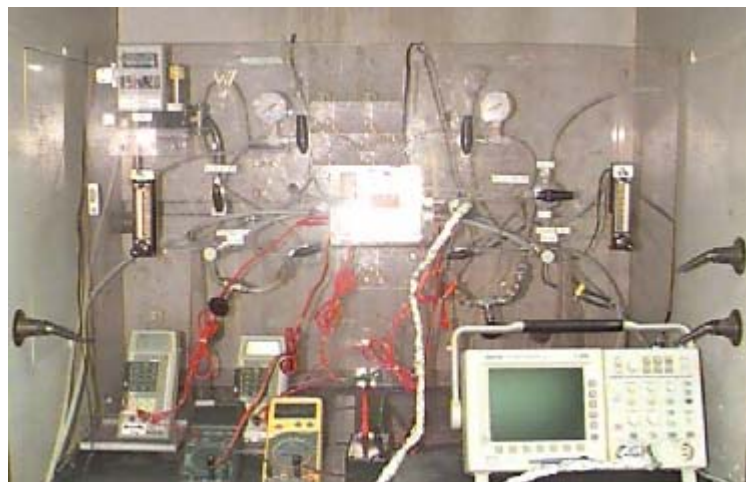


Figura 3.2: Foto del equipo de celda de combustible, multímetros, osciloscopio y equipo de interrupción de corriente

La celda de combustible PEM (ver figura 3.3) esta compuesta de las siguientes partes:

1. *Membrana de intercambio protónico (PEM)* - utilizada para transportar los iones de hidrógeno del lado ánodo al cátodo donde se lleva a cabo la reacción y se forma el agua.
2. *Ánodo* - donde se lleva a cabo la media reacción del rompimiento de la molécula de hidrógeno liberando a su vez dos electrones los cuales se transportan del ánodo al cátodo por un circuito externo y formando a su vez el ion de hidrógeno.
3. *Cátodo* - donde se va a llevar a cabo la otra media reacción utilizando los electrones, iones de hidrógeno y el oxígeno para formar agua.

4. *Láminas de teflón* - son usadas para sellar la membrana y evitar un escape de cualquier gas.
5. *Platos de grafito bipolar* - se utilizan para mejorar el transporte de electrones hacia el circuito externo.
6. *Placas de metal* - son utilizados para sellar la membrana
7. *Resistencias eléctricas* - son utilizadas para suministrar calor a la membrana si fuese requerido.

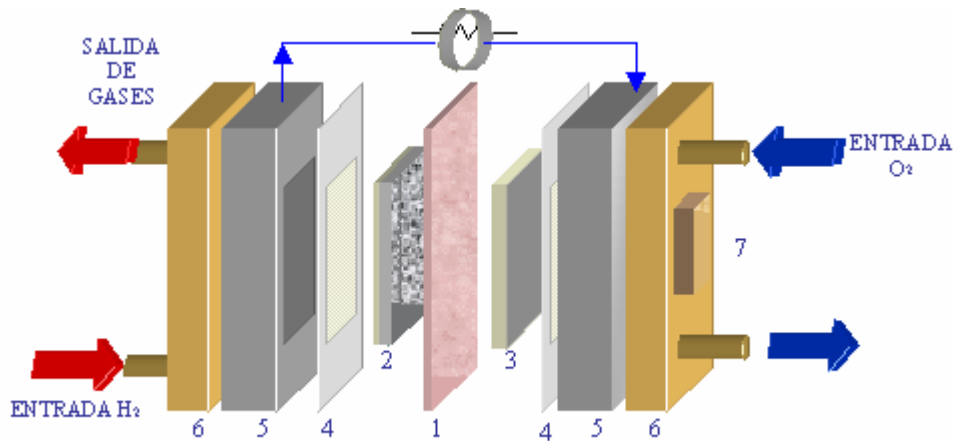


Figura 3.3: Descripción de las partes que componen la celda de combustible

3 a.1. Descripción del equipo de interrupción de corriente

El equipo de interrupción de corriente se utiliza para cortar el paso de corriente en la celda de combustible, proveyendo a ésta una ruta alterna a través de un circuito externo. Estos experimentos fueron llevados a cabo manteniendo un flujo de oxígeno e hidrógeno constante. Esto permitió a su vez, poder asumir una corriente constante y controlada, ya que la corriente varía de acuerdo al flujo seleccionado. A medida que aumentamos el flujo la corriente aumenta directamente por lo que se confirma limitaciones de reactivos. El circuito externo para interrumpir el paso de corriente fue conectado a la membrana, pero los datos de voltaje versus tiempo analizados son únicamente del cátodo. Este equipo para interrumpir la corriente fue diseñado por el ingeniero químico Luis Rosario y consta del siguiente esquema eléctrico (figura 3.4).

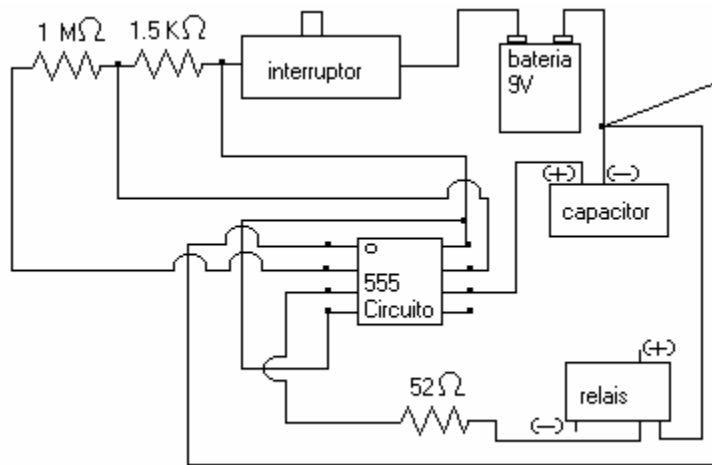


Figura 3.4: Esquema eléctrico del equipo de interrupción de corriente.

3b. Procedimiento Experimental

Primeramente se establece que parte de la celda de combustible (cátodo, ánodo o membrana) desea ser analizada. Esta decisión es tomada analizando las pérdidas de voltaje en el sistema. Todos los resultados de esta tesis son del cátodo, ya que estudios anteriores [48] han demostrado que las ineficiencias más altas son en el cátodo. Por tal razón se investigó cómo afecta el interrumpir la corriente al lado catiónico de la celda de combustible. Una vez se establece la región a estudiar, se procede a ensamblar todos los sistemas externos a la celda de combustible como el osciloscopio Tektronix TDS 3032, metros de flujos, controladores de flujo, equipo para interrumpir la corriente, multímetros, medidores de presión y la celda de combustible PEM. Luego se cotejó que no existiesen fugas, dejando fluir nitrógeno en el sistema y echando agua con jabón en todas las conexiones. Después de asegurarse que no existe ninguna salida externa de gas, se procede a purgar todo el sistema por 12 minutos utilizando nuevamente nitrógeno. La purgación del sistema es muy importante ya que limpia el mismo de cualquier presencia o

residuo de gas no deseado y debe realizarse cada vez que se vaya a iniciar el uso del sistema. Se continúa el procedimiento estableciendo el paso de oxígeno a una presión de 10 psi y seleccionando el flujo al que se desea trabajar. En estos experimentos se trabajó a flujos de oxígeno de *1.3-4.4 ml/min* y flujos de hidrógeno entre *2.7-8.5 ml/min*. Una vez en el sistema esta establecido el flujo de oxígeno se procede a repetir el mismo procedimiento pero esta vez para hidrógeno con una presión de 8 psi. Observe que la celda de combustible este produciendo aproximadamente 1.1V. Si este voltaje no se consigue se procede a cambiar la membrana de la celda de combustible. Al sistema estar funcionando correctamente se procede a conectar el interruptor de corriente a la celda de combustible. El osciloscopio es conectado al cátodo y al electrodo de referencia para poder recoger la respuesta de voltaje y los cambios que están ocurriendo solamente en el cátodo. El osciloscopio recogerá por medio de 10,000 puntos en 100 milisegundos las caídas de voltajes al interrumpir el paso de corriente en nuestra celda de combustible. Utilizando un disco 3½ de computadora, se recolecta toda la data y se realizan las gráficas del comportamiento del cátodo a diferentes flujos de oxígeno e hidrógeno. Se repite el mismo procedimiento a los flujos ya mencionados y se comparan todos los resultados.

3c. Diseño experimental:

El diseño de experimentos consta de las siguientes variables independientes: temperatura de la celda, temperatura de hidrógeno, temperatura de oxígeno, flujo de oxígeno e hidrógeno. Los resultados o las variables de respuesta son dados por: voltaje de cátodo, voltaje de ánodo, voltaje de la celda y la corriente del sistema a los niveles en que se estudió. Todo el experimento fue realizado a una temperatura ambiental de

aproximadamente 27° C. Los flujos de oxígeno eran 1.3, 2.7, 4.4 ml/min y los de hidrógeno 2.70, 5.3, 8.5 ml/min.

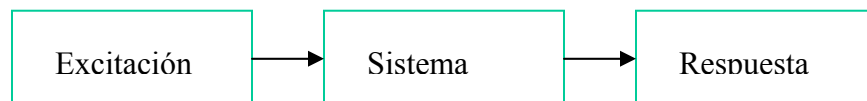
Tabla 1: Distribución del diseño experimental

Variables Independientes	Rangos
Temperaturas de hidrogeno, oxigeno y celda	27° C
Flujo de oxígeno	1.3, 2.7, 4.4 ml/min
Flujo de hidrógeno	2.70, 5.3, 8.5 ml/min

Capítulo 4: Teoría

La investigación de un comportamiento electroquímico puede ser estudiada manteniendo ciertas variables de la celda constantes y observando cómo otras variables (usualmente corriente, potencial o concentración) varían con cambios en las variables controladas[3]. En esta investigación estaremos observando cómo el sistema responde a una perturbación. Las celdas electroquímicas son consideradas como cajas negras ya que al ser equipos tan pequeños es imposible poder observar a simple vista lo que ocurre en su interior. Es por esta razón que se aplica cierta excitación a una función (ejemplo, un cambio en potencial) y se mide la respuesta de cierta función; ejemplo, la variación de corriente versus tiempo resultante (ver figura 4.1).

(a) Concepto general



(b) Experimento electroquímico

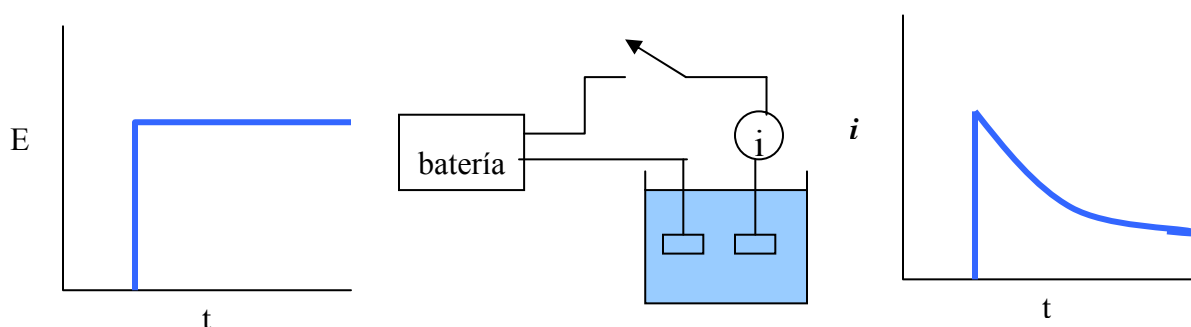


Figura 4.1: (a) Concepto general de estudio del sistema aplicando un disturbio
(b) Ejemplo de cómo un cambio en potencial afecta la respuesta de i vs. t

En esta investigación se presenta el caso opuesto a la figura 4.1, en el que causamos un disturbio a la corriente por medio de un equipo de interrupción de corriente y recolectamos la data de voltaje versus tiempo utilizando un osciloscopio. En la figura 4.2 se muestra una vista esquemática sobre la técnica de interrupción de corriente. Es importante señalar que el osciloscopio fue conectado para leer el voltaje del cátodo.

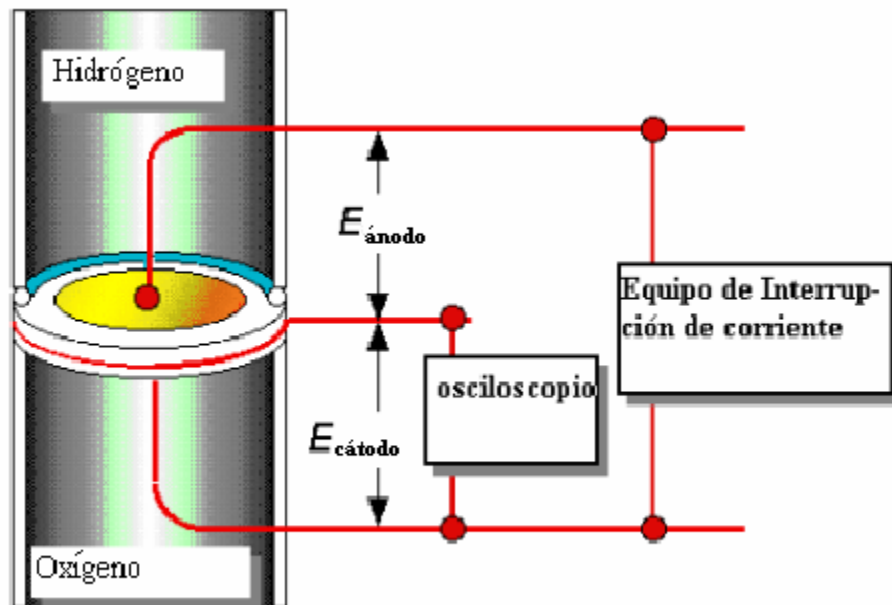
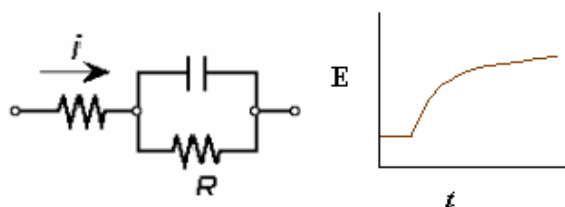


Figura 4.2: Vista esquemática de la técnica de interrupción de corriente

Una de las desventajas fundamentales de las técnicas de interrupción de corriente es el efecto de carga de doble capa el cual es frecuentemente más alto que las técnicas de voltaje. Este efecto ocurre a través del experimento de tal manera que la corrección del mismo no puede resolverse directamente. A pesar de estas desventajas esta técnica nos brinda información necesaria sobre el comportamiento del voltaje lo cual nos permite a su vez, utilizando un programa de circuito, encontrar un circuito equivalente que modele el comportamiento de la misma (ver figura 4.3).

(a) Simulación



(b) Técnica de interrupción de corriente

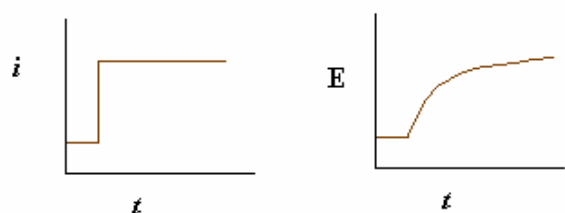


Figura 4.3: (a) Resultados de voltaje versus tiempo para un circuito propuesto utilizando simulación (b) Resultados de una estimulación y su respuesta utilizando la técnica interrupción de corriente

Una corriente fija, i es establecida en el equipo al seleccionar el flujo de hidrógeno y oxígeno. Al no realizar variaciones en la alimentación de los flujos la corriente producida se mantendrá estable por lo que se asume una corriente constante. El resultado de las gráficas de voltaje versus tiempo sirve para analizar los procesos electroquímicos que están ocurriendo en la interfase del electrodo del cátodo a diferentes flujos de alimentación de los reactivos. Al entrar en contacto el oxígeno con la membrana y los iones de hidrógeno ocurre una reducción del mismo. El potencial del electrodo se mueve a valores característicos y varía con el tiempo a medida que cambian las concentraciones de oxígeno en la superficie del electrodo. Este proceso puede ser analizado en forma de una titulación de oxígeno en la superficie del electrodo, por la continua alimentación de electrones resultando a su vez una curva de V vs. t . Una vez la concentración de oxígeno llega a cero en la superficie del electrodo, empieza el proceso de reducción y la forma de las gráficas dependerá de la reversibilidad de la reacción.

Capítulo 5: Discusión de Resultados

5a. Selección del área investigada

Al iniciar una investigación con celda de combustible es importante especificar que componente de la celda (cátodo, ánodo, electrolito o celda total) va a ser estudiada. Utilizando un equipo que permite variar la resistencia en la celda de combustible, a condiciones de 27°C, flujos de 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno, se procedió a medir con un multímetro los cambios en la celda de corriente, voltaje de celda, voltaje de cátodo y voltaje de ánodo. Los resultados demostraron que las pérdidas de voltaje más significativas ocurren en el cátodo (ver figura 5.1). Es por esta razón que los siguientes experimentos solamente se realizaron para el área de cátodo versus un electrodo de referencia.

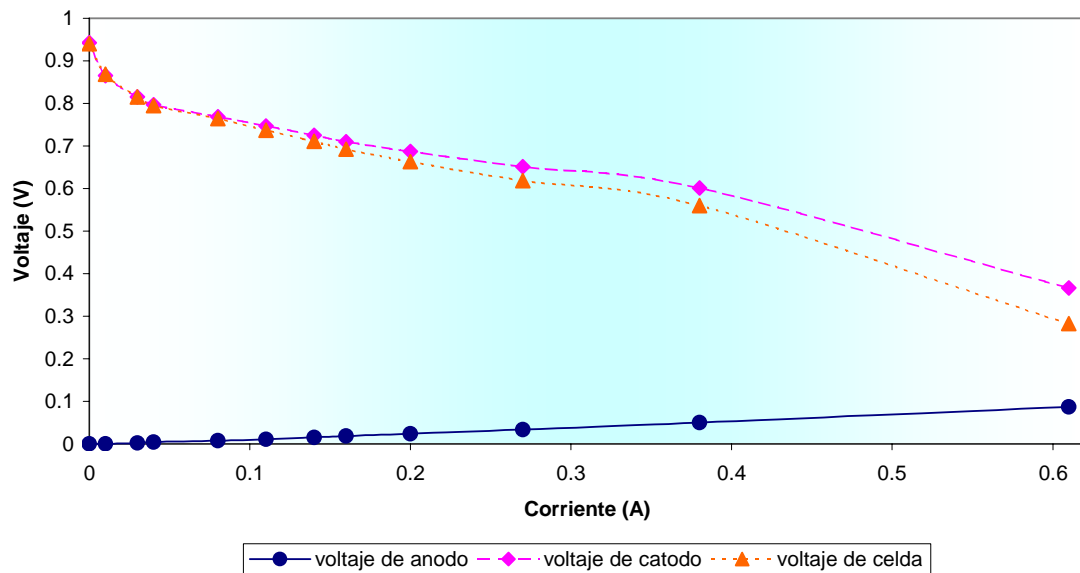


Figura 5.1: Curvas de potenciometría en la celda de combustible.

5b. Resultados en orden de tiempo ascendente

Al conectar un multímetro a la celda de combustible se puede hacer de dos formas. La primera es leyendo el voltaje en la celda y la otra leyendo la corriente. Al conectar el multímetro para leer voltaje, el medidor de voltaje tiene una resistencia interna alta lo cual no permite que haya un flujo de corriente apreciable durante estas lecturas. Esta forma de lecturas es conocida como potencial de circuito abierto [3]. La otra manera, es leyendo la corriente en la celda, esto ocasiona una reducción de voltaje causado por la resistencia del equipo, permitiendo a su vez una mejor reacción en la celda a tal grado que pudiese ocurrir inundación en la membrana. La inundación se lleva a cabo debido al paso rápido de los iones de hidrógeno por el electrolito la cual forma rápidamente el agua en el cátodo y al no poder removerse eficientemente se produce la inundación. Al aumentar el paso de iones, la formación de agua es más que la deseada, produciendo a su vez una inundación, que lleva a una reducción de eficiencia en la celda. Durante los experimentos que van a ser discutidos se trabajo de ambas maneras. Primeramente se trabajaba conectando el medidor de voltaje al cátodo versus el electrodo de referencia. Una vez el osciloscopio daba la gráfica de voltaje se procedía a corroborar la gráfica tomando dos gráficas más, bajo las mismas condiciones. Luego se apagaba el interruptor de corriente y se conectaba el multímetro en corriente para fomentar la formación de agua por unos periodos de tiempo de 15, 30 y 45 minutos. Luego se repite las lecturas de voltaje como fueron descritas anteriormente.

La técnica de interrupción de corriente brinda a su vez dos tipos diferentes de gráficas; la primera cuando se ocasiona un disturbio al sistema cerrando momentáneamente el circuito permitiendo llevar al sistema a un estado de relajación. La

otra gráfica es cuando de un estado de relajación en la celda permitimos el paso de corriente, al abrir el circuito. Ambos comportamientos son diferentes y serán discutidos a continuación.

5.b.1. Comportamiento de potencial de circuito cerrado

El método de interrupción de corriente mide la respuesta del potencial de relajación de un estado de polarización en equilibrio a condiciones de circuito abierto. La figura 5.2 demuestra uno de los resultados obtenidos para la celda de combustible donde de un estado de relajación de celda de aproximadamente 0.2 V se abre el circuito permitiendo el paso de corriente y alcanzando un potencial de equilibrio de 0.85 V.

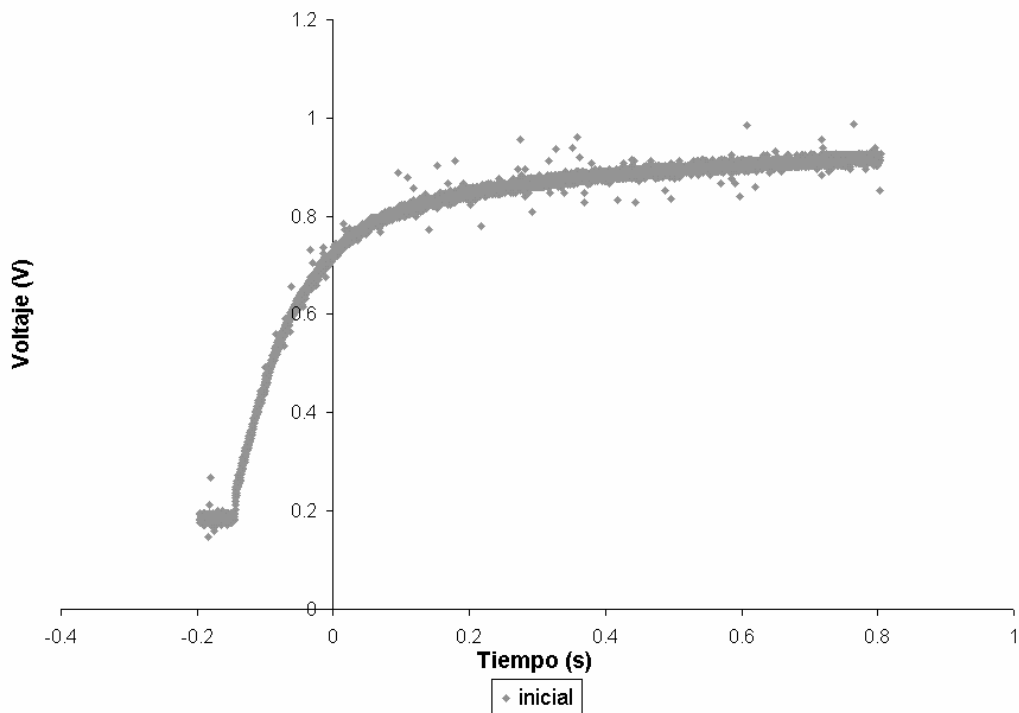


Figura 5.2: Gráfica de interrupción de corriente en circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 100 milisegundos

Este proceso de relajación exhibe unas pérdidas en voltaje que no podemos distinguir a plena vista. Es por esta razón que se presentan los mismos resultados pero esta vez el eje de x en función logarítmica (ver figura 5.3).

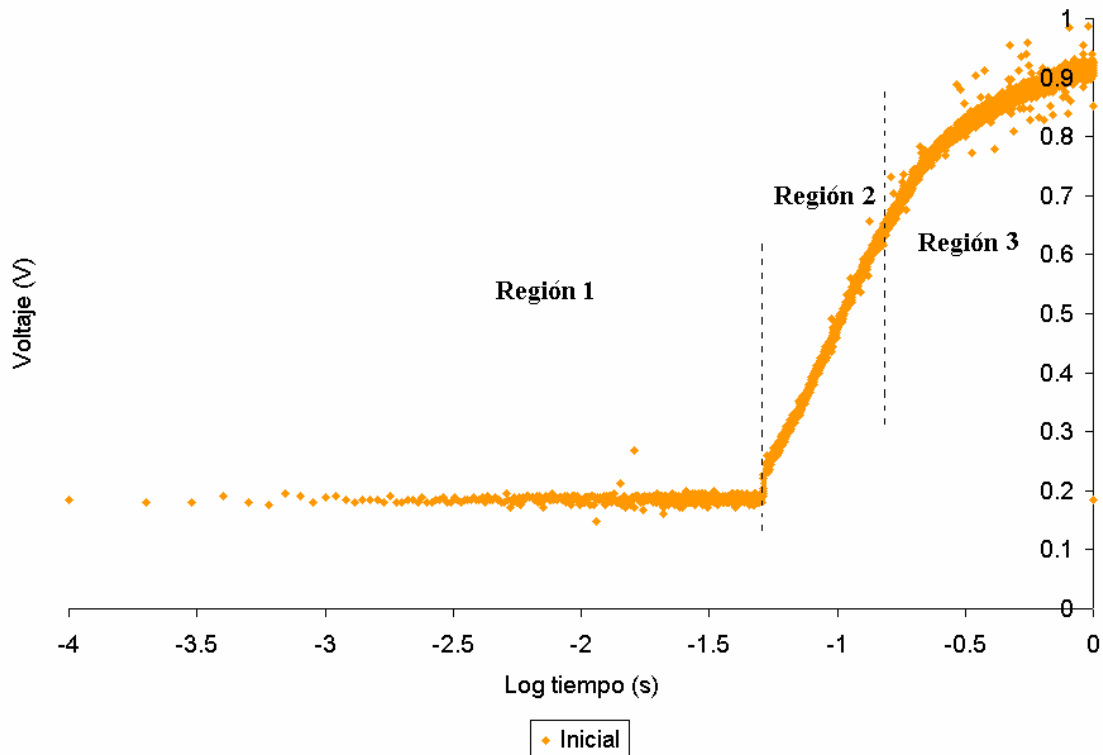


Figura 5.3: Gráfica de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno inundando la membrana en orden de tiempos ascendentes

En la figura 5.3 podemos distinguir tres regiones con diferentes cursos de relajación. La primera región ocurre en un lapso de tiempo casi instantáneo de 0 a $10\mu\text{s}$. Esta pérdida de potencial de comportamiento constante y rápido es característico de comportamientos eléctricos y es atribuida a efectos puramente cinéticos. De $11\mu\text{s}$ a $300\mu\text{s}$ podemos observar una región intermedia que exhibe un comportamiento creciente. Este comportamiento es atribuido a dos factores; efectos cinéticos y transferencia de masa ya que ocupa una región de transición dentro de la gráfica donde cambia de un

comportamiento estacionario a uno creciente. Por último, la región III exhibe un comportamiento de una gran pendiente creciente la cual es atribuida a que el sistema esta llegando a un estado de equilibrio.

5.b.1.a. Región 1

Al explorar la región 1 en la zona microscópica del osciloscopio, a los mismos parámetros de experimentación (ver figura 5.4), se observa un comportamiento repetitivo de disturbio al pasar de un estado de relajación a uno de equilibrio (ver zona de 0 a 0.00012 segundos). Esta zona logra alcanzar hasta un valor de voltaje de 1V. Este patrón es debido al efecto del relay que se encuentra en el interruptor de corriente. El mismo es el que se encarga de abrir o cerrar el desvío de corriente dentro del sistema de interruptor de corriente para permitirle al cátodo el flujo de corriente a través del mismo.

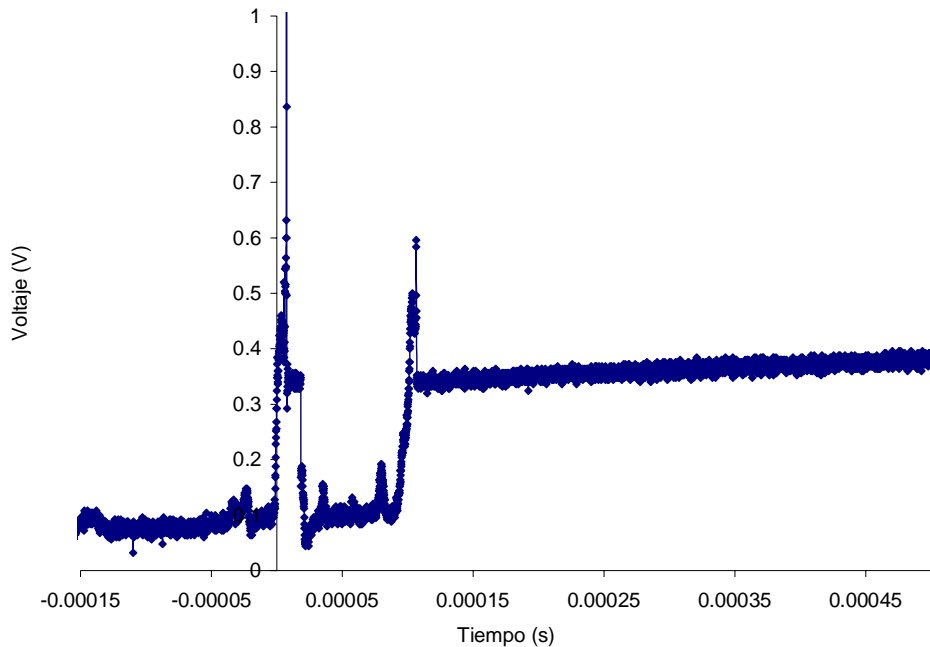


Figura 5.4: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito cerrado a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 40 microsegundos

En la gráfica 5.4 se puede analizar que el relay trata de abrir una ruta alterna para él desvió de la corriente (en la región de 0 a 0.00003s), pero empieza a sufrir unos disturbios o fluctuaciones que no le permite abrir y hace que el voltaje caiga. Este mismo comportamiento se puede notar en la figura 5.5 para el potencial de circuito abierto a 200 microsegundos. En la misma (ver figura 5.5) se inicia con un voltaje de 1V pero al transcurrir de 0 a 0.00005s el sistema trata de abrir pero no lo logra por el efecto de relay anteriormente discutido. Al sistema no poder abrir el circuito vuelve a un voltaje de 1V, es después de pasar esta barrera que el sistema abre el circuito externo conectado a la celda y permite que el voltaje descienda. Como la figura 5.5 es la recolección de cambios de voltaje en una región de 200microsegundos es imposible observar toda la zona que comprende la caída de voltaje, por lo que se decide a realizar los próximos experimentos en una región de 100ms.

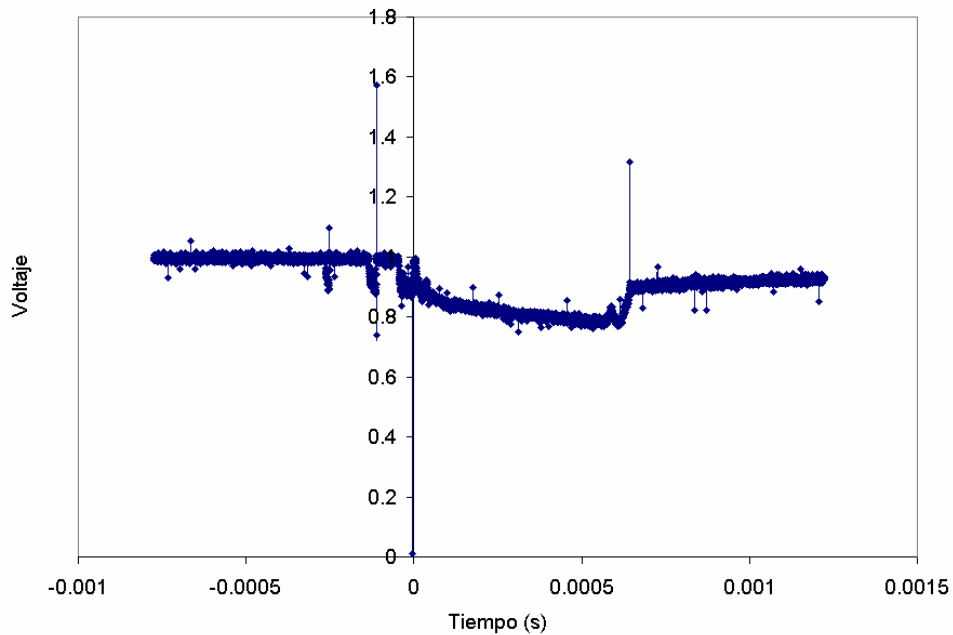


Figura 5.5: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno a 200 microsegundos

Debido a que el sistema de interruptor de corriente es uno sencillo y ensamblado en el laboratorio no provee los tecnicismos necesarios para poder corregir estas fluctuaciones. Estas desviaciones se llegan a repetir hasta que el sistema alcanza un equilibrio en el relay, logrando abrir completamente el circuito externo provisto por el interruptor de corriente y permitiendo pasar el flujo de corriente a la celda de combustible. Una vez pasa esta barrera el osciloscopio empieza a registrar data del proceso electroquímico dentro de la celda de combustible.

La región 1 que se encuentra entre 0 y $10\mu\text{s}$ es analizada graficando solamente el comportamiento de esa región. Inicialmente parece ser una región lineal (ver figura 5.6) pero al mirar únicamente la región 1 (ver figura 5.7) se observa que exhibe un comportamiento repetitivo y no lineal por lo que este efecto es atribuido a efectos puramente cinéticos y no óhmicos como inicialmente se pensaba.

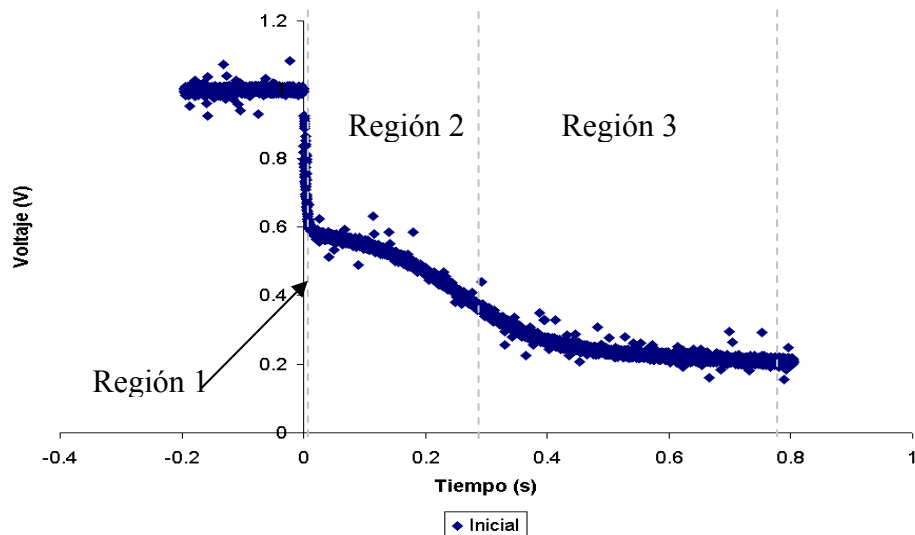


Figura 5.6: Gráfica de interrupción de corriente para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno

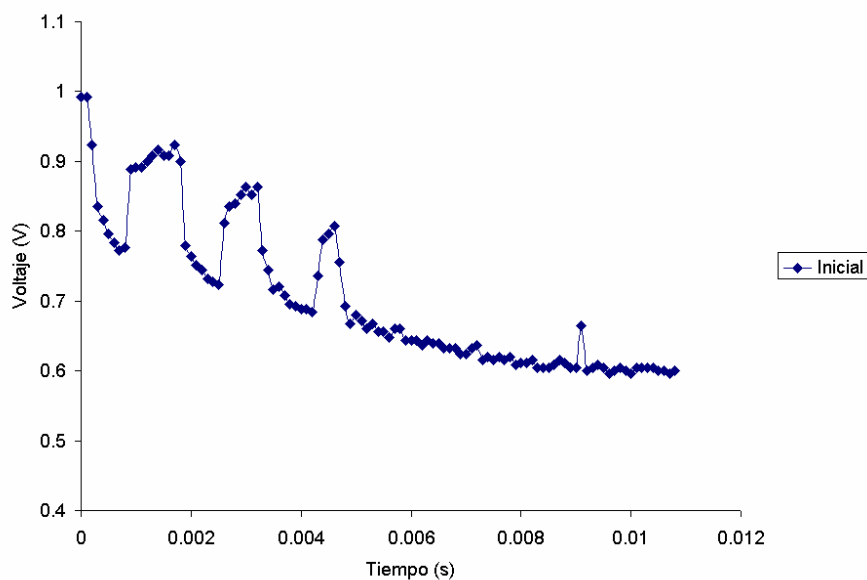


Figura 5.7: Ampliación de la región 1 para potencial de circuito abierto a flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno

5.b.1.b. Región 2

Las reacciones de electrodos más simples son aquellas en la que la rapidez de reacción de los componentes químicos es tan rápida que el efecto de transferencia de masa puede ser despreciado [3]. En una celda PEM de 200mA/cm² la resistencia por efectos cinéticos debido a la reducción de oxígeno es rápida y pequeña por lo que la separación de este efecto al causado por transferencia de masa no es posible. Estos efectos son observados en los primeros segundos de la región 2 (ver figura 5.3). La reducción de oxígeno en la celda PEM a 200mA/cm² es controlada por un débil efecto cinético seguido continuamente por un efecto de difusión que causa un cambio en potencial observado en la región 2.

5.b.1.c. Región 3

La región 3 es atribuida a efectos de equilibrio en el cual el sistema ya ha pasado de una región afectada por la cinética y transferencia de masa (región 2) a una meramente controlada por efectos de difusión lo cual es la manera en que los iones de hidrógeno llegan al cátodo reaccionan con el oxígeno y forman el agua. Por lo que se asegura que hay sólo efectos de equilibrio en el sistema.

5.b.1.d. Comportamiento de potencial de circuito cerrado a diferentes tiempos de inundación de membrana

Al comprender los cambios electroquímicos que ocurren en la celda de combustible, se procedió a estudiar el efecto de la presencia de agua en la membrana. Estos experimentos se realizaron permitiendo llevar la reacción de un estado de relajación a un equilibrio de voltaje (lo cual se conoce como potencial de circuito cerrado). Una vez obtenida la gráfica a través del osciloscopio, se desconecta el equipo de interrupción de corriente y se conecta el multímetro a la celda leyendo la corriente en la misma. Causando una reducción de voltaje en la celda por la resistencia del equipo, permitiendo a su vez una mejor reacción en la celda a tal grado que ocurre inundación en la membrana. La inundación se puede verificar al observar salida de agua líquida en el sistema.

Los experimentos de inundación de membrana se realizaron a diferentes órdenes de tiempo (inicial y conectando el amperímetro por 15, 30 y 45 minutos), ya que a medida que dejamos el equipo operando a una resistencia de voltaje alta, la corriente producida en la celda es alta y por ende la formación de agua también. Mientras más

tiempo transcurre, se puede asegurar que realmente hay una inundación en la membrana. Es importante enfatizar que estos experimentos se realizaron con gases no humidificados.

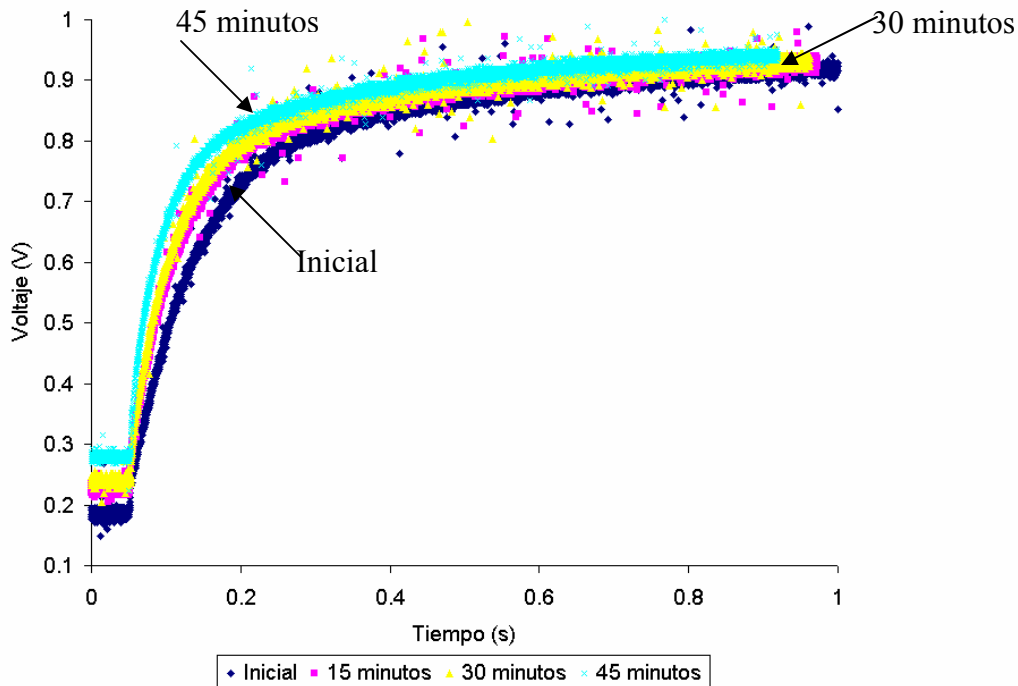


Figura 5.8: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

En la figura 5.8 podemos ver que las gráficas siempre tiene la misma forma característica. Otro detalle, es que a medida que se deja inundar la membrana por mayor cantidad de tiempo (se habla de inundación de membrana por que se conecta el medidor de corriente en la celda total para fomentar la inundación en todo el sistema) vemos que se toma menos voltaje en llegar del estado de relajación a equilibrio de voltaje. Este comportamiento lo podemos observar debido a que al dejar inundar el sistema por 45 minutos, el estado de relajación de voltaje de cátodo que se alcanza en aproximadamente 0.3V mientras que para la gráfica inicial donde no hubo ninguna inundación el estado de

relajación es 0.2 V. Teniendo así una diferencia de 0.1V lo que conlleva a que a medida que se inunda la membrana ascendentemente el cátodo alcanza un equilibrio de voltaje más rápido. Es importante dejar claro que aunque se toman las lecturas de voltaje versus tiempo para la región del cátodo el proceso de inundar la membrana se lleva a cabo para toda la celda. Este comportamiento se debe a que al estar trabajando con gases secos el cátodo no opera a sus condiciones óptimas [41, 42, 43], pero al fomentar la formación de agua en la celda, los iones de hidrógeno se transportan más fácilmente a través del electrolito, llegando mejor al cátodo lo cual permite alcanzar un equilibrio de voltaje más rápido. Inundar la membrana ascendente permite conseguir un estado de acondicionamiento en la región del cátodo. Podemos observar el mismo comportamiento para los flujos de hidrógeno de 5.3 y 2.7 ml/min de (ver apéndice I).

Al analizar los datos de las figuras A.I.1. y A.I.2 (ver apéndice I) se puede discutir que no existe una diferencia (visible) significativa en el voltaje que toma llegar del estado de relajación al estado de equilibrio. Esta diferencia no puede ser observada ya que estos flujos son muy pequeños y al ser estos experimentos realizados con gases no humidificados no se puede observar la diferencia en voltaje de cátodo a diferentes órdenes de inundación de membrana. El estudio del comportamiento de diferentes flujos y órdenes de inundación es importante ya que se deseaba verificar si ocurría un factor de memoria en el cátodo. Esto conlleva a que los eventos que suceden inicialmente en el cátodo siguen influyendo en el desempeño del mismo. Podemos afirmar que la cantidad de flujo y la presencia de agua sí afectan la diferencia en voltaje que toma al cátodo de llegar de estado de relajación a equilibrio a diferentes órdenes de inundación de celda.

5.b.2. Comportamiento de potencial de circuito abierto

Para el potencial de circuito abierto se perturba el estado de equilibrio en el cátodo forzando el mismo a un estado de relajación. Estas gráficas se utilizan para reafirmar los resultados obtenidos en las gráficas de potencial de circuito cerrado.

Al observar la figura 5.6 se puede ver que la celda de combustible esta operando a un voltaje de cátodo de aproximadamente 1V lo cual es una condición de operación excelente. Una vez el sistema de interrumpir la corriente abre provee un circuito externo para el flujo de corriente, causando así un disturbio al sistema. Este disturbio reduce el voltaje en el cátodo permitiendo llevar el sistema a un estado de relajación.

En la figura 5.6 el interruptor de corriente abre a tiempo 0, inmediatamente podemos ver una caída en el voltaje de 1V a 0.6V aproximadamente. Al estudiar sistemas eléctricos, es conocido que este tipo de caída abrupta en voltaje se debe a resistencias externas [5], pero al estudiar en detalle la región 1 (ver figura 5.7) se observa un comportamiento repetitivo y no lineal por lo que esta zona es atribuida a efectos cinéticos y no óhmicos. Al llegar a 0.6V se observa una pérdida de voltaje lenta en un periodo de 0.3 segundos hasta disminuir a 0.4V aproximadamente. Durante este proceso de pérdida de voltaje se puede afirmar que están ocurriendo cambios de tipo cinético y de transferencia de masa ya que los procesos cinéticos son procesos rápidos que ocurren en el sistema. Debido a que hay un margen de tiempo de aproximadamente 0.3 segundos se puede afirmar que los cambios cinéticos sí están ocurriendo en esta región. Por otro lado los cambios por efecto de transferencia de masa también ocurren simultáneamente en esta región ya que al estar transportándose los iones del ánodo al cátodo hay un efecto de difusión que no puede ser separado del cinético. La última zona ocurre en un rango de

tiempo de 0.3 a 0.8s en el cual el voltaje disminuye de 0.4 a 0.2V esta es la región más lenta en la cual no hay ningún factor de tipo cinético. Esta región es una de equilibrio en el cual el sistema esta llegando a su estado de relajación.

Los experimentos de potencial de circuito abierto fueron repetidos para observar su comportamiento ante la presencia de agua en el sistema. Estos resultados se pueden observar en la figura 5.9 donde se muestra el comportamiento del cátodo a diferentes órdenes de tiempo de inundación de membrana. Los experimentos de inundación de membrana se realizaron a diferentes órdenes de tiempo (inicial y conectando el amperímetro por 15, 30 y 45 minutos), ya que a medida que dejamos el equipo operando a una resistencia de voltaje alta la corriente producida en la celda es alta y por ende la formación de agua también.

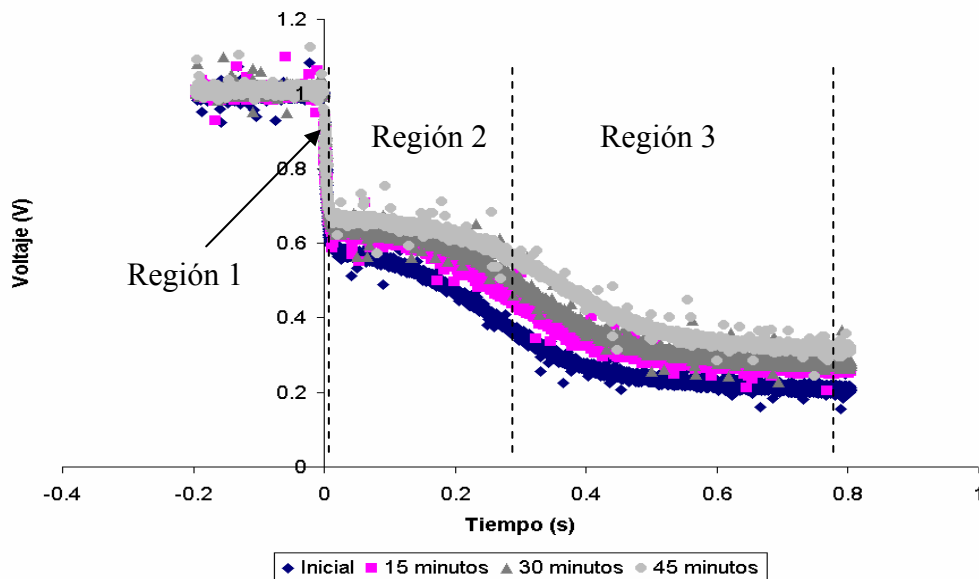


Figura 5.9: Gráficas de potencial de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

Como se explicó anteriormente las gráficas de circuito cerrado se dividen en tres regiones. Al reunir las gráficas a diferentes tiempos de inundación de celda en orden ascendente (ver figura 5.9) se ve que la región 1 no se afecta por la cantidad de agua. En la figura 5.9 todas las gráficas (inicial, después de 15, 30 y 45 minutos) empiezan en 1V y luego exhiben una caída abrupta de voltaje hasta los 0.63V. La región 2 si es afectada por la presencia de agua en el cátodo (ver figura 5.9) ya que a medida que aumenta el tiempo de inundación en la celda (15, 30 y 45 minutos) toma al cátodo un voltaje menor en llegar de un estado de equilibrio a uno de relajación. Este comportamiento es debido a que a medida que se va inundando celda hay dos fenómenos ocurriendo en el cátodo; de carácter cinéticos y de transferencia de masa. Ocurriendo inundaciones en la membrana se consigue un estado de acondicionamiento en la región del cátodo. La diferencia en voltaje para la figura 5.9 continua muy lentamente en la región 3 ya que el sistema esta llegando a una etapa de equilibrio.

Otro detalle importante en la figura 5.9, es que a medida que se deja inundar la celda por mayor cantidad de tiempo vemos que toma al cátodo un voltaje menor en llegar de estado de equilibrio al estado de relajación. Este comportamiento lo podemos observar debido a que a 45 minutos de inundación de membrana el estado de relajación de voltaje de cátodo es de aproximadamente 0.38V mientras que para la gráfica inicial donde no hubo ninguna inundación hay un estado de relajación de 0.2 V. Teniendo así una diferencia de 0.18V lo que conlleva a que a medida que se inunda la membrana ascendentemente permite conseguir un estado de acondicionamiento. Este patrón de comportamiento es el mismo que se observó para potencial de circuito cerrado. La

cantidad de agua presente en el cátodo que aumenta consecutivamente con el tiempo, permite un mejor paso de iones hacia la región del cátodo.

Estos experimentos también se realizaron para flujos de hidrógeno de 5.3 y 2.7 ml/min de (ver apéndice II). Ambos resultados demostraron una diferencia en el voltaje que toma llegar de estado de equilibrio a estado de relajación causado por la presencia de agua. No obstante es necesario señalar que en las figuras A.II.1 y A.II.2 no se observó diferencias tan significativa de voltaje entre el alcance de equilibrio a estado de relajación. Por lo que al igual que los resultados discutidos en la sección **5.b.1**, esta diferencia no puede ser observada visualmente, a flujos de hidrógeno de 5.3ml/min y 2.7ml/min ya que son muy pequeños y estos experimentos se realizaron con gases secos.

5c. Resultados de inundación de celda en orden de tiempo decreciente

Los experimentos ya discutidos en la sección **5.b** se realizaron a inundaciones en órdenes de tiempo ascendentes. Primeramente se dejaba operando el sistema a las condiciones seleccionadas inicialmente, se esperaban 15 minutos con el equipo de interrupción de corriente apagado y el amperímetro conectado. Se tomaban las lecturas de voltaje conectando el interruptor de corriente y el osciloscopio. Luego se procedía de la misma manera por 30 y 45 minutos respectivamente. Estos experimentos demostraron que a mayor cantidad de agua en el sistema se alcanza un equilibrio de voltaje más rápido para flujo de 8.5ml/min. Por tal razón también se estudió si el orden en que es inundada la membrana afecta este comportamiento.

5.c.1. Comportamiento de potencial de circuito cerrado

El patrón de inundación decreciente es inicialmente el mismo que se explicó en las secciones anteriores. Sin embargo, existe como diferencia la cantidad de tiempo en que se deja inundar la membrana. Al conectar el multímetro a la celda de combustible en vez de inundar la membrana por un lapso de 15 minutos se inunda la membrana por 45 minutos. Se vuelven a recolectar datos y se continúa con 30 y 15 minutos respectivamente. Al igual que la figura 5.8, en la figura 5.10 las gráficas exhiben la misma forma característica. Por tanto, se puede afirmar que la técnica de interrupción de corriente brinda una gráfica con una forma característica y consecuente.

Por otro lado, podemos observar que en la figura 5.10 no existe una diferencia marcada el voltaje que toma llegar de un estado de relajación a equilibrio para 15 y 45 minutos.

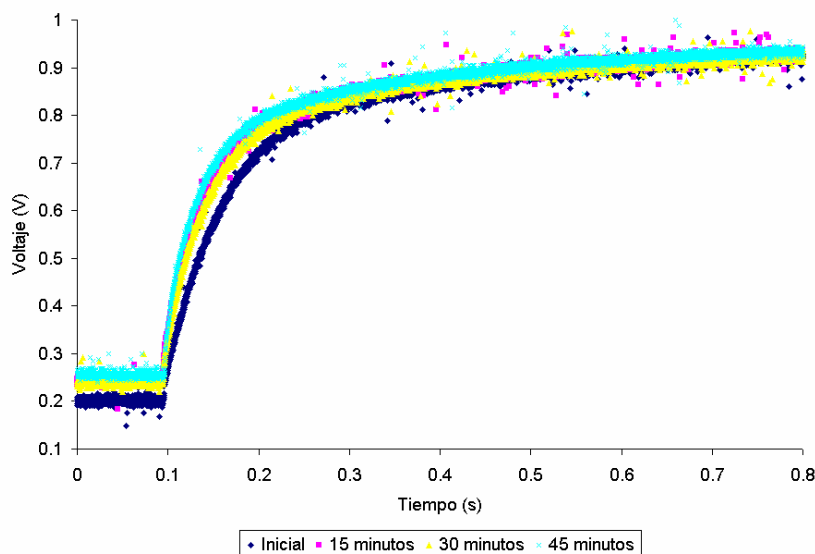


Figura 5.10: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

Las gráficas de 45 y 15 minutos parten de un estado de relajación de 0.25 V y llegan a un estado de equilibrio de 0.92V. Es sólo en la gráfica inicial en la que podemos ver el cátodo alcanza un estado de relajación mayor de 0.2V y llega al mismo equilibrio que las gráficas de 15, 30 y 45 minutos. Al comparar la figura 5.10 con la figura 5.8 se puede señalar que al inundar ascendentemente la celda, el cátodo logra alcanzar un estado de relajación a un voltaje de 0.3V mientras que al inundar decreciente sólo se llega a un estado de relajación de 0.25V. Este comportamiento se debe al efecto de doble capa, ya que al ir inundando la membrana gradualmente permitimos en el cátodo un paso de iones adecuado logrando alcanzar un rápido estado de relajación de 0.3V. Mientras que por el otro lado, en la figura 5.10 después de la gráfica inicial se inunda abruptamente la celda por 45 minutos causando una saturación en el cátodo debido a una formación excesiva de agua la cual no es drenada a la misma velocidad que es producida. Este tipo de experimento se realizó también para flujos de hidrógeno de 5.3 y 2.7 ml/min (ver apéndice III). Al observar las figuras A.III.1 y A.III.2 se puede encontrar que exhiben una diferencia marcada entre el voltaje que toma llegar de estado de relajación a estado de equilibrio al comparar la gráfica inicial con la de 45 minutos. Comparando estos resultados con los obtenidos en el apéndice I podemos reafirmar que la formación abrupta de agua en la membrana causa un efecto de doble capa que afecta el voltaje de cátodo.

5.c.2. Comportamiento de potencial de circuito abierto

Los resultados de potencial de circuito abierto para orden de tiempo decreciente reafirman los resultados obtenidos anteriormente.

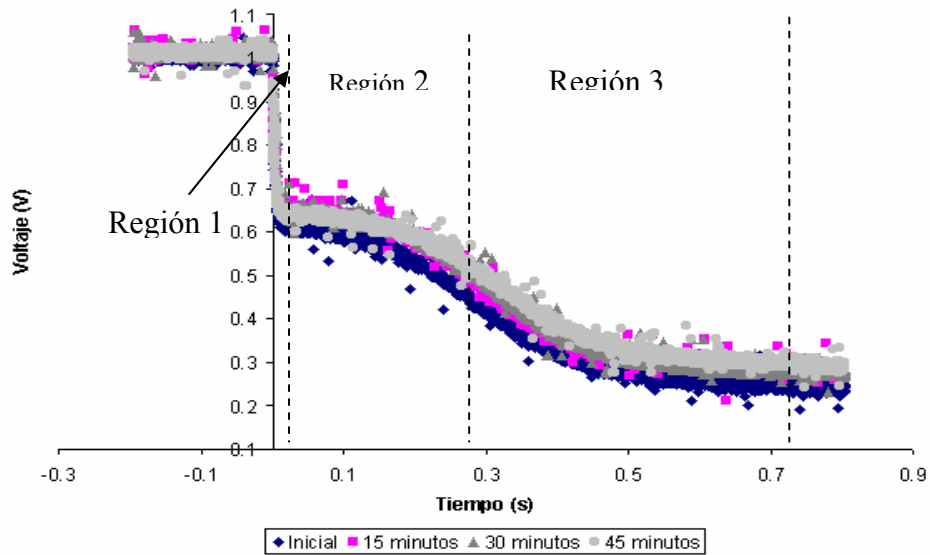


Figura 5.11: Gráficas de potencial de circuito abierto a 8.5 ml/min de hidrógeno y 4.4 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

Al observar la figura 5.11 se puede notar que para todas las gráficas toma la misma cantidad de voltaje en pasar la región 1. Al llegar a la región 2 se observa una diferencia entre el voltaje que toma llegar a estado de relajación ya que en la región dos hay fenómenos de carácter cinéticos y de transferencia de masa. A mayor tiempo de inundación de membrana toma un voltaje menor en llegar del estado de equilibrio a relajación. La formación de agua en la celda, mejora el transporte de iones que permite alcanzar un estado de relajación de voltaje mayor.

Comparando los resultados de la figura 5.11 con los resultados de la figura 5.9 se nota que al cambiar el patrón de inundación de la membrana se afecta la cantidad de voltaje que toma en llegar de un estado de equilibrio a uno de relajación. En la figura 5.9 se inunda ascendentemente la membrana por órdenes de tiempo de 15, 30 y 45 minutos lo que da tiempo a que el cátodo se vaya acondicionando, mientras que en la figura 5.11

inicialmente se opera de la misma forma, pero al inundar la membrana en forma decreciente, se satura la membrana durante 45 minutos llenándola de agua y causando a su vez un efecto de doble capa. Tanto en la figura 5.11 como en la figura 5.9 todas las gráficas parten de un estado de equilibrio de 1V y toman aproximadamente 0.65V en pasar a la región 2. En la región 2 y región 3 se puede notar que para la gráfica inicial tanto de la figura 5.11 como la figura 5.9 toman aproximadamente 0.2V llegar a estado de relajación. Al analizar la gráfica de 45 minutos para la figura 5.8 llega a un estado de relajación a los 0.38V mientras que en la figura 5.11 alcanza este estado a los 0.30V. Esta diferencia en 0.08V se atribuye al efecto de inundación abrupta en la membrana que imposibilita el paso de iones y crea un efecto de doble capa. Este tipo de experimento se realizó también para flujos de hidrógeno de 5.3 y 2.7 ml/min (ver apéndice IV). Al observar las figuras A.IV.1 y A.IV.2 se puede encontrar que exhiben el mismo comportamiento que el discutido para la figura 5.11.

5d. Cálculo de ecuaciones para las gráficas de interrupción de corriente

La data de voltaje obtenida con el osciloscopio fue utilizada para obtener una ecuación característica que describe el comportamiento de potencial de circuito abierto y cerrado. Esta información permite cuantificar los efectos de variar flujos, ordenes y tiempos de inundación.

5.d.1. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito cerrado para el valor de B

Al ser las gráficas de potencial de circuito cerrado (ver figura 5.8) de carácter creciente con una sola concavidad se encontró una ecuación que describiese dicho comportamiento. Partiendo de la ecuación de Nerst se proponen varias ecuaciones para

buscar la mejor que ajuste los valores experimentales. La ecuación (1) es la que mejor representa los resultados experimentales (ver figura 5.12).

$$E=E_0+B(1-\exp(-t/\tau)) \quad (1)$$

Utilizando el programa Excel con la herramienta de solución, se escribe la ecuación propuesta y a través de iteraciones, el programa brinda los valores de B y τ que se ajustan a los valores experimentales. El valor de E_0 es el valor de voltaje inicial antes de que el sistema de interrupción de corriente abra y t es el tiempo en que se registró la data experimental. Al observar la figura 5.12 se ve que la gráfica obtenida con la ecuación propuesta posee el mismo comportamiento que la data experimental, pero tienen una variación en los primeros 0.05s debido a que la ecuación propuesta no ajusta completamente con los valores experimentales.

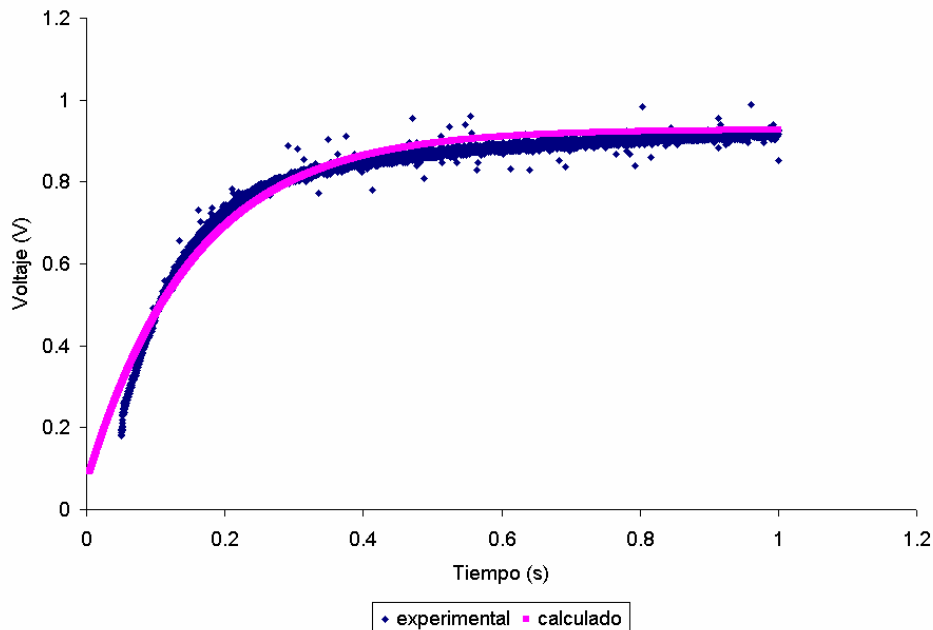


Figura 5.12: Comparación de data experimental versus la obtenida utilizando la ecuación propuesta para flujos de 8.5ml/min de hidrógeno y 4.4ml/min de oxígeno y condiciones iniciales

Dado que es una variación mínima y su comportamiento es igual al experimental no se procedió a buscar una ecuación que describa ese lapso de tiempo. Este lapso de tiempo puede ser estudiado en trabajos futuros. Los valores de B con la ecuación (1) son reportados en la tabla 1.

Tabla 1: Resultado de los valores de B calculados para la ecuación (1)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	0.73096	0.69309	0.6956	0.68229	0.74852	0.713016	0.712002	0.703388
5.3 ml/min	0.74697	0.74597	0.71038	0.70241	0.79197	0.732145	0.736959	0.740422
2.7 ml/min	0.70919	0.74515	0.72554	0.74517	0.73159	0.692175	0.716938	0.685757

Para analizar los datos de la tabla 1 se procedió a utilizar un programa de análisis estadístico que permitiera evaluar la contribución de cada parámetro estudiado. El programa utilizado fue *Design-Expert 6.0* y se aplicó un estudio estadístico factorial de 24 respuestas con 1 bloque y sin puntos centrales. Se utilizó un modelo de diseño 2FI y los resultados son discutidos utilizando un análisis de varianza (ver tabla 2) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 2: Análisis de varianza para valores de B [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F	
Modelo	0.014	17	7.95 9E-004	2.75	0.1080	significante
A	3.403E-003	2	1.701E-003	5.88	0.0386	
B	2.170E-004	1	2.170E-004	0.75	0.4197	
C	3.788E-003	3	1.263E-003	4.36	0.0593	
AB	2.848E-003	2	1.424E-003	4.92	0.0543	
AC	1.725E-003	6	2.875E-004	0.99	0.5030	
BC	1.549E-003	3	5.165E-004	1.79	0.2499	
Residual	1.736E-003	6	2.893E-004			
Cor Total	0.015	23				

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 2) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.1080 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor C (tiempos de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Para cotejar que el modelo fuese adecuado se analizó la gráfica de probabilidad normal versus los residuales la cual demuestra una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.13) lo cual asegura que el modelo aplicado es adecuado.

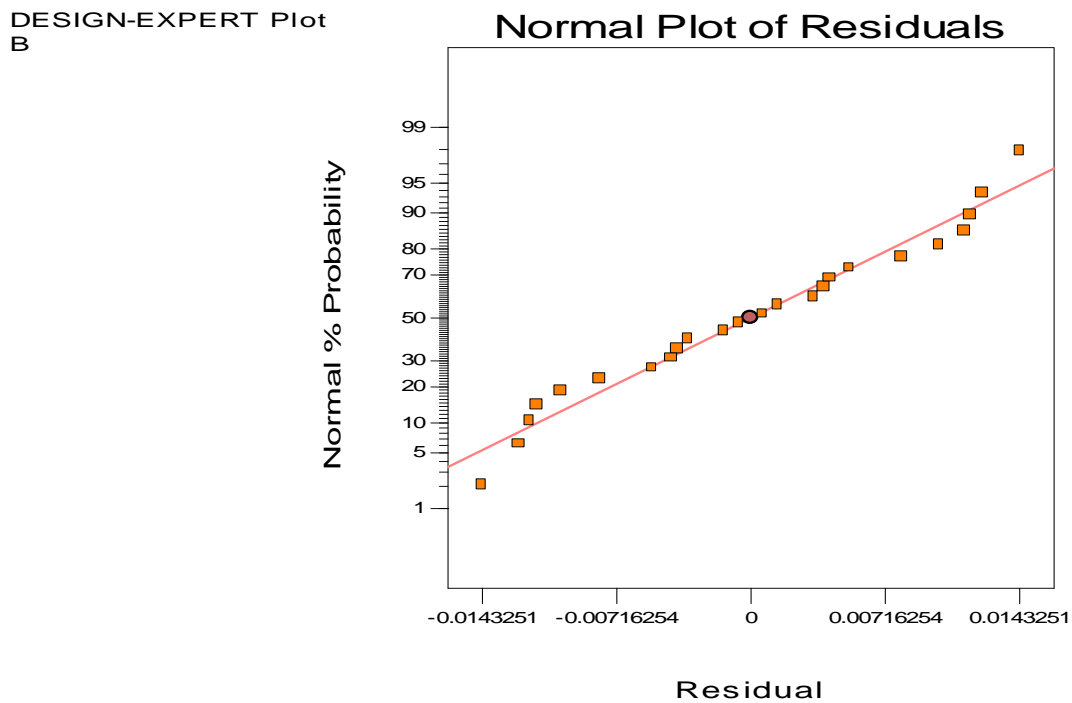


Figura 5.13: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de B

Para analizar como se afectan entre sí los factores, se realizaron gráficas de interacciones entre ellos. Al ser la interacción de AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) una significativa se procedió a discutir como interaccionan a los diferentes tiempos de inundación (ver figuras 14-17).

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = A: Flujos de H₂

Y = B: orden de inundacion

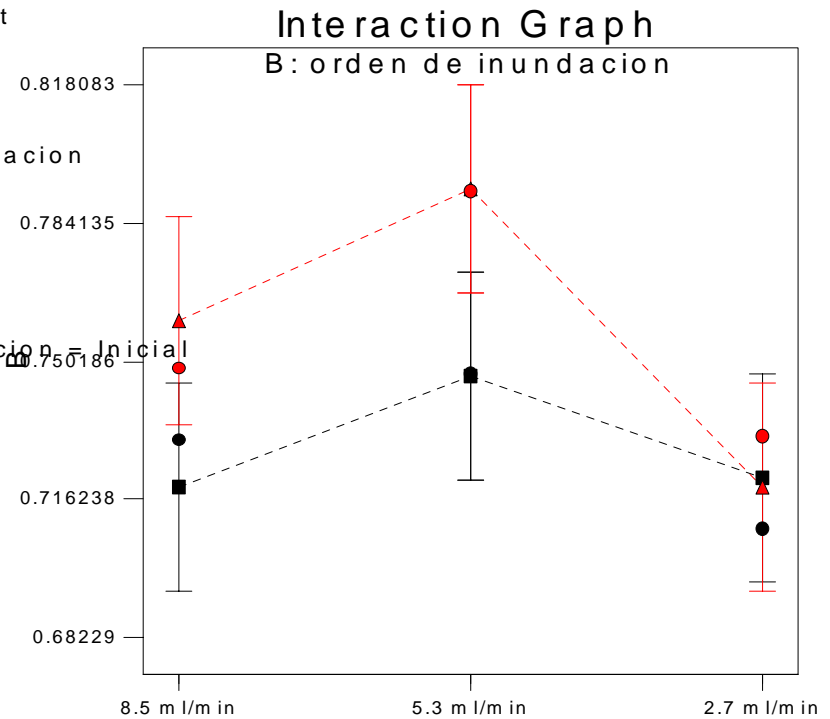
● Design Points

■ B1 ascendente

▲ B2 descendente

Actual Factor

C: Tiempo de inundacion = Inicial



A: Flujos de H₂

Figura 5.14: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de B.

En la figura 5.14 se puede observar que para los flujos de hidrógeno de 8.5 y 5.3 ml/min el orden de inundación descendente es mucho mayor que el ascendente. El comportamiento de ambas gráficas (ver figura 5.14) es el mismo creando dos líneas paralelas con orden creciente, a estos flujos (8.5 y 5.3 ml/min) no ocurren interacciones. Sin embargo para el flujo de 2.7ml/min el orden de inundación ascendente es mayor que el orden de inundación descendente lo cual causa una interacción entre ambos. Es importante señalar que el flujo de 2.7 ml/min no sigue el mismo comportamiento para inundación ascendente y descendente lo cual es atribuido a que al ser el flujo tan pequeño el error en el mismo es mas grande.

Al analizar la figura 5.15 se ve que también ocurren interacciones entre los flujos y el orden de inundación. En el flujo de 8.5 ml/min se reportan valores mayores para el orden de inundación ascendente pero al llegar al flujo de 5.3ml/min el comportamiento se invierte causando una interacción entre las gráficas. Para el flujo de 2.7ml/min se observa una amplia diferencia entre los ordenes de inundación siendo la inundación ascendente la que reporta valores mayores. Esto demuestra que para un tiempo de inundación de 15 minutos los flujos de H₂ y el orden de inundación interaccionan fuertemente.

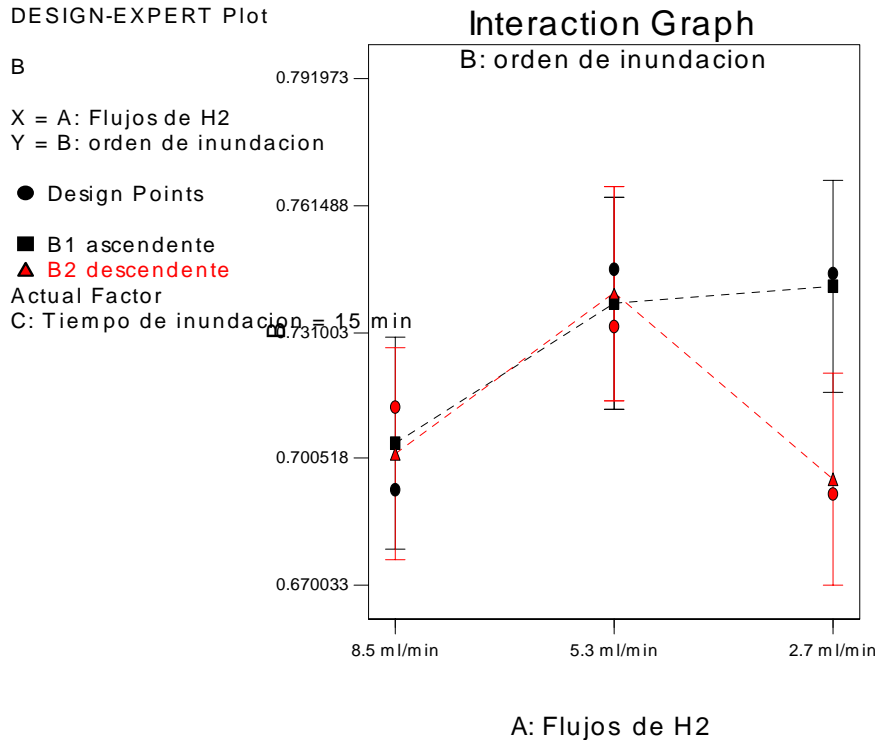


Figura 5.15: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 min para los valores de B.

Las figuras 5.16 y la figura 5.17 presentan el mismo patrón de comportamiento que la figura 5.14. En ambas figuras (ver figuras 5.16-5.17) los valores de orden de inundación descendente son mayores para los flujos de 8.5 y 5.3 ml/min. Para estos flujos ambas

gráficas exhiben un comportamiento ascendente y paralelo. Sin embargo al para los flujos de 2.7 ml/min el orden de inundación ascendente reporta valores mayores (ver figura 5.16) causando así que se produzca interacción entre ambas.

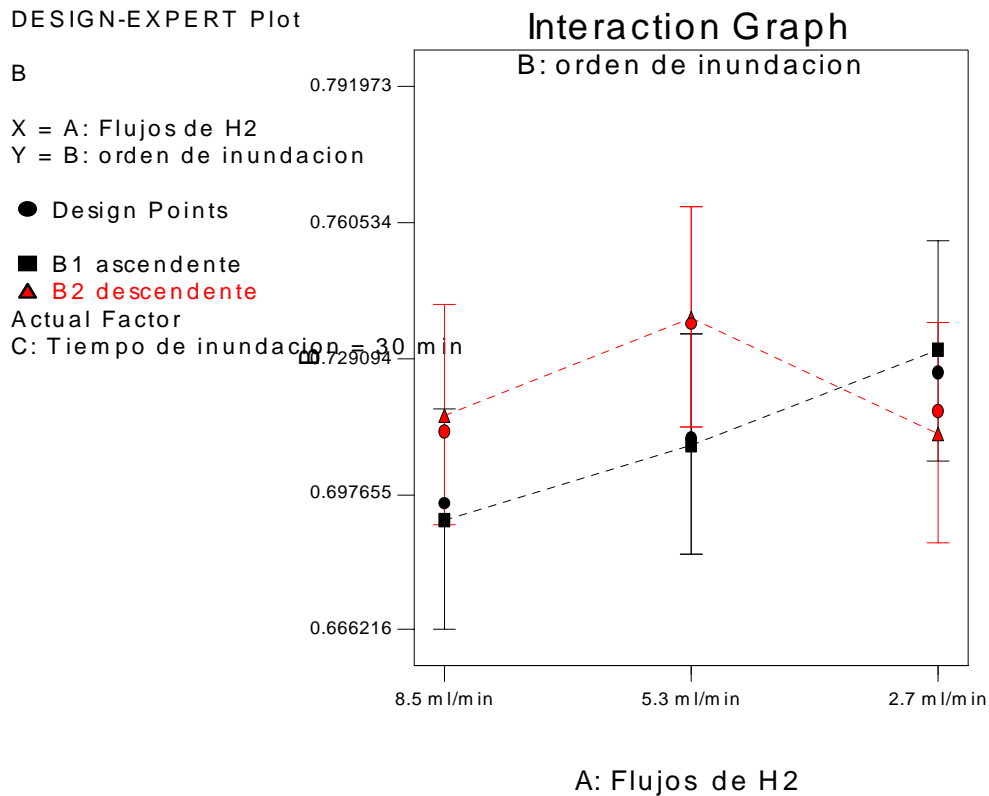


Figura 5.16: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 min para los valores de B.

Es importante señalar que a través de las gráficas realizadas para ver las interacciones entre los flujos de hidrógeno y el orden de inundación se pudo encontrar que para tiempos de inundación inicial, 30 minutos y 45 minutos, las gráficas (ver figuras 5.14-5.16-5.17) exhiben el mismo comportamiento. Sin embargo el comportamiento de las gráficas para un tiempo de inundación de 15 minutos (ver figura 5.15) no obedecen el

mismo comportamiento por lo que se sugiere se explore esta región de estudio para trabajos de investigaciones futuras.

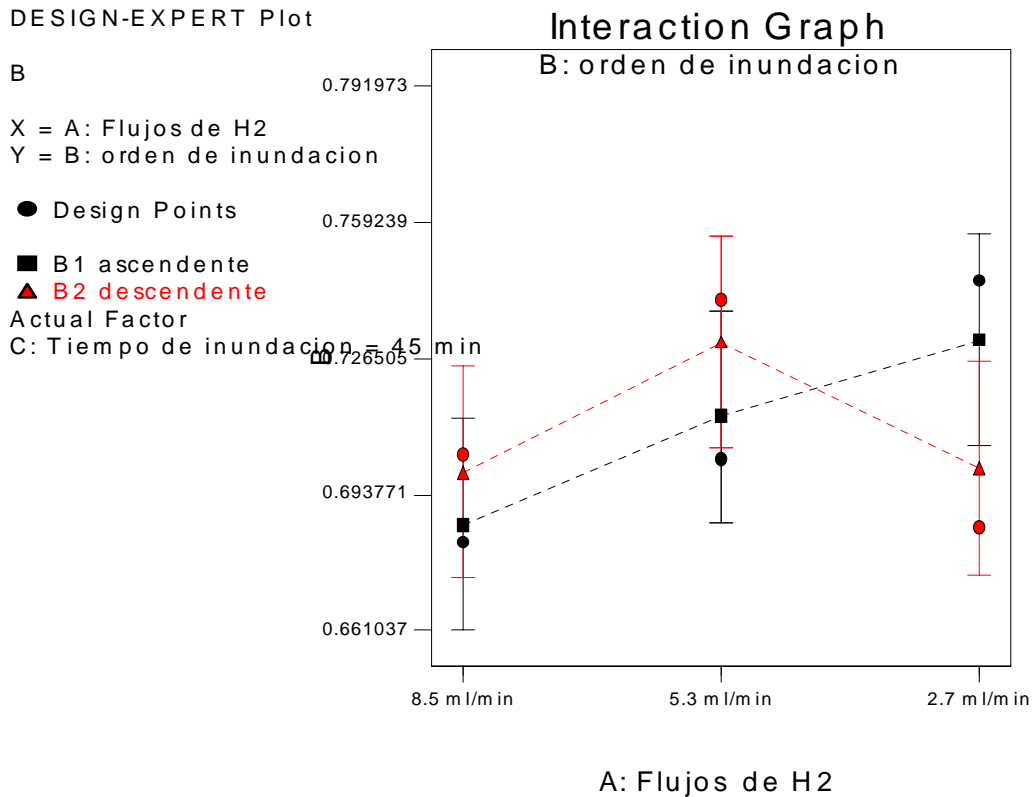


Figura 5.17: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 min para los valores de B.

Aunque las interacciones BC y AC resultaron ser no significativas son presentadas en esta sección e incluidas en el apéndice para que conste el orden de interacción entre las mismas. Al analizar las interacciones entre el orden de inundación y el tiempo de inundación (ver figura 5.18 y apéndice V) se observa que ocurren interacciones entre ambos factores. En la figura 5.18 se puede observar que para el flujo de hidrógeno de 8.5 ml/min el único tiempo de inundación que esta interaccionando es el

de tiempo de inundación de 15 min ya que para tiempos de inundación inicial, 30 y 45 min los valores de B para orden descendente son mayores que para el orden ascendente.

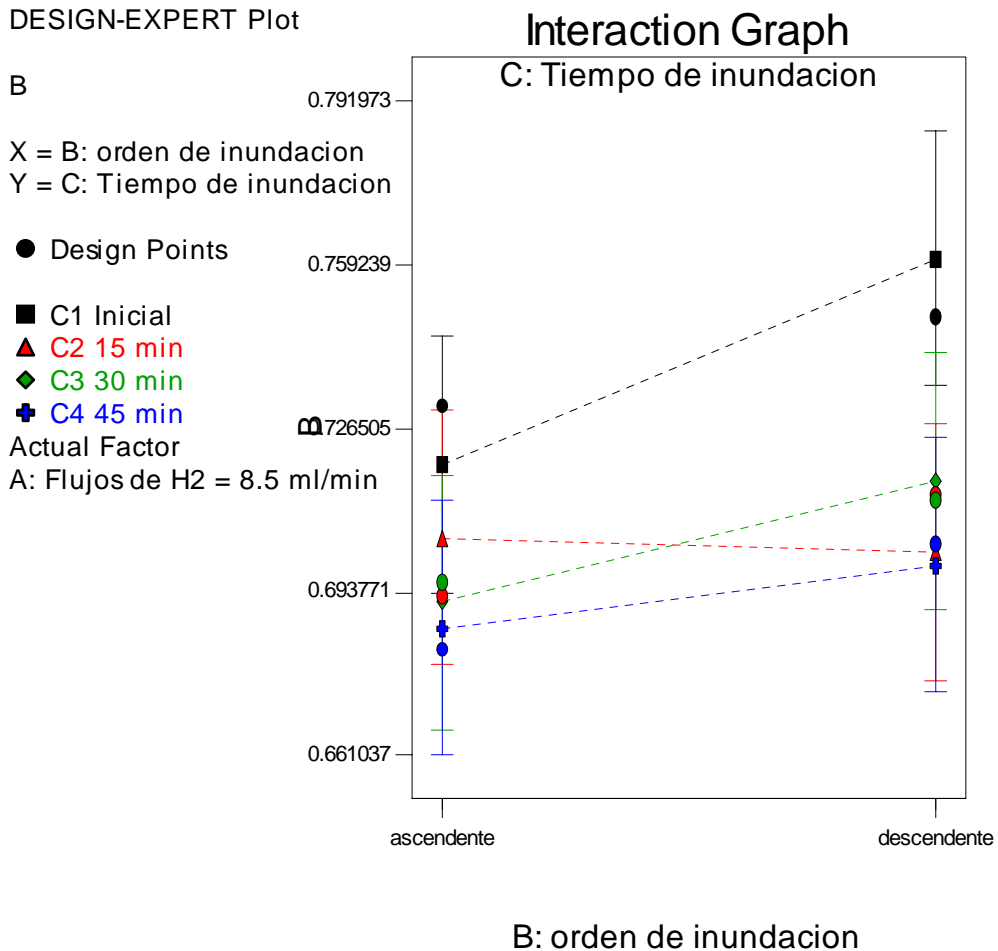


Figura 5.18: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a flujo de H₂ de 8.5 ml/min para los valores de B.

En el tiempo de inundación de 15 min el valor de B es mayor para la inundación ascendente lo cual hace que las gráficas se solapen y se observe la interacción. En el apéndice V se puede ver que tanto para flujos de 5.3 como 2.7 ml/min (ver figuras V1 y V2) ocurren interacciones entre el tiempo de inundación y el orden de inundación. Estas

interacciones se pueden ver mas ampliamente en la figura V2 donde todas las gráficas se solapan entre sí causando un marcado efecto de interacción. Al analizar el efecto de flujos de H₂ versus el tiempo de inundación (ver figura 5.19 y apéndice VI) se puede discutir que tanto para inundación ascendente como para inundación descendente ocurre un efecto de interacción entre las gráficas. Tanto para la figura 5.19 como el apéndice VI el comportamiento de las gráficas en cada figura son diferentes por lo que no se puede distinguir algun patrón repetitivo.

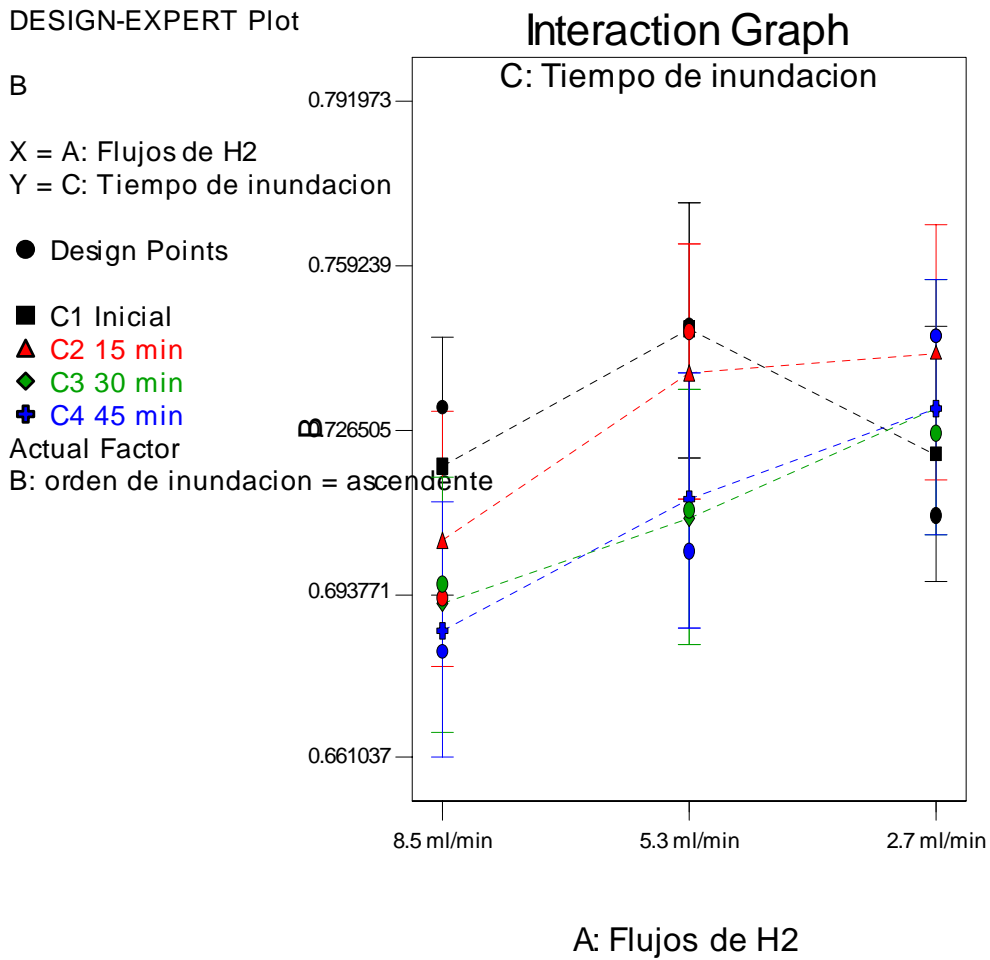


Figura 5.19: Gráfica de interacciones entre los flujo de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de B.

5.d.2. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito cerrado para el valor de τ

Los valores de τ se calcularon de la misma manera en que se discutió en la sección 5.d.1 y se reportan en la tabla 3.

Tabla 3: Resultado de los valores τ de calculados para la ecuación (1)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	0.170253	0.15168	0.148744	0.18559	0.219714	0.1965047	0.2083401	0.195418
5.3 ml/min	0.272373	0.28848	0.268581	0.27799	0.266034	0.188668	0.2062569	0.196231
2.7 ml/min	0.181768	0.1888	0.167456	0.22421	0.181313	0.1977992	0.2195338	0.203792

Para analizar los datos de la tabla 3 se procedió a utilizar el mismo programa estadístico y los resultados son discutidos utilizando un análisis de varianza (ver tabla 4) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 4: Análisis de varianza para valores de τ [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	0.034	17	1.992E-003	5.51	0.0219
A	0.017	2	8.464E-003	23.41	0.0015
B	8.941E-005	1	8.941E-005	0.25	0.6367
C	8.718E-004	3	2.906E-004	0.80	0.5359
AB	0.011	2	5.645E-003	15.61	0.0042
AC	2.291E-003	6	3.818E-004	1.06	0.4746
BC	2.394E-003	3	7.980E-004	2.21	0.1881
Residual	2.170E-003	6	3.616E-004		
Cor Total	0.036	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 4) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.0219 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Para cotejar que el modelo fuese adecuado se analizó la gráfica de probabilidad normal versus los residuales la cual demuestra una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.20) asegurando así que el modelo es adecuado.

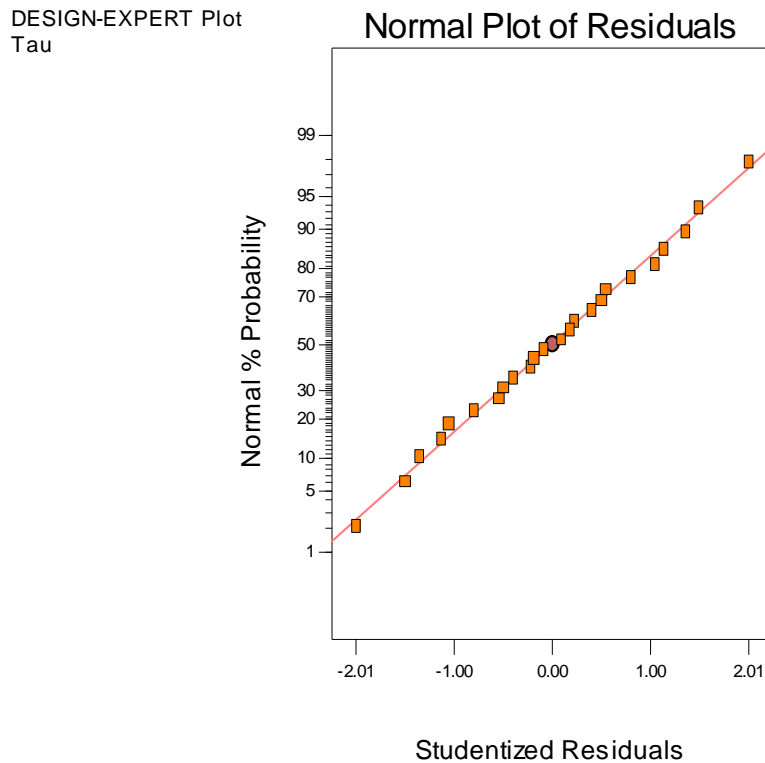


Figura 5.20: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de τ
Para analizar como son afectados los factores, se realizaron gráficas de interacciones entre ellos. Al ser la interacción de AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) una significativa se procedió a discutir su comportamiento a los diferentes tiempos de inundación estudiados (ver figuras 5.21-5.24).

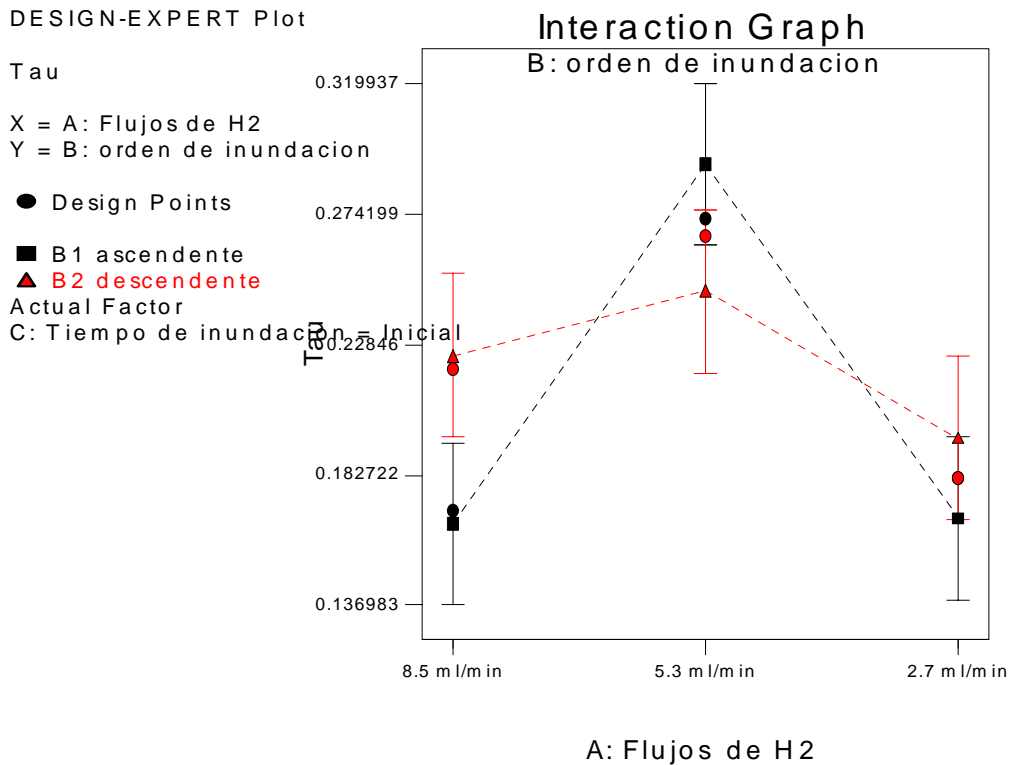


Figura 5.21: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de τ

En las figuras 5.21-5.24 se puede observar una interacción directa entre los flujos estudiados. La gráfica roja, que representa las corridas en orden de tiempo descendente se solapa a la gráfica negra que representa las corridas a tiempo ascendente por lo que las interacciones entre los flujos y el orden de inundación a diferentes tiempos de inundación de membrana son directas. Otro comportamiento observado, es que en las figuras 5.21-5.24 el orden de inundación ascendente es mayor para el flujo de 8.5ml/min que la inundación descendente, pero al analizar el flujo de 5.3 ml/min el comportamiento se invierte reportando la inundación ascendente valores mayores que la descendente. Este

comportamiento es el que causa el solapamiento de las gráficas y por ende la interacción entre las mismas.

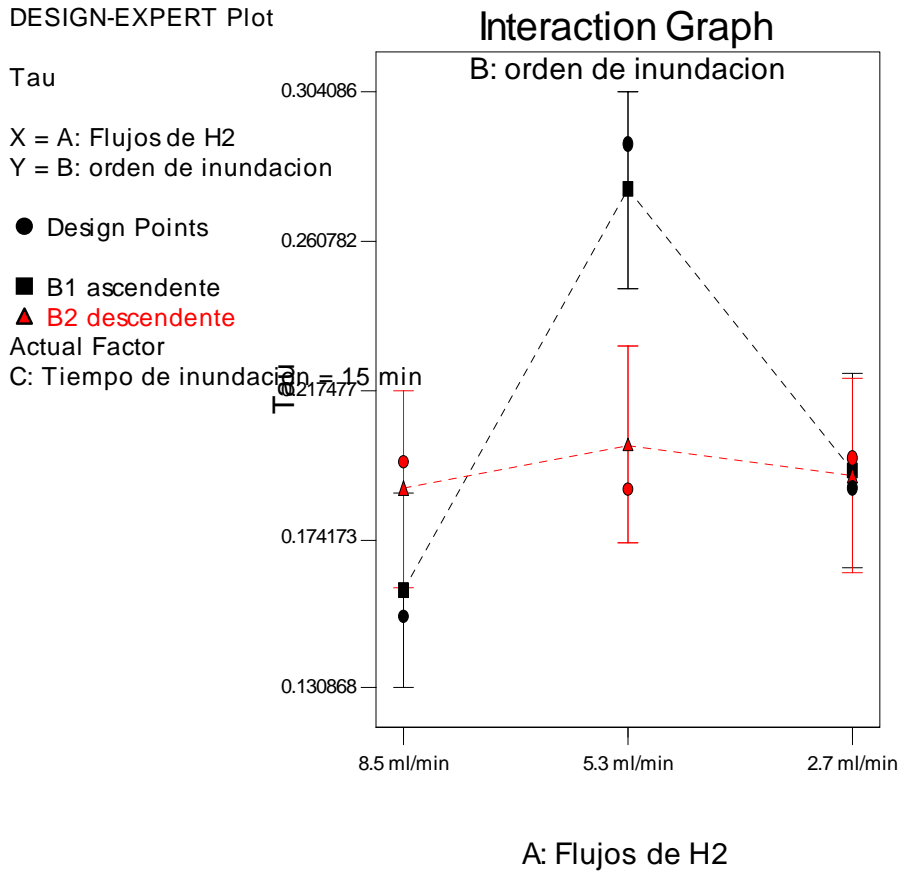


Figura 5.22: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de τ

El flujo de 2.7 ml/min demostró tener un comportamiento de valores mayores a ordenes de inundación descendente para las figuras 5.21 y 5.23, mientras que en las figuras 5.22 y 5.24 su comportamiento fue valores mayores para inundación ascendente. Esta variación en el comportamiento de las figuras 5.21-5.24 se debe a que el flujo de 2.7 ml/min es el más pequeño y se estaba trabajando a condiciones de gases secos lo que afecta directamente los valores reportados.

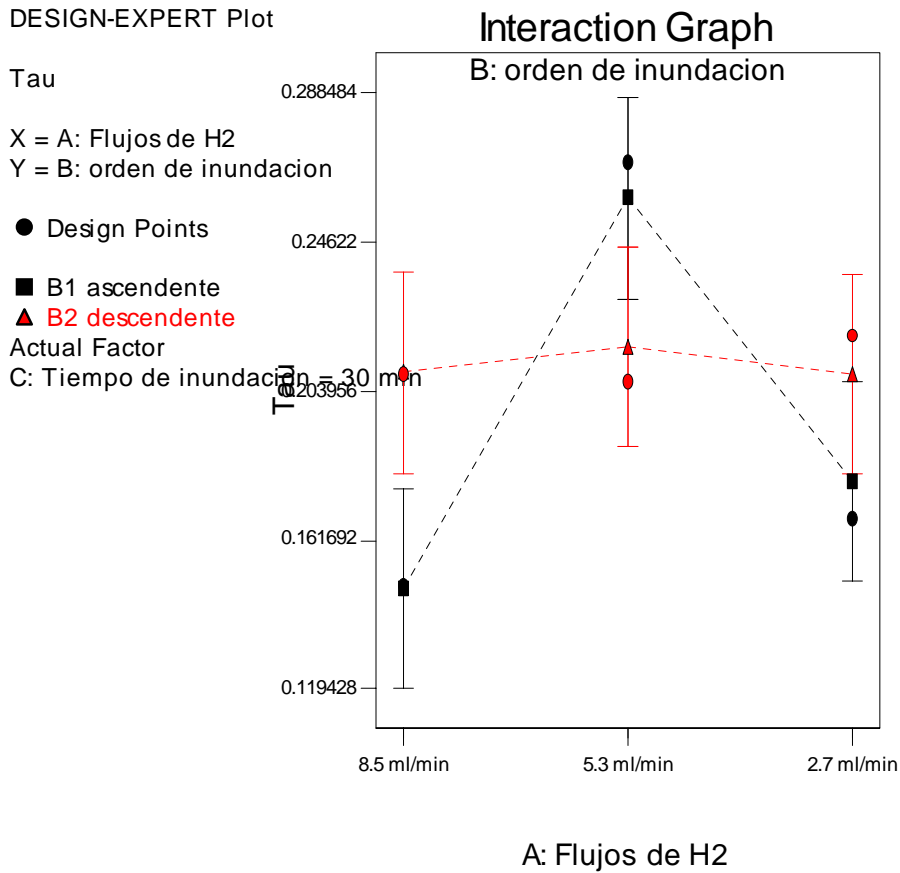


Figura 5.23: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de τ

Aunque en el análisis de varianza no se encontró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo si se realizaron sus gráficas (ver apéndice VII y VIII) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los factores AC y BC.

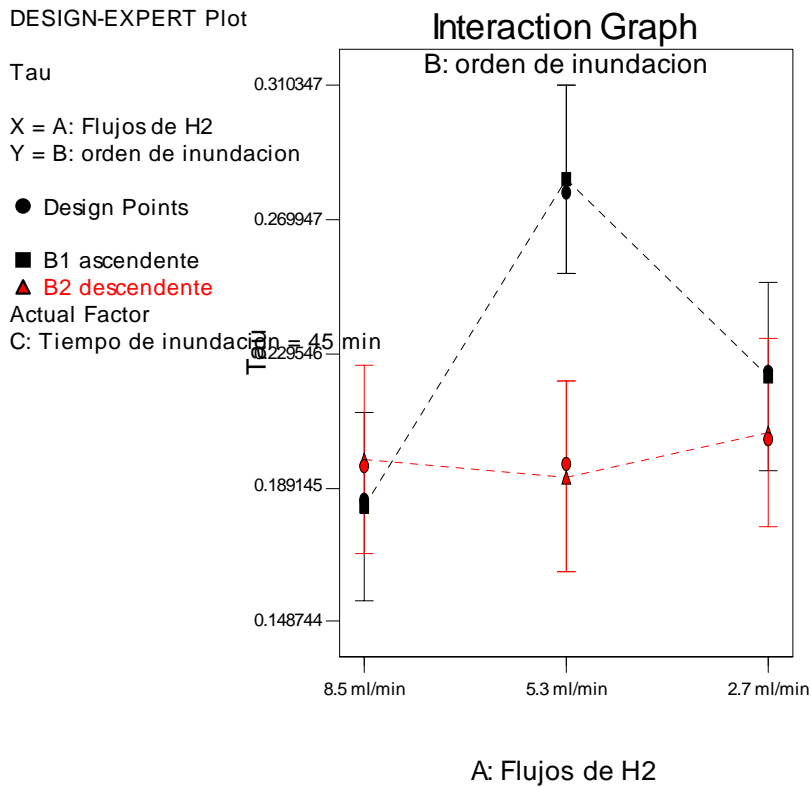


Figura 5.24: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de τ

5.d.3. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de A

El análisis de circuito abierto se realizó buscando una ecuación que describiese el comportamiento de las gráficas de circuito abierto obtenidas experimentalmente. Mediante un estudio matemático, se propusieron varias ecuaciones que describiesen el comportamiento de circuito abierto. No se encontró ninguna ecuación que pudiese modelar completamente la forma característica de la gráfica de circuito abierto, por lo que se decide modelar el comportamiento de la región 2 y 3 solamente. La región 1 es descrita por una simple ecuación lineal de primer orden por lo que no se profundiza en el estudio de la misma.

La región 2 y 3 fueron simuladas con las ecuaciones (2-5) donde t es tiempo, E_0 es voltaje a tiempo 0. Los demás valores son parámetros calculados utilizando el programa Excel con la herramienta de solución, se escribe la ecuación propuesta y a través de iteraciones el programa brinda los valores que se ajustan a los valores experimentales.

Ecuación polinomial :

$$E(t) = At^6 + Bt^5 + Ct^4 + Dt^3 + Et^2 + Ft + G \quad (2)$$

Ecuación logística :

$$E(t) = \frac{aE_0}{bE_0 + (a - bE_0)e^{-at}} \quad (3)$$

Ecuación exponencial :

$$E(t) = E_0 + Ae^{\frac{t}{\tau}} + B\left(e^{\frac{t}{\tau}}\right)^2 + C\left(e^{\frac{t}{\tau}}\right)^3 \quad (4)$$

Curva de Gompertz :

$$E(t) = e^{a/b} e^{-ce^{-bt}} \quad (5)$$

Se graficó todos los valores de tiempo versus voltaje (ver figura 5.25) para todas las ecuaciones propuestas para seleccionar el que describa mejor el comportamiento de los valores experimentales. Los resultados demostraron que la ecuación que describe mejor el comportamiento de los valores experimentales es el polinomio de sexto orden.

Utilizando el programa Excel con la herramienta de solución, se escribe la ecuación propuesta y a través de iteraciones el programa brinda los valores de A, B, C, D, F y G que se ajustan a los valores experimentales.

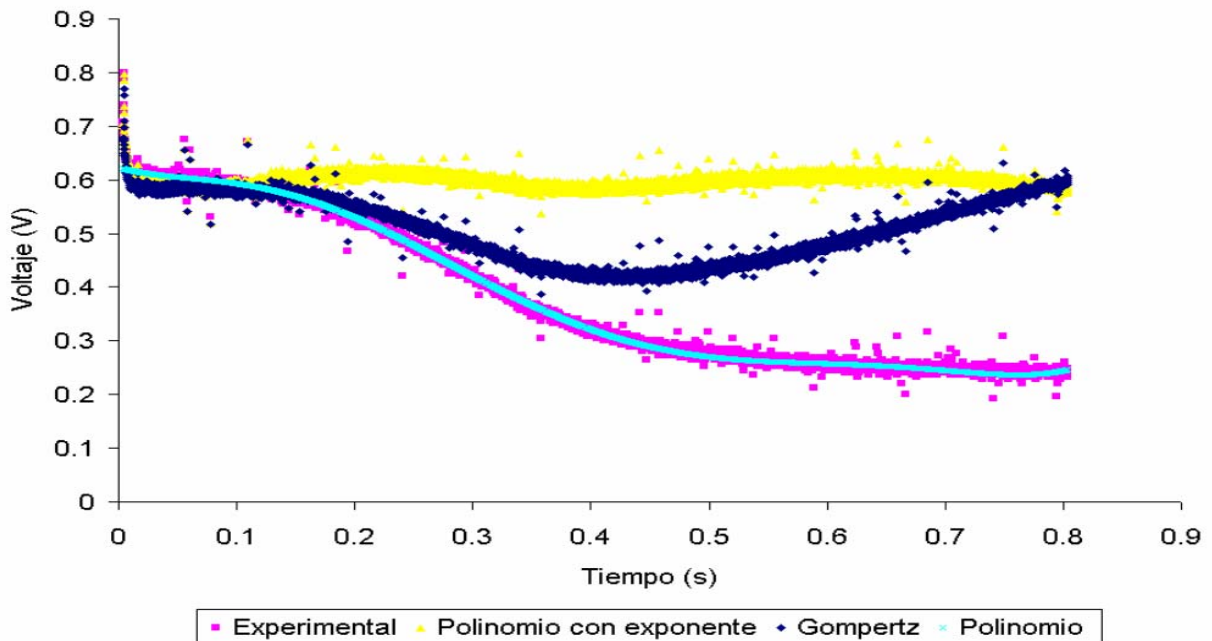


Figura 5.25: Resultados de las ecuaciones propuestas para simular las gráficas de potencial de circuito abierto

Los valores de A se calcularon de la misma manera en que se discutió en la sección 5.d.1 y se reportan en la tabla 5.

Tabla 5: Resultado de los valores A calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	78.064	87.507	92.26	53.396	87.429	100.03	97.507	86.271
5.3 ml/min	72.078	99.211	53.04	63.773	362.96	469.37	354.78	368.8
2.7 ml/min	-42.013	119.96	65.851	85.752	104.92	28.377	17.091	6.3374

Para analizar los datos de la tabla 5 se procedió a utilizar el programa estadístico *Stat-Ease* y los resultados son discutidos utilizando un análisis de varianza (ver tabla 6) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 6: Análisis de varianza para valores de A [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	3.538E+005	17	20809.40	14.88	0.0015 <i>significante</i>
A	1.375E+005	2	68737.44	49.15	0.0002
B	58057.00	1	58057.00	41.51	0.0007
C	5526.75	3	1842.25	1.32	0.3529
AB	1.465E+005	2	73269.19	52.39	0.0002
AC	4936.02	6	822.67	0.59	0.7324
BC	1226.85	3	408.95	0.29	0.8298
Residual	8390.78	6	1398.46		
Cor Total	3.622E+005	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 6) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.015 son significativos por lo que los factores A (flujos de H₂), B (orden de inundación) y AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos.

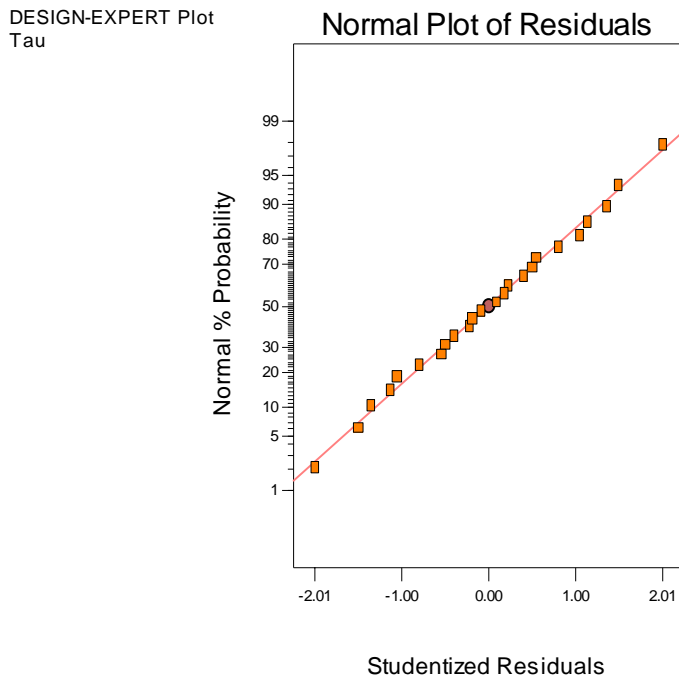


Figura 5.26: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de A

Se cotejó que el modelo fuese adecuado analizando la gráfica de probabilidad normal versus los residuales la cual demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.26) asegurando así que el modelo aplicado es correcto.

Al ser la interacción de AB (interacción de los flujos de H_2 y el orden de inundación) la única de orden significativo se procedió a discutir la misma a los diferentes tiempos de inundación de membrana (ver figuras 5.27-5.30).

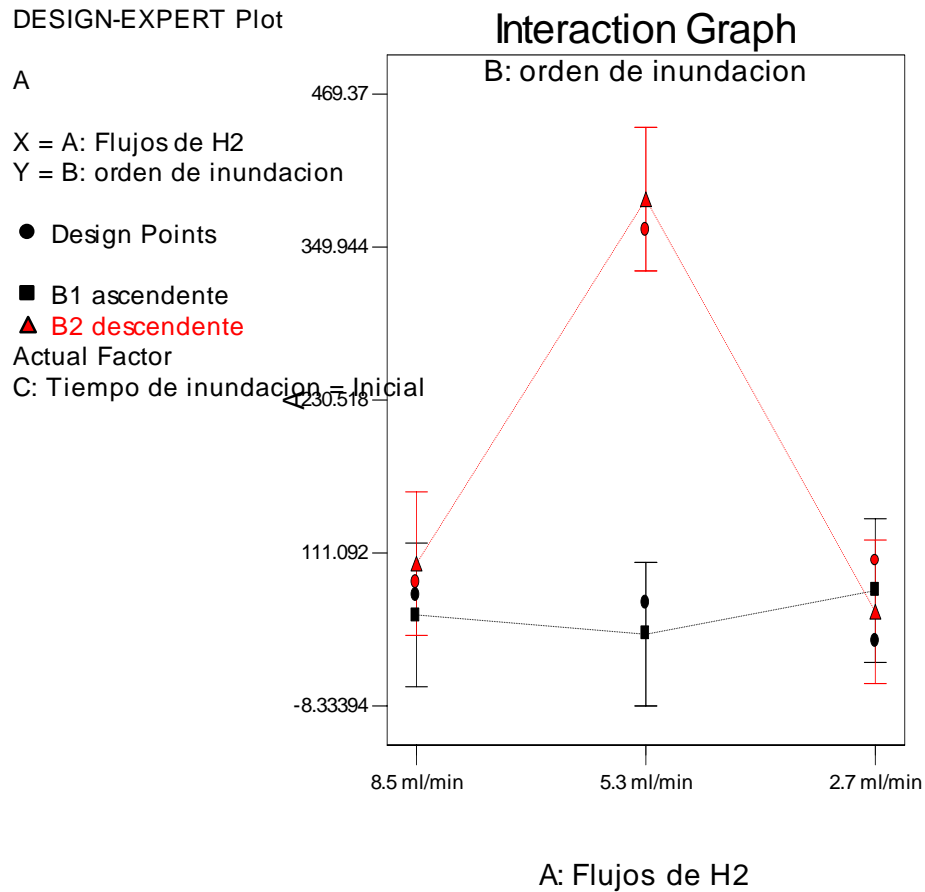


Figura 5.27: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de A

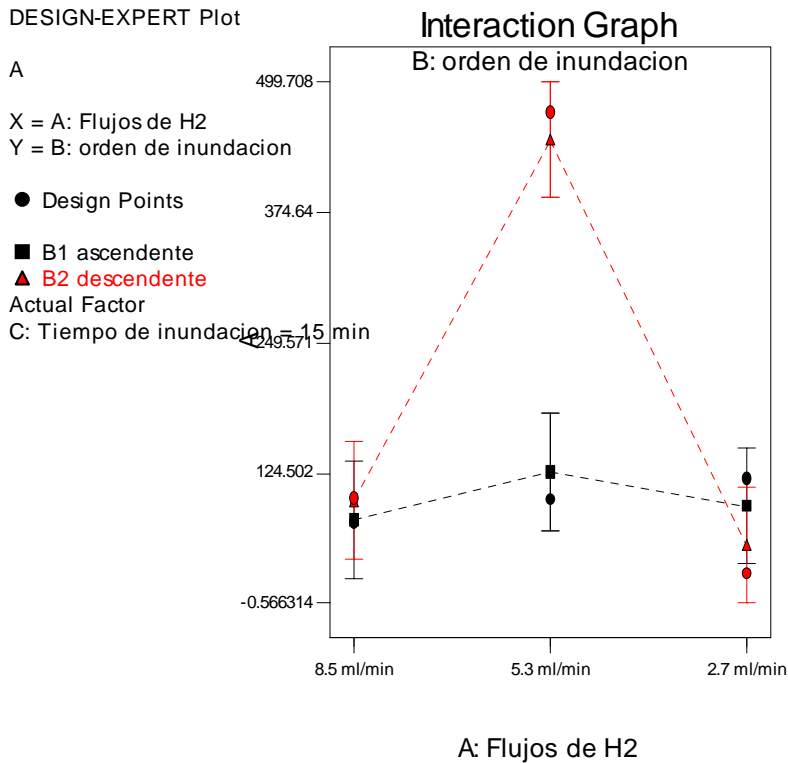


Figura 5.28: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de A

En las figuras 5.27-5.30 se puede observar el mismo patrón de comportamiento donde el orden de inundación descendente refleja valores similares para el flujo de 8.5 ml/min luego aumenta súbitamente para el flujo de 5.3 ml/min y decrece para el flujo de 2.7 ml/min. A flujos de 2.7 ml/min se observó en todas las figuras (5.27-5.30) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente lo que causó que ambas gráficas se solaparan y se observase un patrón de interacción. Otro patrón de comportamiento observado es que todas las gráficas color rojo (ver figuras 5.27-5.30) que representan el orden de inundación descendente reporta valores mayores, independientemente del tiempo de inundación que se este estudiando.

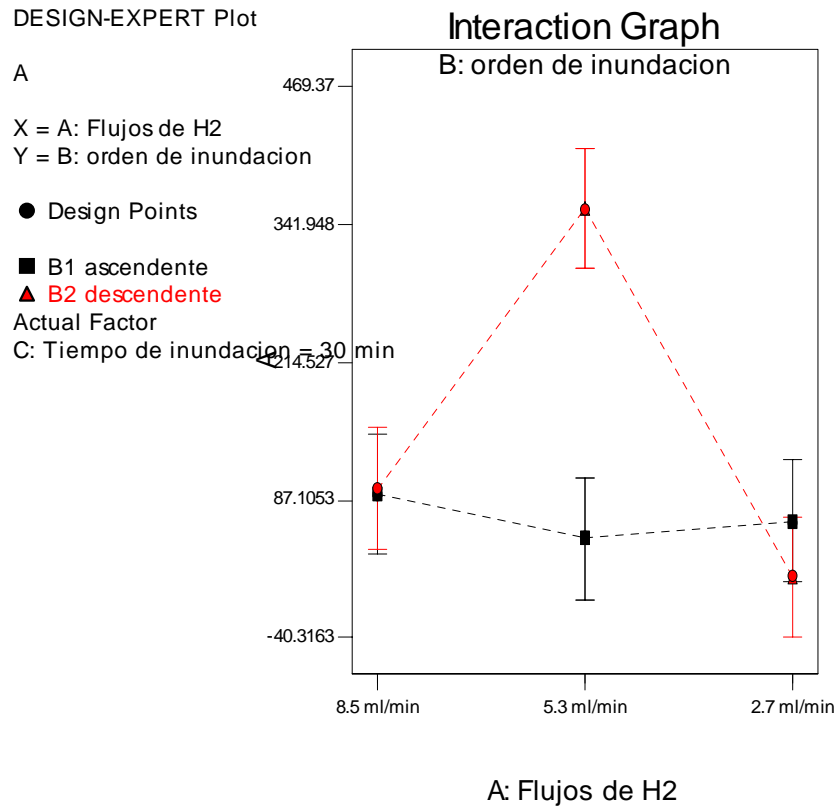


Figura 5.29: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de A

Las interacciones de los factores AC (flujos de hidrógeno versus tiempo de inundación) y los factores BC (orden de inundación versus tiempo de inundación) resultaron no significativas en el análisis de ANOVA pero los mismos son incluidos en los apéndices IX y X, para demostrar que también ocurren interacciones múltiples entre los mismos.

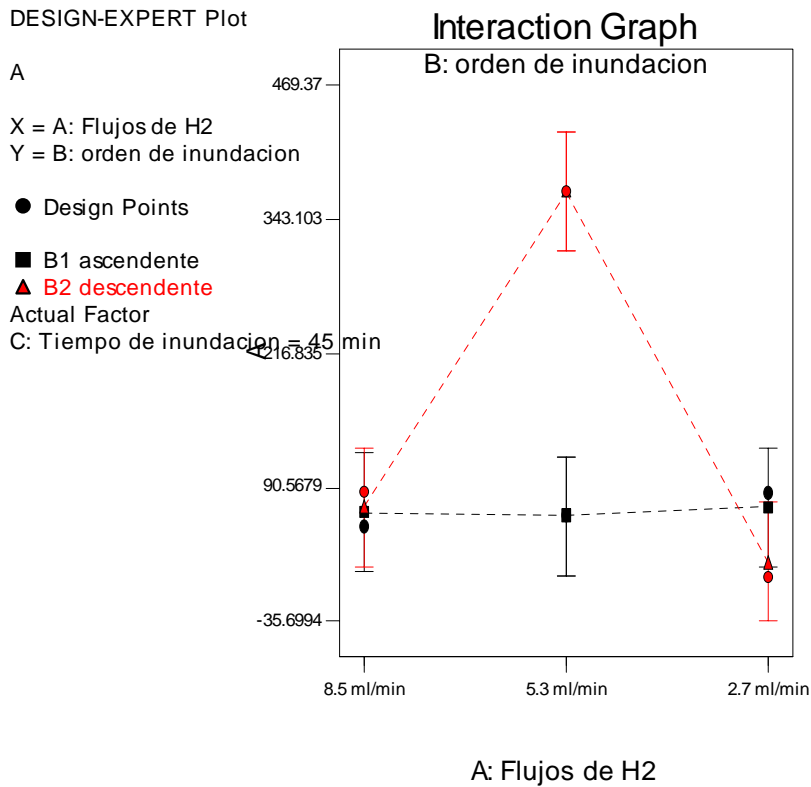


Figura 5.30: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de A

5.d.4. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de B

Los valores de B calculados a través de la ecuación polinomial se tabularón (ver tabla 7) y analizaron usando el programa estadístico Stat- Ease *Design Expert 6.0*.

Tabla 7: Resultado de los valores B calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	-186.8	-216.53	-239.09	-151.24	-216.51	-248.97	-249.97	-224.95
5.3 ml/min	-189.47	-256.6	-141.92	-169.28	-1064.5	-1404.2	-1066.4	-11125.8
2.7 ml/min	139.41	-240.37	-140.42	-199.95	-266.55	-89.405	-61.34	-35.165

Los resultados (ver tabla 7) son discutidos con un análisis de varianza (ver tabla 8) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 8: Análisis de varianza para valores de B [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	3.342E+006	17	1.966E+005	26.76	0.0003 <i>significante</i>
A	1.338E+006	2	6.688E+005	91.03	< 0.0001
B	6.056E+005	1	6.056E+005	82.43	0.0001
C	30488.90	3	10162.97	1.38	0.3354
AB	1.312E+006	2	6.560E+005	89.30	< 0.0001
AC	50351.52	6	8391.92	1.14	0.4379
BC	5739.56	3	1913.19	0.26	0.8516
Residual	44079.16	6	7346.53		
Cor Total	3.386E+006	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 8) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.0003 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se cotejo que el modelo fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal versus los residuales (ver figura 5.31). La gráfica demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.31) asegurando que el modelo estadístico aplicado es adecuado.

DESIGN-EXPERT Plot
B

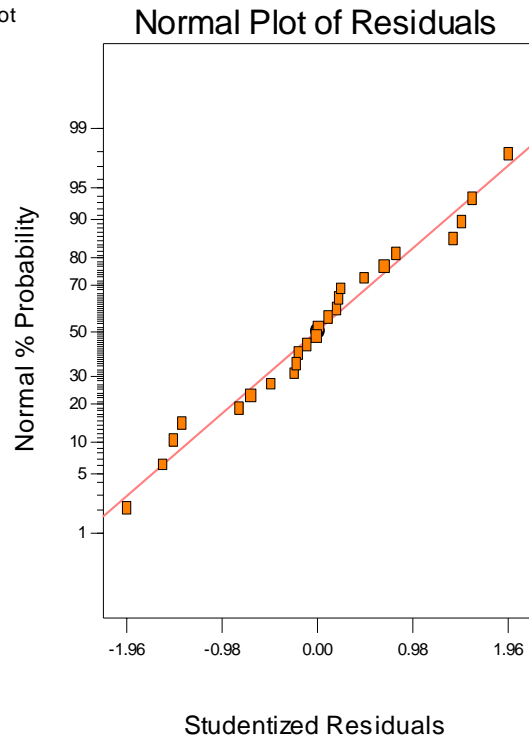


Figura 5.31: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de B

En el estudio de las celdas de combustible es importante saber como un cambio en alguno de los factores estudiados (orden de inundación, tiempo de inundación y los flujos de hidrógeno) afecta directamente el voltage en la celda. Es por tal razón que el efecto de las interacciones entre ambos factores es presentada y discutida a continuación.

Al ser la interacción de AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) la única de orden significativo (ver tabla 8), se procedió a discutir la misma a los diferentes tiempos de inundación de membrana (ver figuras 5.32-5.35).

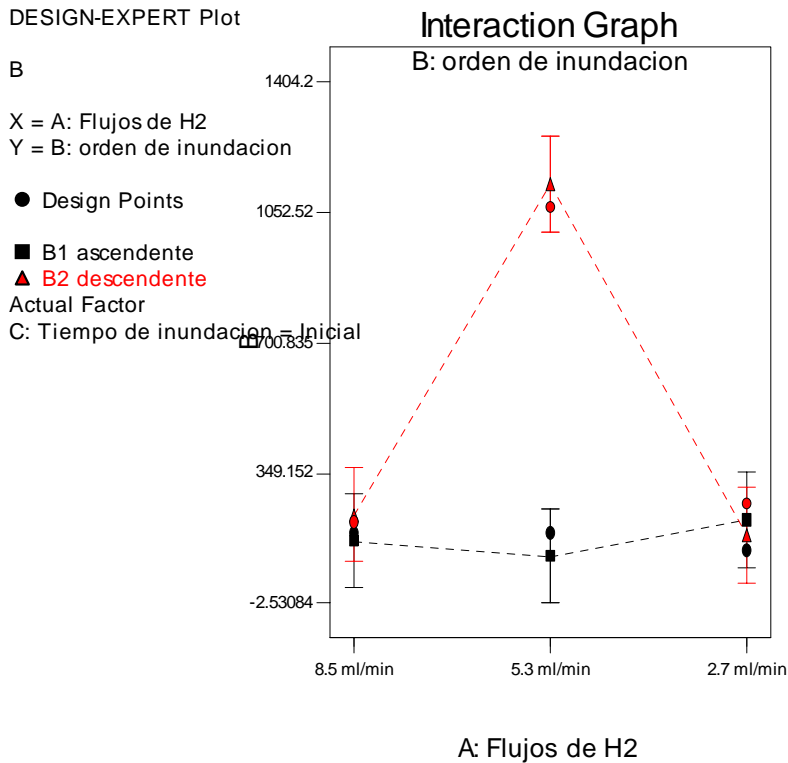


Figura 5.32: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de B

En las figuras 5.32-5.35 se observa un patrón de comportamiento igual al de la sección 5.d.3, donde el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores similares a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negro) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente sigue siendo mayor pero esta vez por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó en todas las figuras (ver figuras 5.32-5.35) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente lo que causó que ambas gráficas se solaparan y se observase un patrón de interacción.

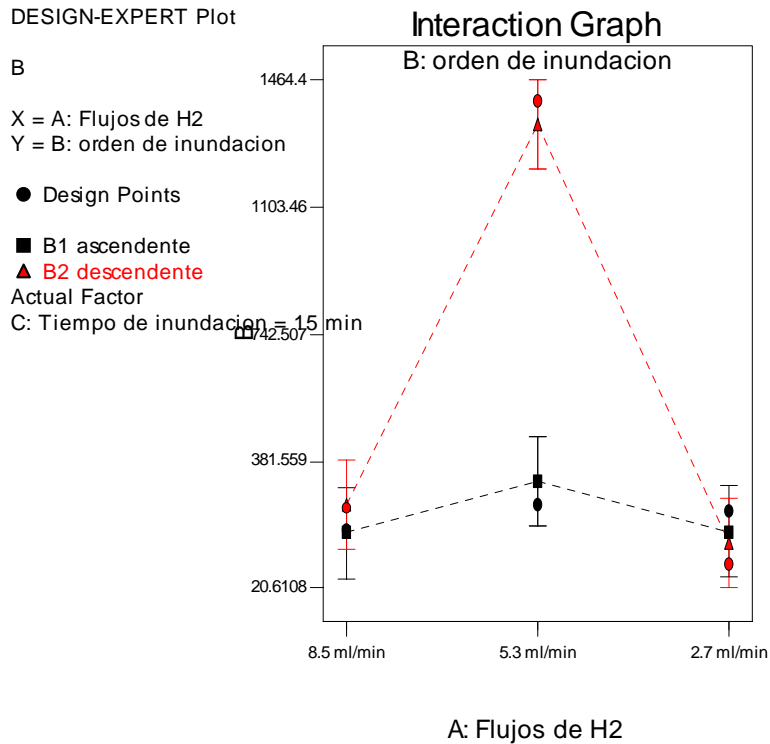


Figura 5.33: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de B

Entre los resultados que se encontraron de la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación (ver figuras 5.32-5.35) para el valor B de la ecuación polinomial (2) se puede enfatizar que el orden de inundación ascendente exhibe un comportamiento independiente del tiempo de inundación estudiado. Es decir que no importa cuanto tiempo se deje inundar la membrana el comportamiento de la gráfica de orden de inundación ascendente siempre es el mismo. Por otra parte, las gráficas de orden de inundación descendente no exhiben un patrón de comportamiento fijo, por lo que podemos concluir que el tiempo que se inunde la membrana afecta la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación.

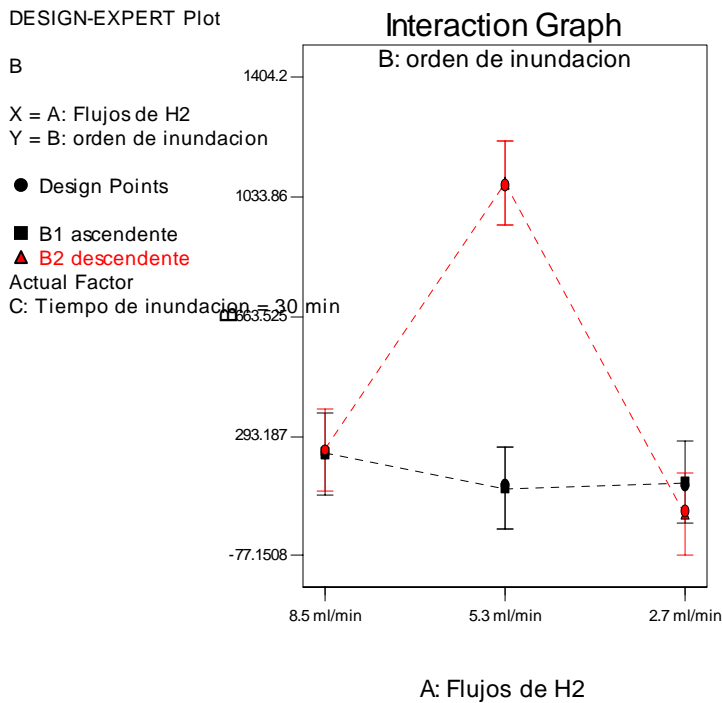


Figura 5.34: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de B

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo se realizaron sus gráficas (ver apéndice XI y XII) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos. Las gráficas de los apendices XI y XII, demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que existen muchos factores que interaccionan entre sí, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

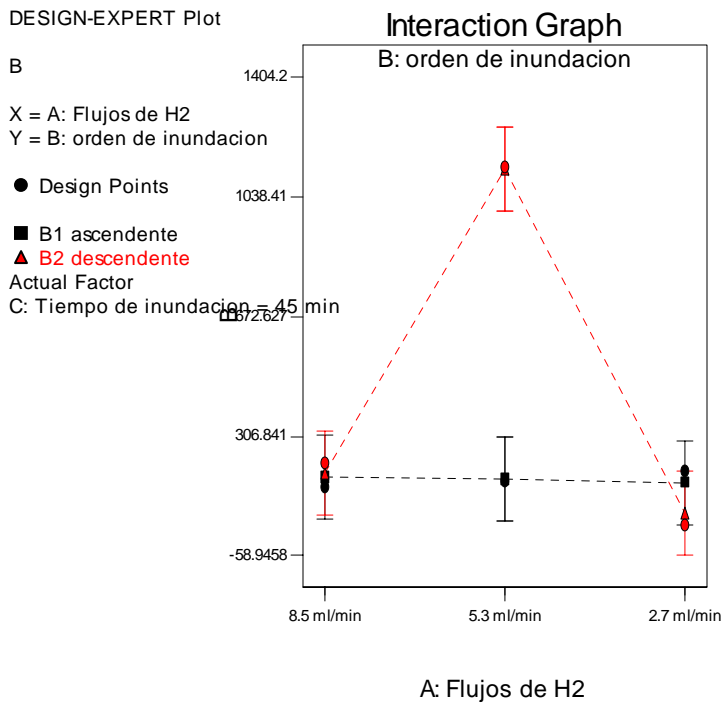


Figura 5.35: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de B

5.d.5. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de C

Los valores de C calculados a través de la ecuación polinomial se tabularón (ver tabla 9) y analizaron usando el programa estadístico Stat- Ease *Design Expert 6.0*.

Tabla 9: Resultado de los valores C calculados para la ecuación (2)

Flujos de H_2	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	161.89	196.62	230.77	160.17	196.72	227.74	237.42	218.19
5.3 ml/min	184.63	246.48	139.26	166.52	1241.7	1669	1253.6	1362.9
2.7 ml/min	-179.43	158.72	95.793	164.55	249.66	102.9	77.125	53.937

Para analizar los datos de la tabla 9 se le realizó un análisis de varianza (ver tabla 10) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 10: Análisis de varianza para valores de C [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	5.050E+006	17	2.970E+005	48.67	< 0.0001 <i>significante</i>
A	2.046E+006	2	1.023E+006	167.67	< 0.0001
B	9.804E+005	1	9.804E+005	160.65	< 0.0001
C	26461.73	3	8820.58	1.45	0.3200
AB	1.905E+006	2	9.525E+005	156.08	< 0.0001
AC	80518.55	6	13419.76	2.20	0.1801
BC	10952.68	3	3650.89	0.60	0.6392
Residual	36617.02	6	6102.84		
Cor Total	5.086E+006	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 10) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor o igual a 0.0001 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se cotejó que el modelo estadístico aplicado fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal versus los residuales (ver figura 5.36). La gráfica de probabilidad normal versus los residuales demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.36) lo cual asegura que el modelo aplicado es adecuado.

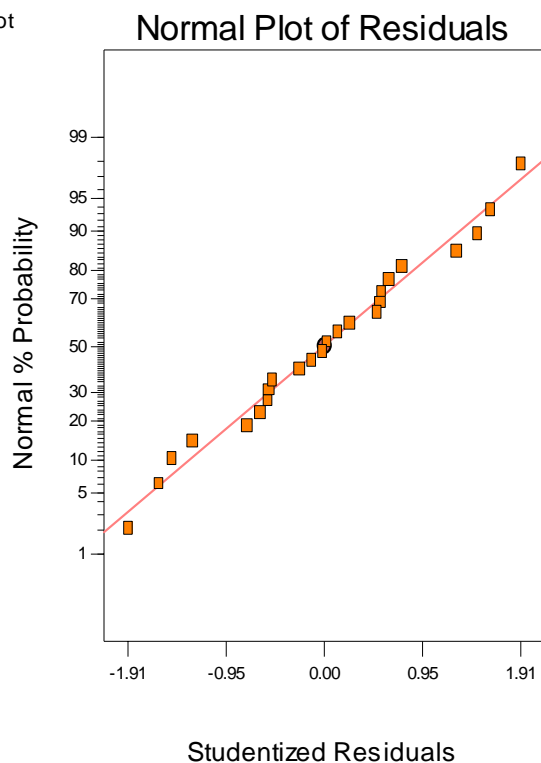


Figura 5.36: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de C

Al igual que los resultados de la secciones 5.d.3 y 5.d.4, las figuras 5.37-5.40 exhiben un patrón de comportamiento donde el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores similares a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negro) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente sigue siendo mayor pero esta vez por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó en todas las figuras (ver figuras 5.32-5.35) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente lo que causo que ambas gráficas se solaparan y se observase un patrón de interacción.

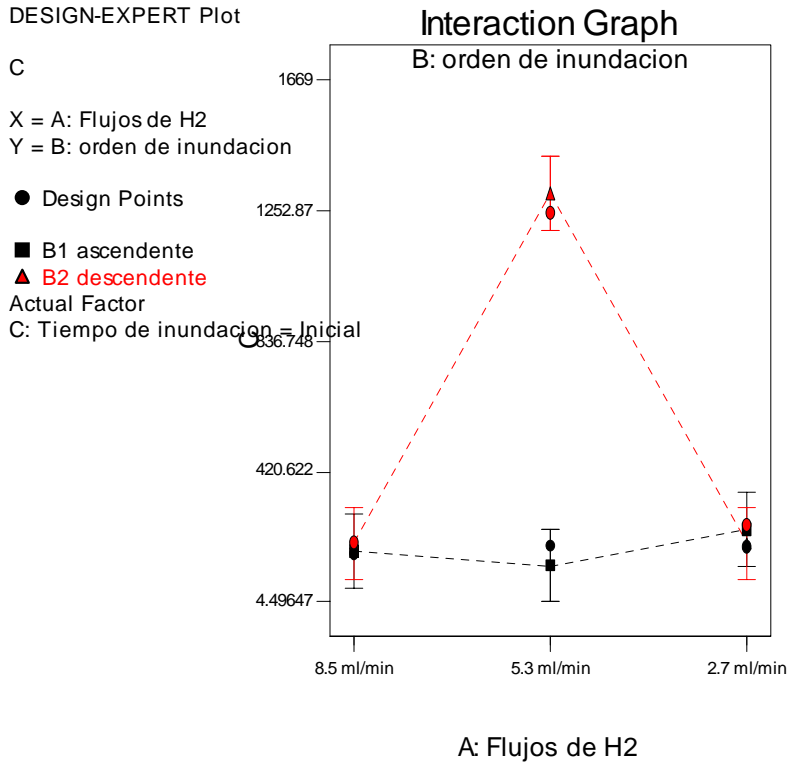


Figura 5.37: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de C

Entre los resultados que se encontraron de la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación (ver figuras 5.37-5.40) para el valor C de la ecuación polinomial (2) se puede enfatizar que el orden de inundación ascendente exhibe un comportamiento independiente del tiempo de inundación estudiado. Es decir que no importa cuanto tiempo se deje inundar la membrana el comportamiento de la gráfica de orden de inundación ascendente siempre es el mismo. Por otra parte, las gráficas de orden de inundación descendente no exhiben un patrón de comportamiento fijo, por lo que podemos concluir que el tiempo que se inunde la membrana afecta la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación.

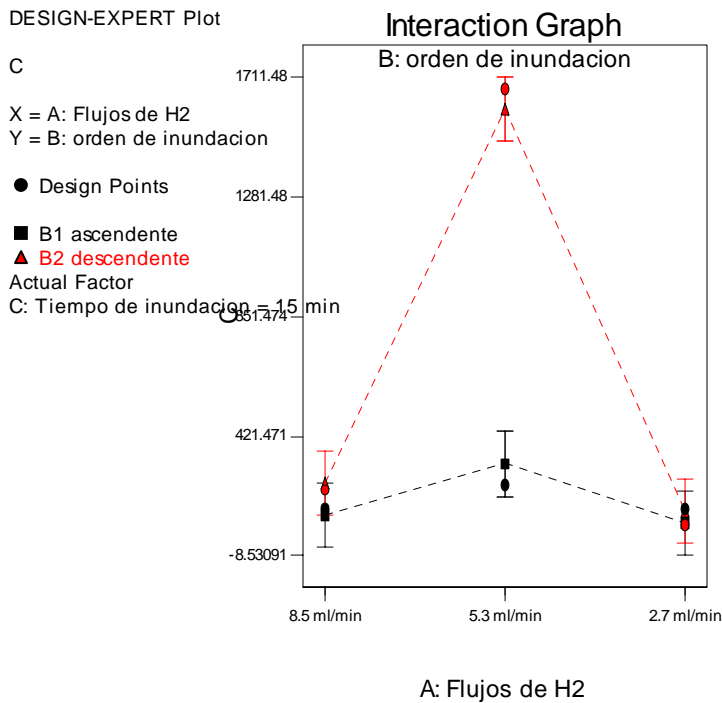


Figura 5.38: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de C

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo para el termino C de la ecuación polinomial, se realizaron sus gráficas (ver apéndice XIII y XIV) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos. Las gráficas de los apéndice XIII y XIV demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que existen muchos factores que interaccionan entre si, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

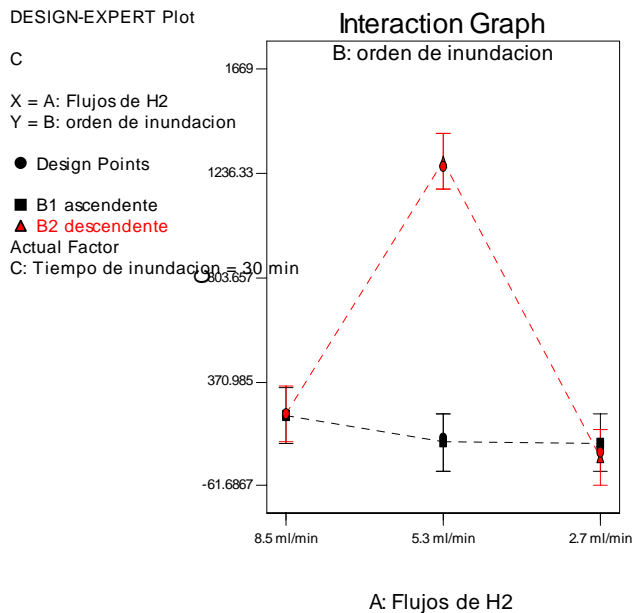


Figura 5.39: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de C

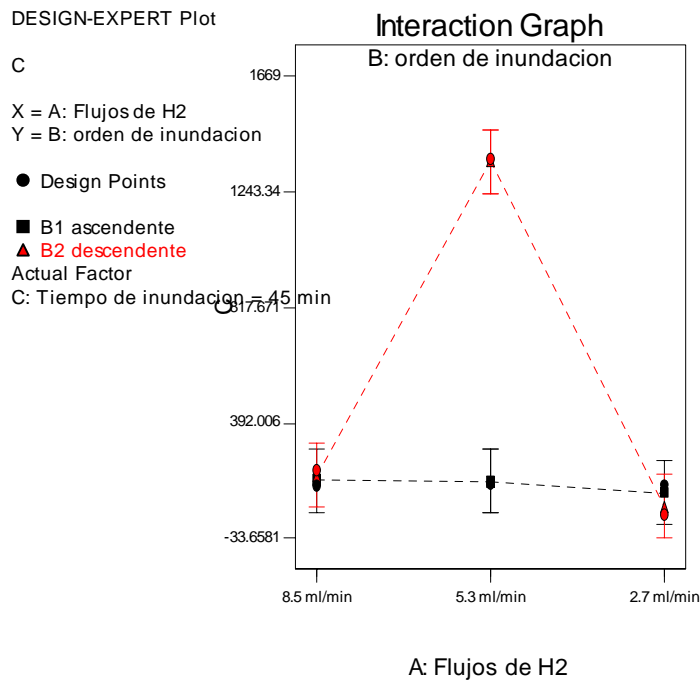


Figura 5.40: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de C

5.d.6. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de D

Los valores de C calculados a través de la ecuación polinomial se tabularon (ver tabla 9) y analizaron usando el programa estadístico Stat- Ease *Design Expert 6.0*.

Tabla 11: Resultado de los valores D calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	-59.212	-77.369	-99.323	-75.959	-77.319	-90.386	-99.512	-94.08
5.3 ml/min	-79.197	-104.98	-58.55	-71.855	-715.82	-996.01	-743.7	-826.18
2.7 ml/min	110.89	-28.994	-14.572	-52.515	-101.93	-51.401	-40.834	-31.928

Para analizar los datos de la tabla 11 se le realizó un análisis de varianza (ver tabla 12) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 12: Análisis de varianza para valores de D [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	1.928E+006	17	1.134E+005	61.05	< 0.0001 significativa
A	7.794E+005	2	3.897E+005	209.79	< 0.0001
B	3.886E+005	1	3.886E+005	209.18	< 0.0001
C	6626.29	3	2208.76	1.19	0.3903
AB	7.125E+005	2	3.563E+005	191.78	< 0.0001
AC	32501.52	6	5416.92	2.92	0.1092
BC	8248.43	3	2749.48	1.48	0.3118
Residual	11145.72	6	1857.62		
Cor Total	1.939E+006	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 12) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor o igual a 0.0001 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos

de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se cotejó que el modelo estadístico aplicado fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal versus los residuales (ver figura 5.41). La gráfica de probabilidad normal versus los residuales demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.41) lo cual asegura que el modelo es adecuado.

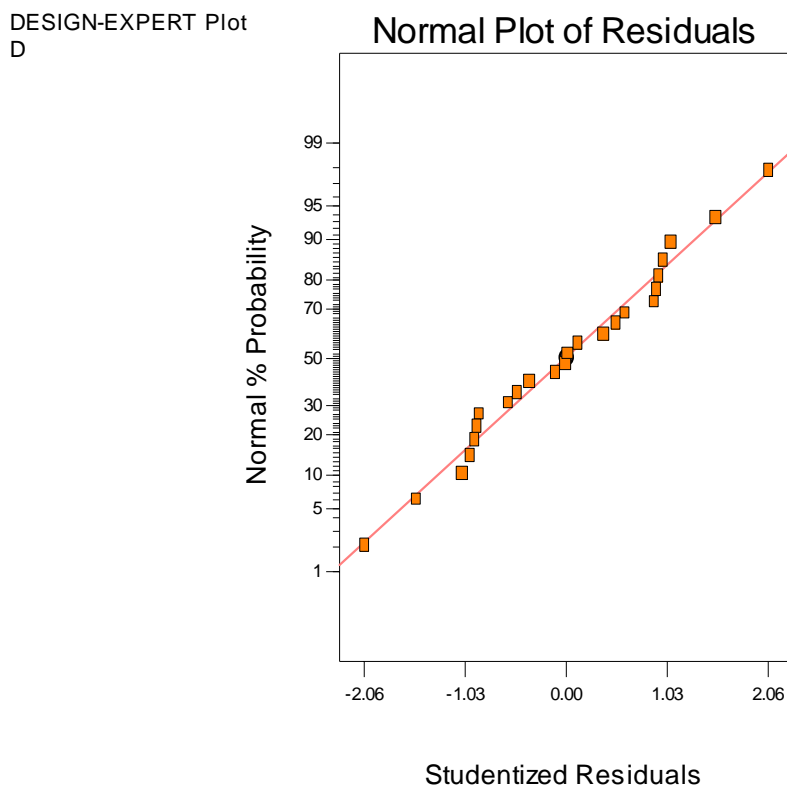


Figura 5.41: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de D

En el estudio de las celdas de combustible es importante saber como un cambio en alguno de los factores estudiados (orden de inundación, tiempo de inundación y los flujos de hidrógeno) afecta directamente el voltage en la celda. Es por tal razón que el efecto de las interacciones entre ambos factores es presentada y discutida a continuación.

Al ser la interacción de AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) la única de orden significativo (ver tabla 12), se procedió a discutir la misma a los diferentes tiempos de inundación (ver figuras 5.42-5.45).

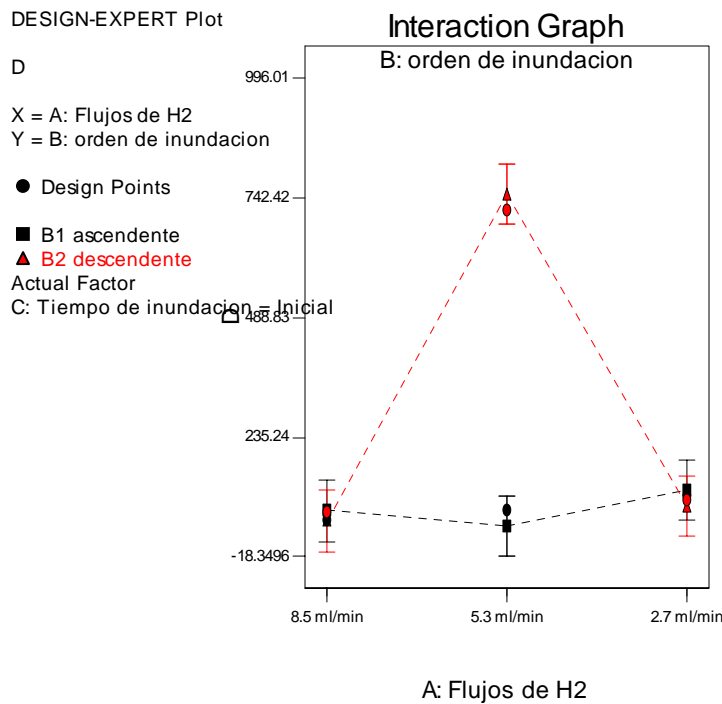


Figura 5.42: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de D

Contrario a las figuras antes estudiadas para la ecuación (2) en las secciones 5.d.3, 5.d.4 y 5.d.5 la figura 5.42 exhibe un comportamiento donde el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores menores a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negro) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente es mayor por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó (ver figura 5.42) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente. Por tal razón podemos ver que ocurren interacciones tanto

entre los flujos de 8.5-5.3ml/min y 5.3-2.7ml/min causando que ambas gráficas se solaparan en dos ocasiones.

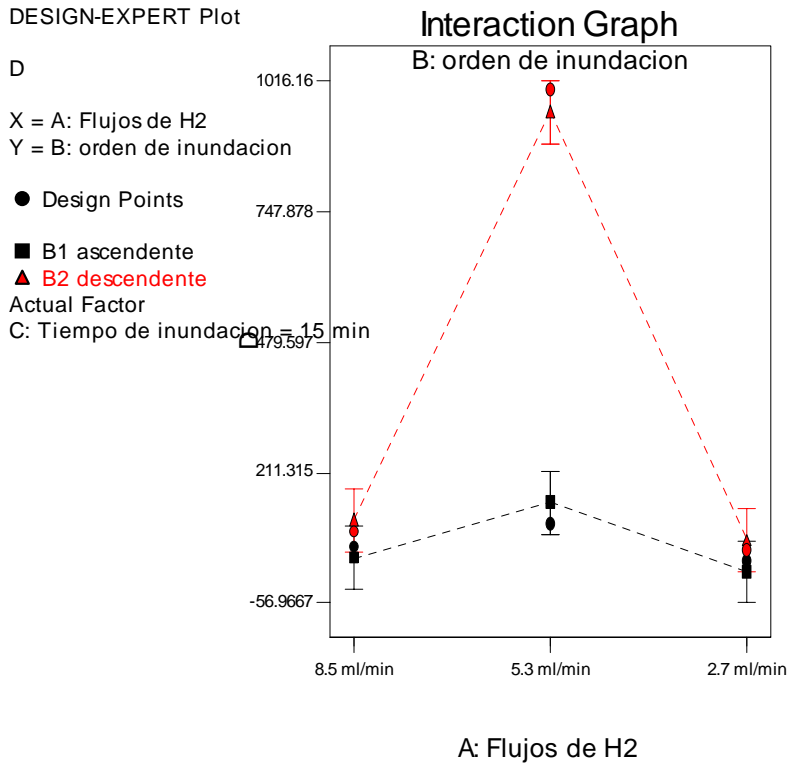


Figura 5.43: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de D

En la figura 5.43 se puede observar que para los flujos de 8.5 y 5.3ml/min la gráfica de orden de inundación descendente refleja el mismo comportamiento de las figuras discutidas en las secciones 5.d.4 y 5.d.5. Por otro lado, el flujo de 2.7 ml/min no sigue el patrón de comportamiento antes observado en las figuras discutidas en las secciones anteriores. En la figura 5.43 no ocurre ninguna interacción ya que la gráfica de orden de inundación descendente es mayor que la gráfica de orden de inundación ascendente para todos los flujos estudiados.

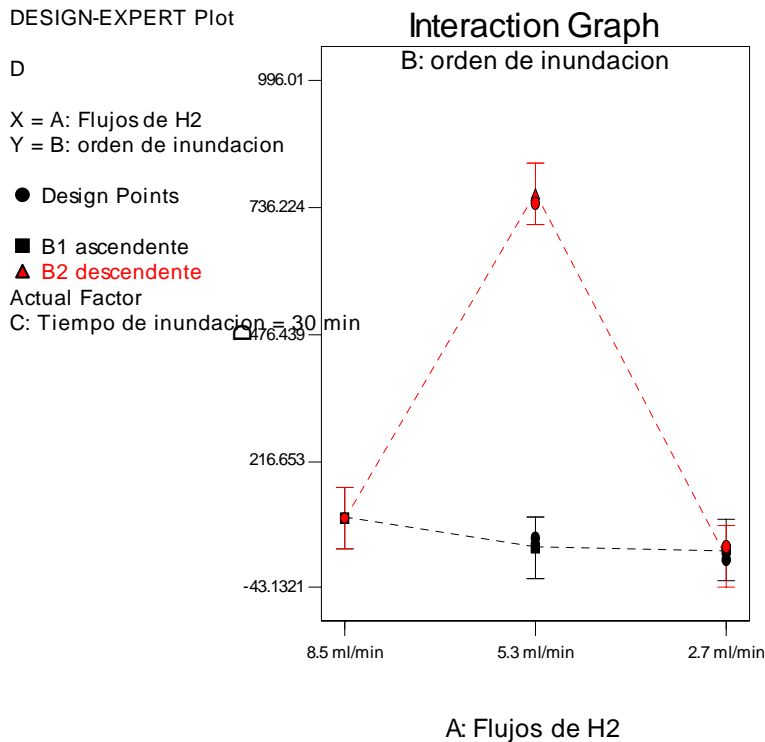


Figura 5.44: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de D

Las figuras 5.44 y 5.45 exhiben un patrón de comportamiento donde el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores similares a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negra) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente sigue siendo mayor pero esta vez por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente lo que causó que ambas gráficas se solaparan y se observase un patrón de interacción.

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese

significativo *sí* se realizaron sus gráficas (ver apéndice XV y XVI) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos.

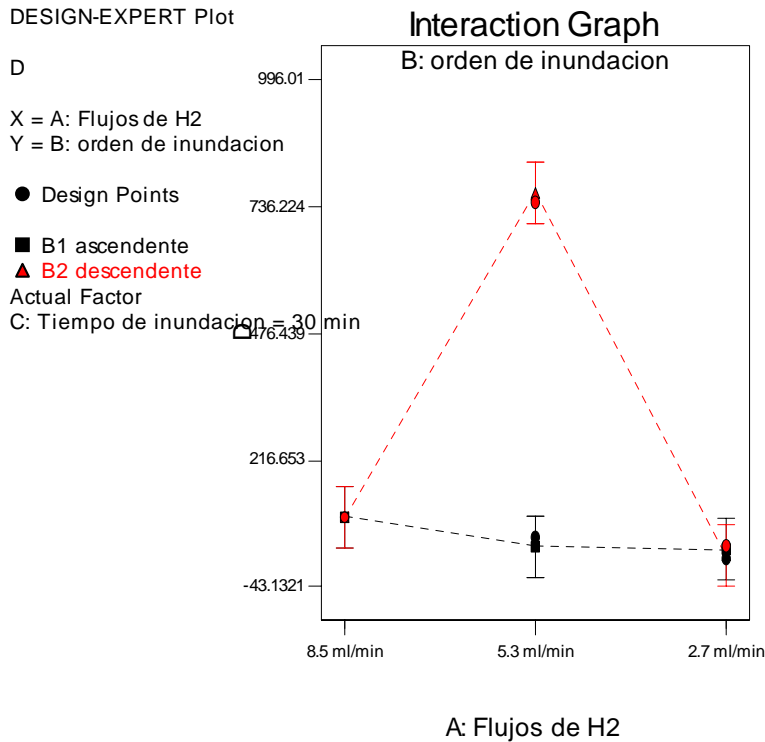


Figura 5.45: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de D

Las gráficas de los apéndice XV y XVI demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que existen muchos factores que interaccionan entre si, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

5.d.7. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de E

Los resultados de los valores de E utilizando la ecuación polinomial son presentados en la tabla 13.

Tabla 13: Resultado de los valores E calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	8.0176	11.846	17.679	14.964	11.685	13.787	16.797	16.598
5.3 ml/min	13.475	18.168	8.8811	12.077	212.71	310.57	225.51	260.75
2.7 ml/min	-31.707	-6.0027	-6.3636	3.4674	16.074	9.937	8.0527	6.6613

Para analizar los datos de la tabla 13 se le realizó un análisis de varianza (ver tabla 14) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 14: Análisis de varianza para valores de E [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	1.970E+005	17	11589.45	48.47	< 0.0001 <i>significante</i>
A	77502.43	2	38751.22	162.06	< 0.0001
B	38424.96	1	38424.96	160.70	< 0.0001
C	685.10	3	228.37	0.96	0.4719
AB	76060.33	2	38030.16	159.05	< 0.0001
AC	3126.33	6	521.06	2.18	0.1829
BC	1221.50	3	407.17	1.70	0.2649
Residual	1434.69	6	239.11		
Cor Total	1.985E+005	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 14) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor o igual a 0.0001 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se cotejó que el modelo estadístico aplicado fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal versus los residuales (ver figura 5.46). La misma demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.46) lo cual asegura que el modelo aplicado es adecuado.

DESIGN-EXPERT Plot
E

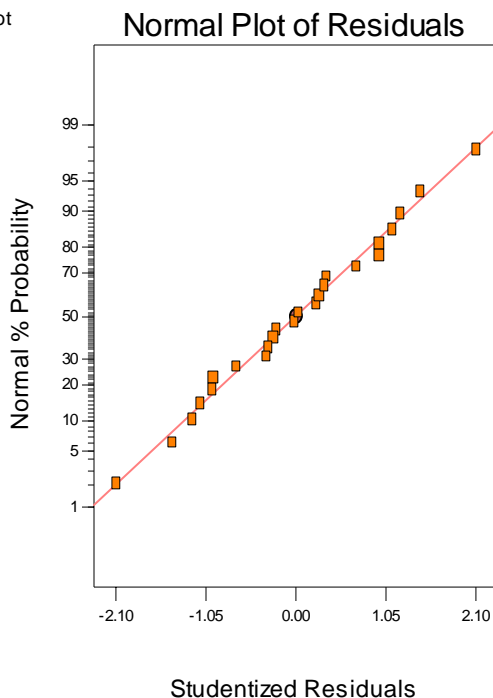


Figura 5.46: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de E

Al analizar las figuras de las interacciones entre el orden de inundación y los flujos de hidrógeno (ver figuras 5.47-5.50) se observa que las figuras 5.47 y 5.48 exhiben comportamiento similar. En el mismo (ver figuras 5.47 y 5.48) el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores menores a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negra) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente es mayor por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó (ver figuras 5.47 y 5.48) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente. Por tal razón podemos ver que ocurren interacciones tanto entre los flujos de 8.5-5.3ml/min y 5.3-2.7ml/min causando que ambas gráficas se solaparan en dos ocasiones.

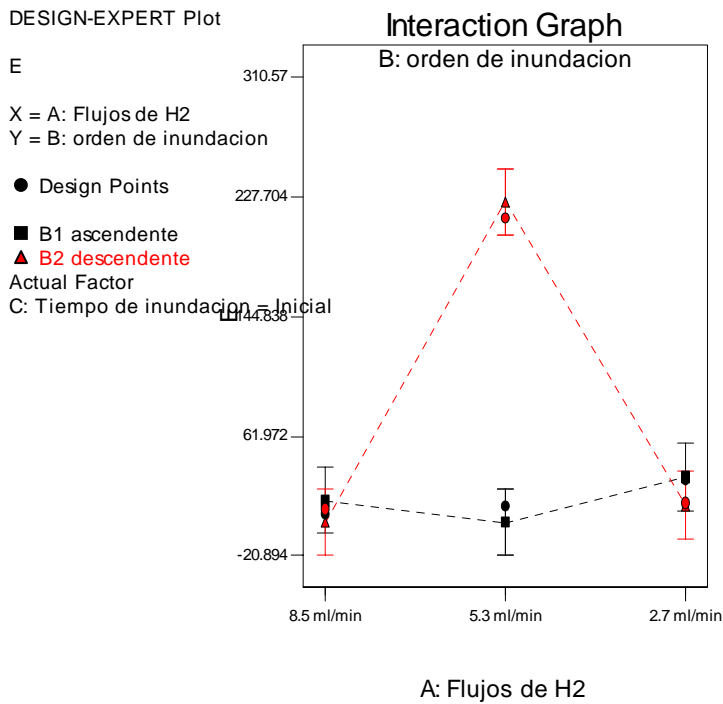


Figura 5.47: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de E

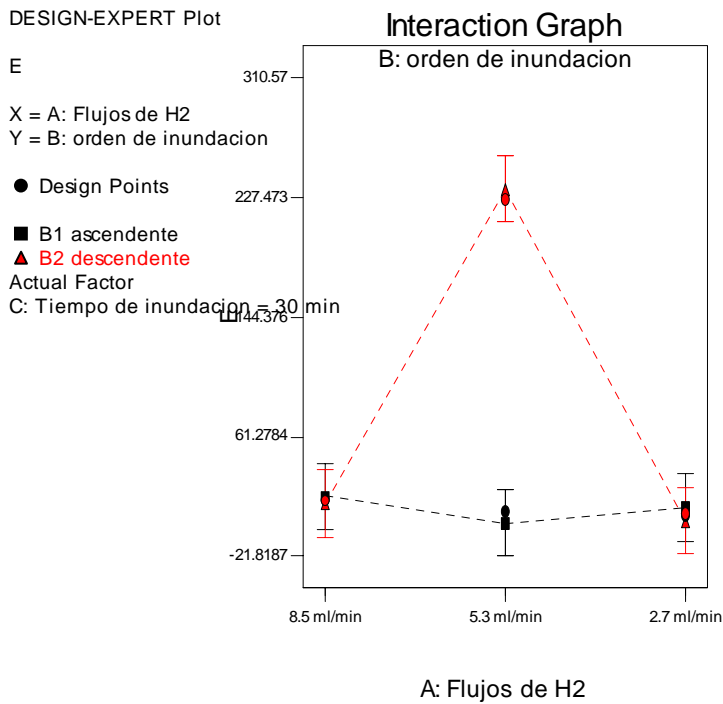


Figura 5.48: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de E

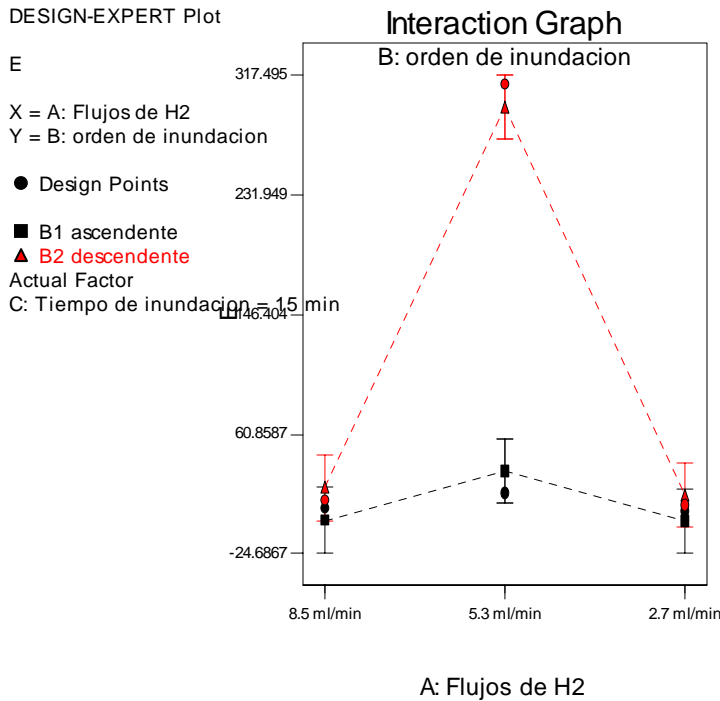


Figura 5.49: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de E

En las figuras 5.49 y 5.50 no ocurre ninguna interacción ya que la gráfica de orden de inundación descendente es mayor que la gráfica de orden de inundación ascendente para todos los flujos estudiados. Este tipo de comportamiento puede ser un área de investigación para trabajos futuros.

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo se realizaron sus gráficas (ver apéndice XVII y XVIII) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos. Las gráficas de los apéndice XVII y XVIII demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que existen muchos factores que interaccionan entre si, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

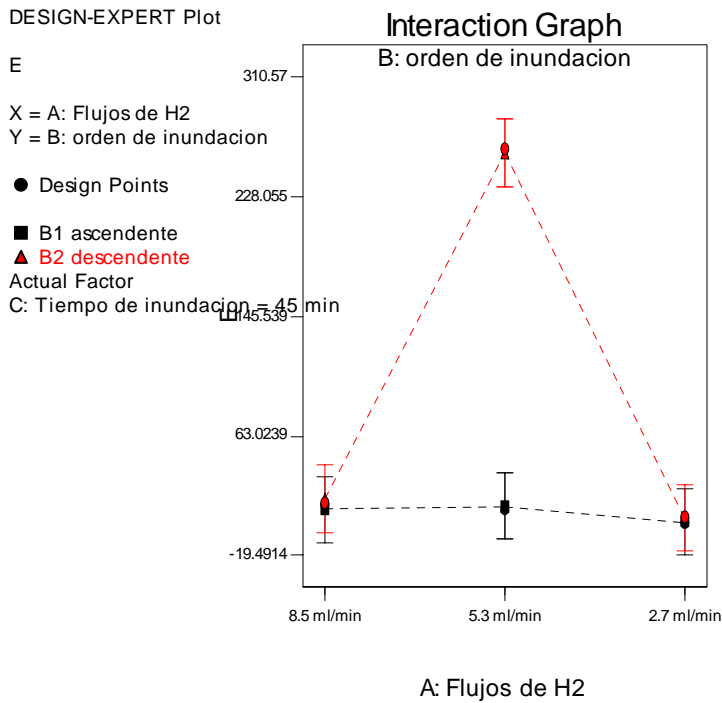


Figura 5.50: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de E

5.d.8. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de F

Los resultados de los valores de F utilizando la ecuación polinomial son presentados en la tabla 15.

Tabla 15: Resultado de los valores F calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	-0.959	-0.1047	-1.5268	-1.3931	-1.0391	-1.0702	-1.3694	-1.3838
5.3 ml/min	-1.0917	-1.4446	-0.6257	-0.9362	-31.45	-48.368	-33.846	-41.01
2.7 ml/min	2.4613	0.9956	0.8591	0.0701	-1.1991	-0.8881	-0.7374	-0.6506

Para analizar los datos de la tabla 15 se le realizó un análisis de varianza (ver tabla 16) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 16: Análisis de varianza para valores de F [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	4836.27	17	284.49	32.98	0.0002 <i>significante</i>
A	1875.00	2	937.50	108.68	< 0.0001
B	933.62	1	933.62	108.23	< 0.0001
C	25.94	3	8.65	1.00	0.4539
AB	1900.61	2	950.31	110.16	< 0.0001
AC	69.63	6	11.60	1.35	0.3640
BC	31.47	3	10.49	1.22	0.3820
Residual	51.76	6	8.63		
Cor Total	4888.03	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 16) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.0002 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se cotejo que el modelo estadístico aplicado fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal versus los residuales (ver figura 5.51). La cual demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.51) asegurando que el modelo aplicado es adecuado.

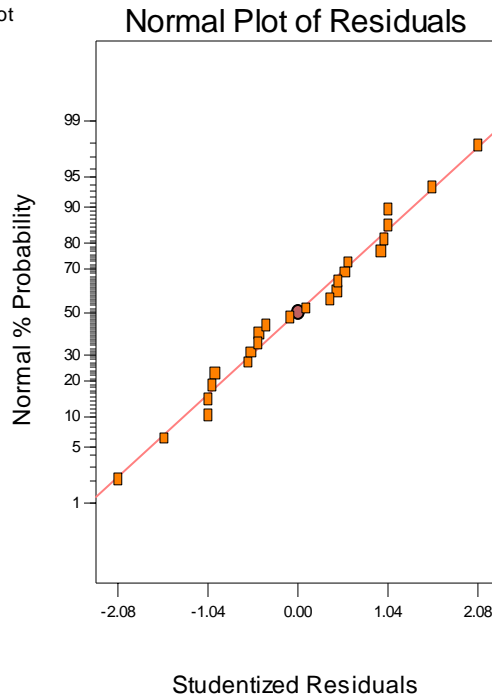


Figura 5.51: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de F

Al analizar las figuras de las interacciones entre el orden de inundación y los flujos de hidrógeno (ver figuras 5.52-5.55) se observa que las figuras 5.52 y 5.53 exhiben comportamiento similar. En el mismo (ver figuras 5.52 y 5.53) el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores menores a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negra) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente es mayor por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó (ver figuras 5.52 y 5.53) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente. Por tal razón podemos ver que ocurren interacciones tanto entre los flujos de 8.5-5.3ml/min y 5.3-2.7ml/min causando que ambas gráficas se solapen en dos ocasiones.

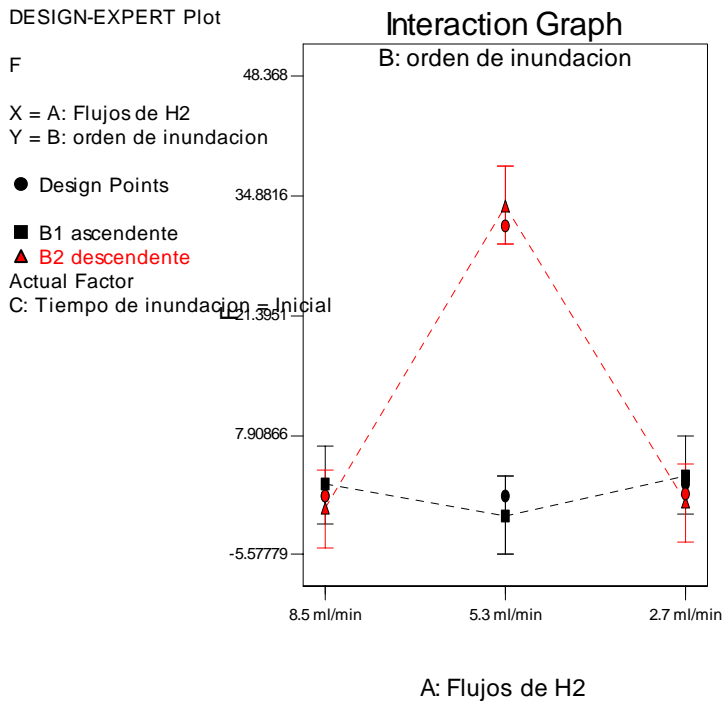


Figura 5.52: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de F

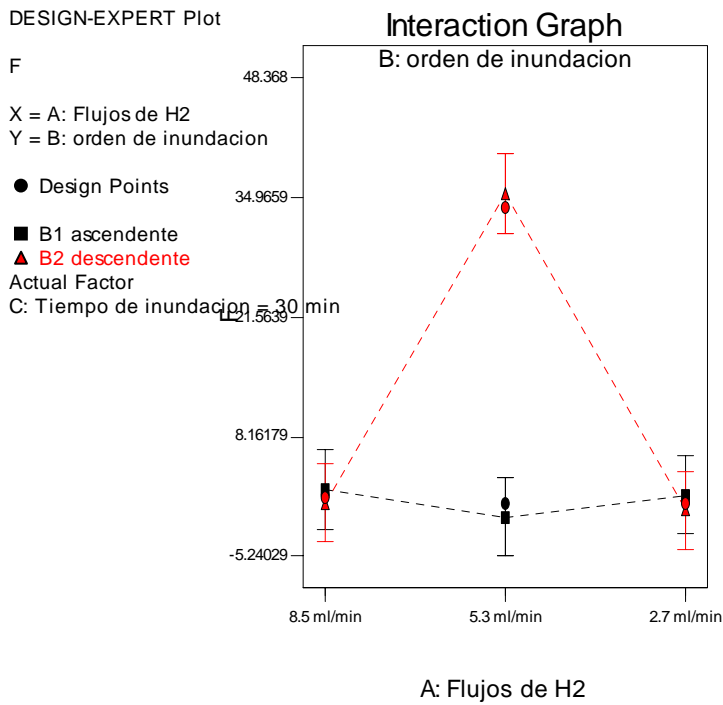


Figura 5.53: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de F

Al igual que en la sección 5.d.7, las gráficas de interacciones para los tiempos de inundaciones de 15 y 45 minutos (ver figuras 5.54 y 5.55) reflejaron valores mayores para orden de inundación descendente a todos los flujos estudiados. Estos resultados (ver figuras 5.54 y 5.55) no presentan ningun tipo de interacción entre las gráficas estudiadas.

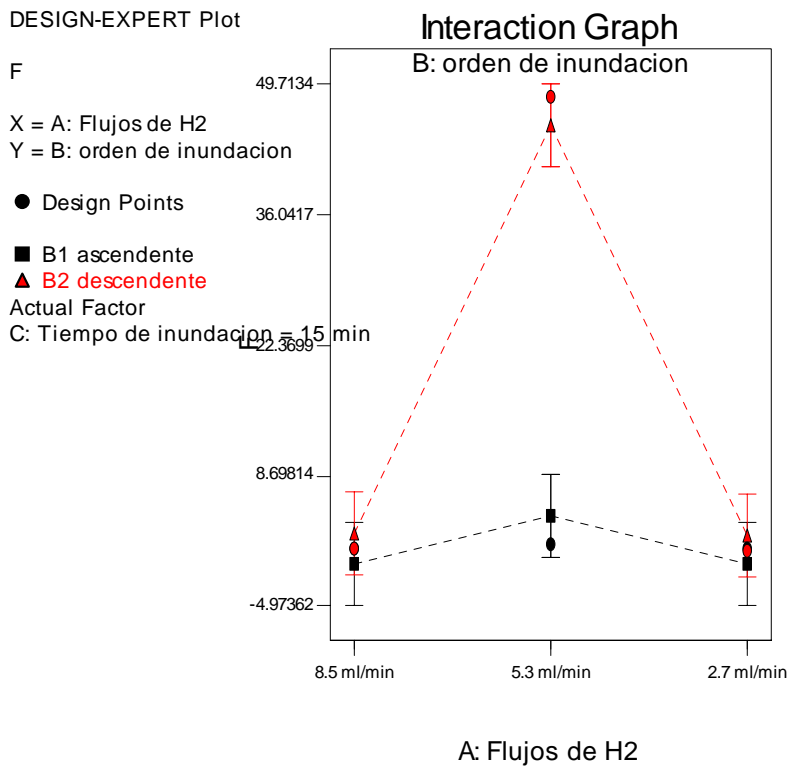


Figura 5.54: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de F

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo se realizaron sus gráficas (ver apéndice XIX y XX) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos. Las gráficas de los apendices XIX y XX demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que

existen muchos factores que interaccionan entre si, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

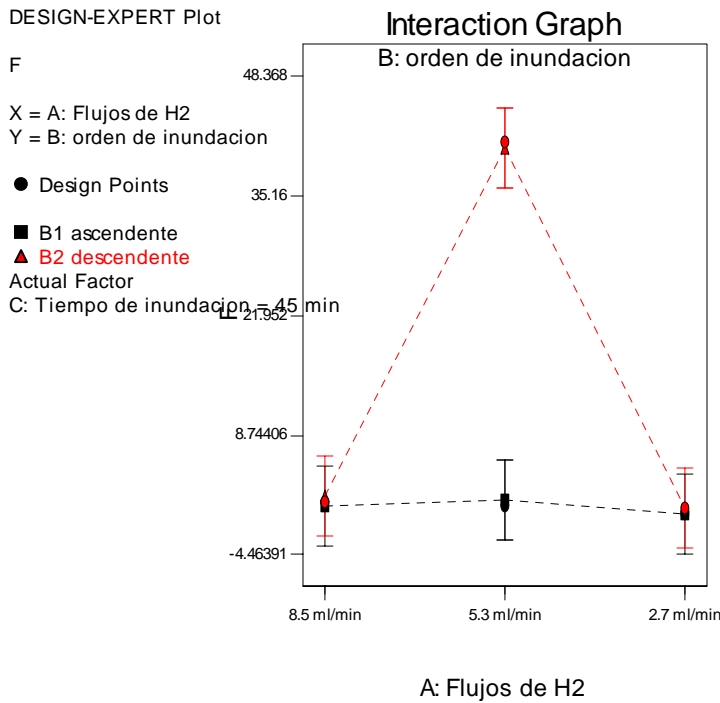


Figura 5.55: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de F

5.d.9. Ecuaciones y análisis de varianza para gráficas de potencial de circuito abierto para el valor de G

Los resultados de los valores de G utilizando la ecuación polinomial son presentados en la tabla 17.

Tabla 17: Resultado de los valores G calculados para la ecuación (2)

Flujos de H ₂	Orden de inundación							
	Ascendente				Descendente			
	Tiempo de inundación				Tiempo de inundación			
	Inicial	15 min	30 min	45 min	Inicial	15 min	30 min	45 min
8.5 ml/min	0.6079	0.6593	0.6797	0.7019	0.6381	0.6754	0.6816	0.6736
5.3 ml/min	0.6608	0.6889	0.68	0.6907	2.4467	3.612	2.6357	3.1667
2.7 ml/min	0.5857	0.5926	0.6186	0.6477	0.6863	0.7156	0.7112	0.7137

Para analizar los datos de la tabla 17 se le realizó un análisis de varianza (ver tabla 18) donde A es el factor de flujos de hidrógeno, B es el factor del orden de inundación y C es el factor de tiempo de inundación.

Tabla 18: Análisis de varianza para valores de G [Suma de cuadrados parciales]

Fuente	Suma de Cuadrados	DF	Cuadrado de la media	Valor F	Prob > F
Modelo	18.28	17	1.08	24.99	0.0004 <i>significante</i>
A	7.23	2	3.61	83.97	< 0.0001
B	3.83	1	3.83	89.10	< 0.0001
C	0.16	3	0.054	1.27	0.3675
AB	6.63	2	3.31	77.04	< 0.0001
AC	0.28	6	0.047	1.09	0.4606
BC	0.15	3	0.049	1.13	0.4096
Residual	0.26	6	0.043		
Cor Total	18.54	23			

Los resultados del análisis de varianza (ver tabla 18) demostraron que los factores con un valor de Prob>F menor de 0.0004 son significativos por lo que el factor A (flujos de H₂), el factor B (orden de inundación) y el factor AB (interacción de los flujos de H₂ y el orden de inundación) son significativos. Se procedió a cotejar que el modelo estadístico aplicado fuese adecuado a través de una gráfica de probabilidad normal (ver figura 5.56). La gráfica de probabilidad normal versus los residuales demostró una distribución normal y satisfactoria (ver figura 5.56) lo cual asegura que el modelo aplicado es adecuado.

DESIGN-EXPERT Plot
G

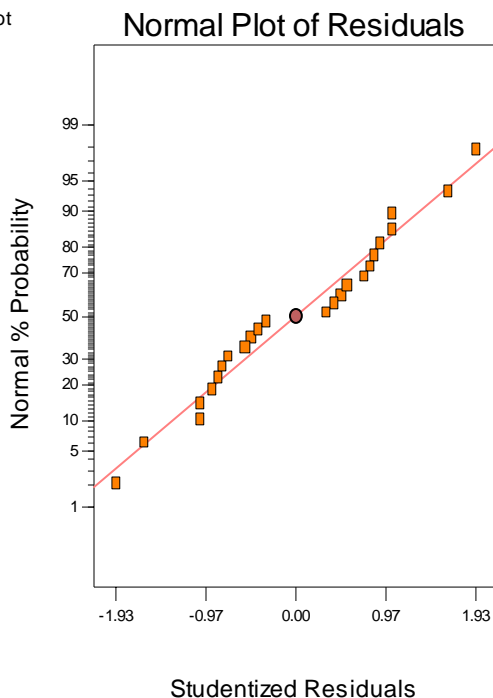


Figura 5.56: Gráfica de probabilidad normal versus los residuales para los valores de G

Al analizar las figuras de las interacciones entre el orden de inundación y los flujos de hidrógeno (ver figuras 5.57-5.60) se observa que las figuras 5.57 y 5.58 exhiben comportamiento similar. En el mismo (ver figuras 5.57 y 5.58) el orden de inundación descendente (gráfica color rojo) refleja valores menores a los valores de orden de inundación ascendente (gráfica color negra) para el flujo de 8.5 ml/min. En el flujo de 5.3 ml/min el valor de orden de inundación descendente es mayor por una amplia diferencia. A flujos de 2.7 ml/min se observó (ver figuras 5.57 y 5.58) que el orden de inundación ascendente fue mayor que el descendente. Por tal razón podemos ver que ocurren interacciones tanto entre los flujos de 8.5-5.3ml/min y 5.3-2.7ml/min causando que ambas gráficas se solapen en dos ocasiones.

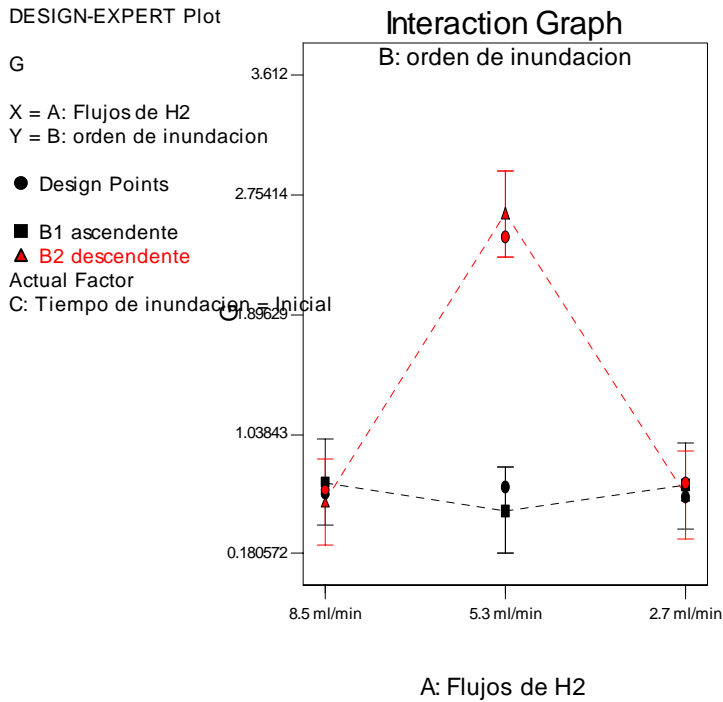


Figura 5.57: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación inicial para los valores de G

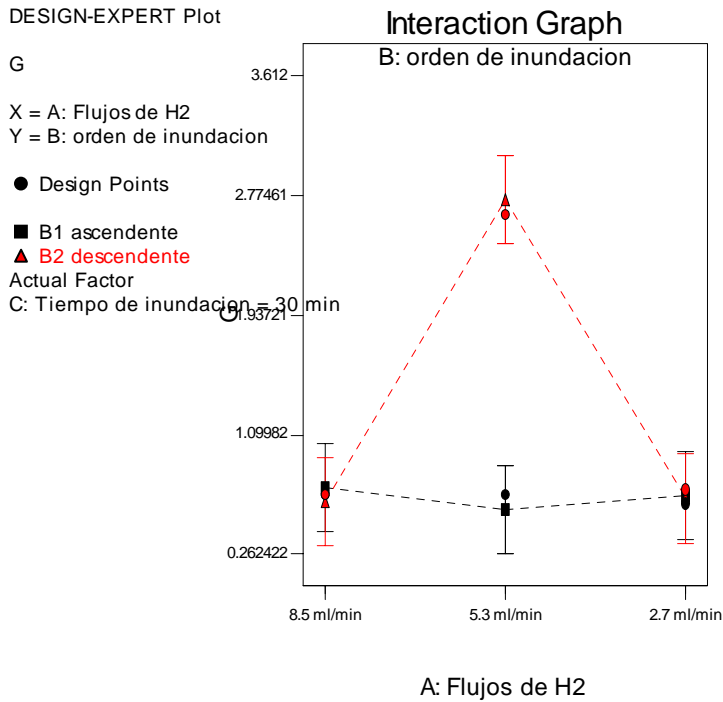


Figura 5.58: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 30 minutos para los valores de G

Al igual que en las secciones 5.d.7 y 5.d.8, las gráficas de interacciones para los tiempos de inundaciones de 15 y 45 minutos (ver figuras 5.59 y 5.60) reflejaron valores mayores para orden de inundación descendente a todos los flujos estudiados. Estos resultados (ver figuras 5.59 y 5.60) no presentan ningun tipo de interacción entre las gráficas estudiadas.

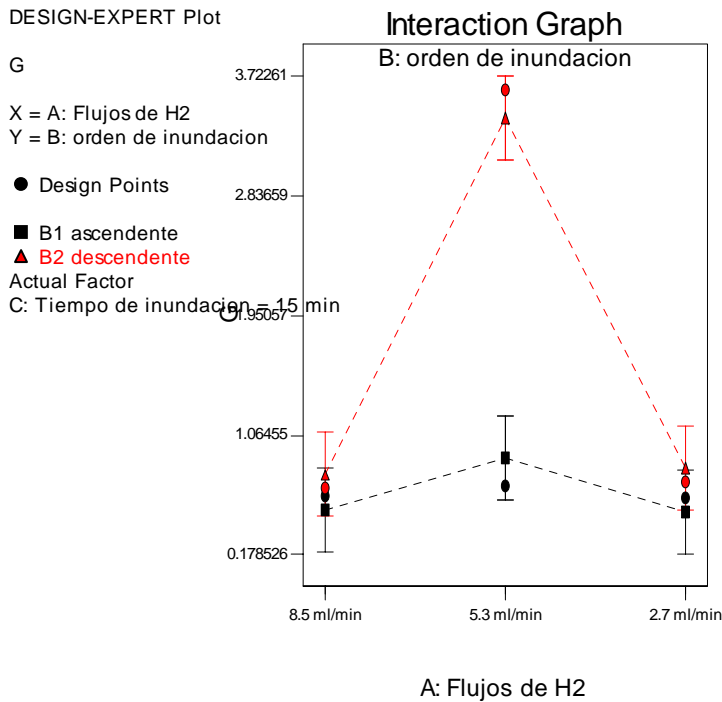


Figura 5.59: Gráfica de interacciones de los flujos de H_2 versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 15 minutos para los valores de G

Aunque el análisis de varianza no demostró que los efectos de flujos versus tiempo de inundación y orden de inundación versus tiempo de inundación; fuese significativo se realizaron sus gráficas (ver apéndice XXI y XXII) para demostrar que también existen interacciones fuertes entre los mismos. Las gráficas de los apendices XXI y XXII demuestran la complejidad del estudio de una celda de combustible ya que existen muchos factores que interaccionan entre si, aunque dicha interacción no sea significativa estadísticamente.

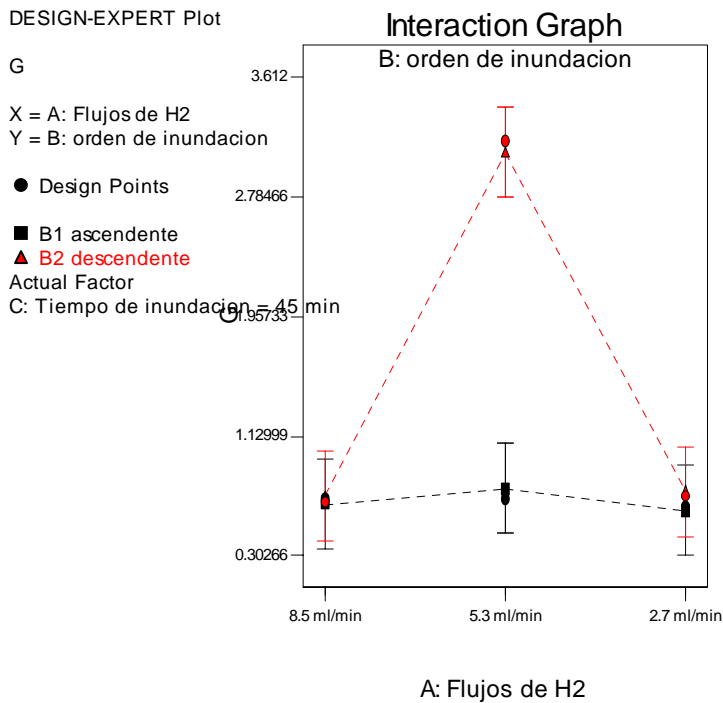


Figura 5.60: Gráfica de interacciones de los flujos de H₂ versus el orden de inundación a tiempo de inundación de 45 minutos para los valores de G

5e. Análisis de circuito

Una vez se analizaron las gráficas de interrupción de corriente, se procedió a buscar un programa de simulación que pudiese brindar una gráfica igual o similar a las obtenidas a través de la técnica de interrupción de corriente. Utilizando el programa Micro Sim Realease 8 se propusieron diferentes formas de circuito y utilizando el análisis transiente que brinda el programa, se obtuvo gráficas de osciloscopio. Una vez entendido el uso del programa se pasó a buscar los componentes eléctricos que pudiesen simular eléctricamente la región del cátodo estudiada.

5.e.1. Simulación del circuito propuesto

En esta sección se discute el circuito propuesto y el significado de cada uno de sus componentes. Al observar la figura 5.61 podemos ver el circuito propuesto que simula el comportamiento de la celda de combustible al utilizar la técnica de interrupción de corriente.

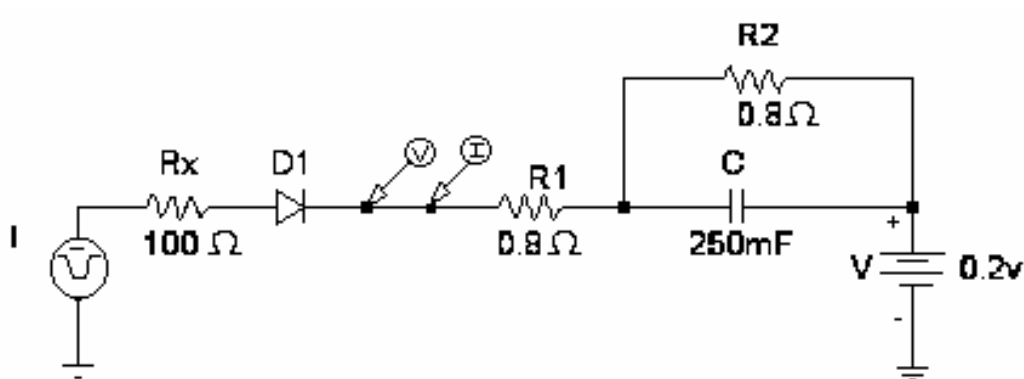


Figura 5.61: Circuito eléctrico que modela el comportamiento del cátodo bajo condiciones de interrupción de corriente

En la figura 5.61 moviéndonos de izquierda a derecha el primer componente encontrado es tierra ya que todo sistema eléctrico debe estar conectado a tierra. Luego se puede observar que se encuentra una corriente variable la cual permite simular los cambios en corrientes que brinda el sistema de interrupción de corriente. Las condiciones de contorno para esta corriente variable son: corriente inicial de 0.5A y corriente final de 0A. Esta condición esta dada ya que experimentalmente se midió la corriente al conectar el equipo de interrupción de corriente para flujo de hidrógeno de 8.3ml/min y la misma fluctuaba entre 0 y 0.5 A. Se fijó un tiempo de retardo de 100ns lo cual es un tiempo de reacción para el sistema instantáneo y un periodo de 4s.

Después de pasar la corriente variable encontramos la primera resistencia R_x de 100Ω . La misma se conecta al circuito para poder simular el comportamiento del sistema de pasar de circuito cerrado a circuito abierto. Con esta alta resistencia se permite al sistema disminuir la corriente y cargar el sistema para poder llegar de $0.2V$ a $1V$ en un periodo de $2s$ (ver la gráfica verde en la figura 5.62).

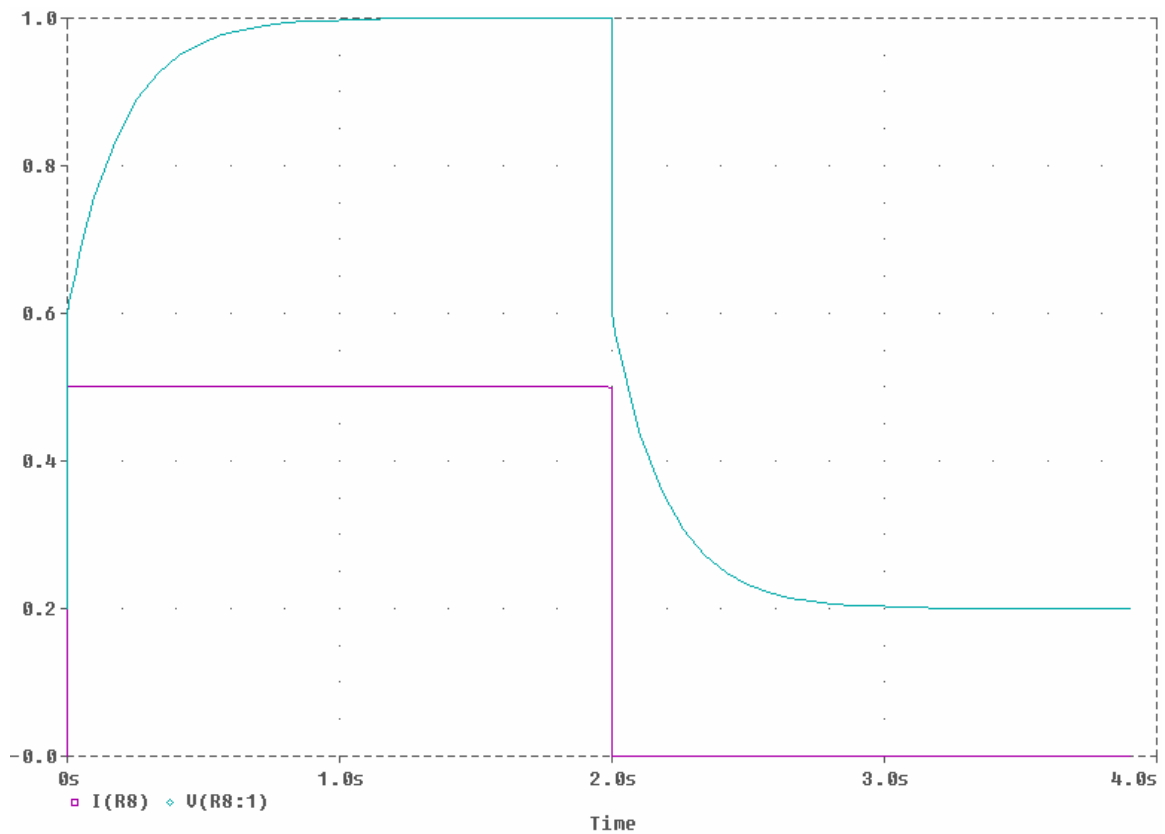


Figura 5.62: Gráfica obtenida del circuito eléctrico propuesto

En la figura 5.62 se observan dos gráficas, la de color magenta muestra la señal de corriente variable fijada al sistema y la verde muestra la respuesta de voltaje al sistema propuesto. Si no se conecta esta resistencia al sistema el voltaje queda conectado directamente a tierra y no se puede observar ningún comportamiento de cambios en voltaje en el sistema.

El próximo componente del sistema es D1 el cual es un diodo y se conecta para evitar que la corriente regrese a R_x .

Aunque todos los experimentos presentados anteriormente se efectuaron analizando la región del cátodo, para poder simular este circuito es necesario señalar que el electrolito en la celda de combustible no permite que los iones de hidrógeno regresen a la zona del ánodo. Eléctricamente hay que colocar un diodo al sistema para garantizar que el voltaje fluya en la dirección deseada y no regrese la cual es la función del electrolito. Luego se observa la posición de los medidores de voltaje y corriente los cuales son los puntos en que se tomaron las gráficas que se observan en la figura 5.62.

La resistencia R1 es el primer componente que se atribuye a las regiones antes estudiadas. R1 permite que el sistema tenga una caída en voltaje lineal de 1V a 0.6V el cual es un comportamiento atribuido a efectos cinéticos. El valor de la resistencia fue calculado por la Ley de Ohm. Al tener una corriente de 0.5A y una diferencia en voltaje de 0.4V. Se procede a dividir y se encuentra que el efecto óhmico es causado por una resistencia de 0.8Ω . Al observar la figura 5.61 podemos notar que se tiene un capacitor de 250mF en paralelo con una resistencia de 0.8Ω , la cual es colocada al sistema para simular los efectos de transición a un estado de equilibrio causados por la región 3. La resistencia R2 se calculó de la misma forma que R1 y da un valor de 0.8Ω . Para calcular el valor del capacitor se parte de la ecuación general de comportamiento exponencial decreciente (6) donde:

$$V \equiv Ae^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)} \quad (6)$$

V = comportamiento de voltaje

A= amplitud (0.6V, bajada de la ecuación exponencial)

t= tiempo (s)

τ = constante de tiempo (s)

La constante de tiempo esta dada por la multiplicación de la resistencia por el capacitor. En electrónica se utiliza como unidad estándar que el tiempo que tarda un sistema eléctrico en llegar a 0 en un tiempo dado por 5τ . En las gráficas tanto de potencial circuito abierto como de circuito cerrado (ver secciones 5.b.1 y 5.b.2), el osciloscopio registra los cambios de voltaje y tiempo hasta los 0.8s.

Por lo tanto:

$$5\tau = 0.8 \text{ s}$$

$$C = \tau / R = 250\text{mF}$$

Es por tal razón que el capacitor conectado al circuito es de 250mF. El último componente conectado al sistema es una fuente de voltaje de 0.2V la cual permite al sistema no llevar el mismo a 0V sino a 0.2V como se observa en las figuras de la sección 5.b.2. El circuito equivalente establecido sirve para reafirmar que los efectos atribuidos a cada región son correctos ya que se pudieron simular con los sistemas eléctricos que caracterizan dichas regiones.

La región 2 para la gráfica de circuito cerrado (ver figura 5.62 no puede ser simulada utilizando sistemas convencionales de simulación de circuito ya que en la misma ocurren dos procesos electroquímicos simultáneos (factores cinéticos y de transferencia de masa). Estos factores convierten al sistema en uno de carácter no lineal y al ser este método de simulación de circuitos uno de componentes lineales no puede simular esta región (no existe un componente eléctrico que pueda simular este efecto).

Por tal razón el efecto cinético que ocurre en la región 2 es uno que debe ser estudiado en más detalle para trabajos futuros.

Capítulo 6: Conclusiones

A través de este estudio científico se ha logrado entender a fondo el comportamiento de una celda de combustible de intercambio protónico no humidificada utilizando la técnica de interrupción de corriente. Esta técnica brinda dos tipos de gráficas, una cuando de un estado de relajación se lleva el sistema a un estado de equilibrio y viceversa (gráficas de circuito abierto y circuito cerrado respectivamente). Ambas gráficas exhiben tres regiones que describen los cambios electroquímicos que ocurren dentro de la celda de combustible. Las regiones observadas fueron divididas y analizadas individualmente. La primera región es causada por efectos cinéticos debido a la reacción que ocurre en el cátodo. Por otro lado la región 2 es causada por efectos cinéticos ya que la celda de combustible esta formada por electrodos de platino en el cátodo y el ánodo. Los electrodos de platino son catalizadores sensibles en los cuales están ocurriendo constantemente efectos cinéticos. Además, la región 2 es también controlada por efectos de transferencia de masa debido a problemas de difusión dentro de la celda de combustible. La región 3 es atribuida a que el sistema esta alcanzando un estado de equilibrio. Por lo que se concluye, que la técnica de interrupción de corriente permite caracterizar los procesos electroquímicos que ocurren en la región del cátodo.

La información de la celda de combustible fue modelada y comprobada utilizando un programa de simulación de circuito (Micro Sim Release 8) lo cual demostró que al utilizar un arreglo de capacitor y resistencias se obtiene la gráfica de circuito abierto y cerrado que brinda la técnica de interrupción de corriente. El circuito obtenido es una descripción eléctrica de las regiones encontradas (excepto de la región 2 para la gráfica de circuito cerrado) por lo que se concluye que el circuito propuesto describe el proceso

electroquímico dentro de la celda de combustible para circuito abierto. Por otro lado podemos concluir que para circuito cerrado ocurren otros cambios electroquímicos dentro de la región 2 que convierten el sistema en uno no lineal, por lo que no se puede simular simplemente con un programa de simulación a menos que se propusieran circuitos independientes para cada una de las regiones estudiadas. Este circuito propuesto sirve de base para investigaciones futuras en las cuales se puede profundizar en el análisis de circuitos independientes para cada una de las regiones de las gráficas de potencial de circuito abierto y cerrado.

El análisis de la celda de combustible para diferentes flujos de hidrógeno (8.5, 5.3 y 2.7 ml/min) fue otra área de interés en esta tesis. Los resultados para flujos de hidrógeno de 8.5ml/min demostraron que la presencia de agua en la celda de combustible afecta la cantidad de voltaje que toma en llegar de un estado de relajación a estado de equilibrio o viceversa. Por otro lado, se demostró que el orden de tiempo en que sea inundada la membrana también afecta el voltaje que toma en llegar la celda de un estado de relajación a uno de equilibrio o viceversa. En los flujos de 5.3 y 2.7 ml/min se observó el mismo comportamiento pero con una diferencia en voltaje más estrecha. A través de estos resultados se concluye que no se puede observar una diferencia amplia en voltaje para los flujos 5.3 y 2.7 ml/min debido a que estos flujos son muy pequeños y al ser estos experimentos realizados con gases no humidificados no se puede observar una diferencia amplia en voltaje a diferentes ordenes de inundación de membrana.

El orden de tiempo de inundación de membrana (ascendente o descendente) fue otro criterio de importancia en esta investigación. El inundar la membrana por diferentes periodos de tiempo (15, 30 y 45 minutos) y compararlo con los datos iniciales permitió

ver cómo afecta la presencia de agua en la reacción electroquímica dentro de la celda de combustible. Los experimentos de inundación de membrana ascendente demostraron que a medida que se inunda la membrana el sistema alcanza un equilibrio de voltaje más rápido. Este comportamiento se debe a que al estar trabajando con gases secos la membrana no opera a sus condiciones óptimas [41, 42, 43], pero al fomentar la formación de agua en la celda, los iones de hidrógeno se transportan más fácilmente a través del electrolito, alcanzando un equilibrio de voltaje más rápido. Por tal razón se concluye que inundar la membrana ascendentemente permite conseguir un estado de acondicionamiento en la misma. El estado de acondicionamiento permite a su vez que los iones puedan transportarse fácilmente a través de la membrana y alcanzar un estado de equilibrio o de relajación más rápido.

Otra área de investigación, lo fué el conseguir ecuaciones matemáticas capaces de describir el comportamiento de circuito cerrado y abierto. Entre los resultados obtenidos se concluye que el comportamiento de las gráficas de potencial de circuito cerrado se describe por una ecuación exponencial con las variables B y τ . Al aplicar un análisis estadístico a los valores de B se concluye que los factores significativos lo son los flujos de hidrógeno, el tiempo de inundación de la membrana y la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación. Al analizar las gráficas de interacciones significativas se observó que no existe un patrón de comportamiento repetitivo entre las mismas por lo que se puede concluir que la forma en que sea inundada la celda afecta sus interacciones. Aunque las interacciones (flujo de hidrógeno y el tiempo de inundación) y (tiempo de inundación y orden de inundación) resultaron ser no significativas podemos concluir que ambas poseen interacciones fuertes entre si mismas. A través del análisis

estadístico de τ se concluye que los factores del flujo de hidrógeno y la interacción de los flujos de hidrógeno y orden de inundación son significativos. También se puede concluir que los flujos de hidrógeno de 8.5 y 5.7 ml/min exhiben un comportamiento independiente al tiempo que se permita inundar la membrana.

Al analizar las gráficas de potencial de circuito abierto se puede concluir que no existe una ecuación matemática capaz de describir el comportamiento del circuito abierto en su totalidad por lo que su análisis debe ser realizado por regiones. La región 1 es descrita por una ecuación lineal de primer orden por lo que no se profundizó en su estudio. Las regiones 2 y 3 se simularon a través de una ecuación polinomial de sexto orden. Al aplicar un análisis estadístico a todas las variables de la ecuación polinomial se encontró que los factores significativos son el orden de inundación, los flujos de hidrógeno y la interacción de ambos.

Para los parámetros A, B y C de la ecuación polinomial se concluye que sus gráficas de interacciones significativas exhiben un patrón de comportamiento repetitivo. Otro de los resultados obtenidos de las gráficas de interacciones es que el orden de inundación ascendente exhibe un comportamiento independiente del tiempo de inundación estudiado. Por otra parte, las gráficas de orden de inundación descendente no presentan un comportamiento repetitivo por lo que se concluye que el tiempo que se inunde la membrana afecta la interacción de los flujos de hidrógeno y el orden de inundación. Los parámetros E, F y G exhibieron el mismo tipo de comportamiento para cada una de las gráficas estudiadas. El parámetro D exhibe un comportamiento de transición dentro de la celda.

El estudio del circuito equivalente permitió concluir que no existe un circuito equivalente que pueda describir el comportamiento de circuito abierto y cerrado en su totalidad por lo que para trabajos futuros se pueden buscar circuitos equivalentes capaces de describir el comportamiento de circuito cerrado y abierto por regiones.

Capítulo 7: Recomendaciones

Debido a la complejidad del estudio de una celda de combustible de intercambio protónico existen muchas áreas de interés a investigar para trabajos futuros. Una de estas áreas lo es el desarrollo de ecuaciones matemáticas que describan el comportamiento de cada una de las regiones (región 1, 2 y 3) estudiadas tanto para potencial de circuito abierto como cerrado. Una vez obtenida las ecuaciones, debe ser aplicado un análisis estadístico a cada una de las variables, para detectar cualquier patrón de comportamiento repetitivo. El análisis de las interacciones (orden de inundación, tiempo de inundación y flujos de hidrógeno) es otra área que debe ser profundizada para trabajos futuros ya que existe mucha información que puede obtenerse de las mismas.

Repetir los mismos estos experimentos utilizando una fuente de corriente controlada (llamada galvanostato) que permita tener un control directo sobre la corriente del sistema es otra zona de interés para trabajos futuros. Repetir los mismos experimentos para poder analizar el efecto de interrumpir la corriente en el ánodo y en la membrana es otra área de interés para investigaciones futuras. Estos experimentos nos pueden revelar información sobre el comportamiento de las pérdidas de voltaje en el ánodo. Además el realizar otros estudios de la región del cátodo con una fuente de flujos más grande permitiría reafirmar los resultados obtenidos y tener un área de investigación más extensa. También debe explorarse el realizar la misma serie de experimentos con gases humidificados y analizar como se desvían de las regiones estudiadas.

La complejidad de los cambios electroquímicos que ocurren en la zona de experimentos realizados es muy amplia por lo que es de gran importancia el poder

realizar experimentos futuros utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia en conjunto con la técnica de interrupción de corriente, ya que las mismas se complementan y brindan resultados más exactos.

Capítulo 8: Bibliografía

1. St-Pierre, J., Wilkinson, D., *AICHE Journal* (2001), **47**, 1482
2. Wensheng, H., Jung, S., Nguyen T. V., *AICHE Journal* (2000), **46**, 2053
3. Bard, A., Faulkner, L., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (2001). Segunda edición, páginas 79-81
4. Kordesch, K.V., Simader, G.R., (1995) *Environmental impact of the fuel cell technology*. Chemical reviews. **95(1)**, páginas **191-207**.
5. Blomen, L.J., Mugerva, M.N., *Fuel Cell Systems* (1993). Plenum Press, New York, U.S.A.
6. Singh, R., *Chemical Engineering Process (1999)*. Will developing countries spur fuel cell surge, páginas 59-66.
7. Thampman, T., Malhotra, S., Zhang, J., Datta, R., *Catalysis Today* (2001), **67, 1**
8. Alkire, R. C., *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (1990) **Volume 5**, páginas 54-62
9. Grgur, B. N., Markovic, N. M., Ross, P.N., *Electrochem. Soc.*, (1999), **146** 1613
10. Kumar, R., Ahluwalia, R., Doss, E. D., Geyer, H. K., Krumpelt, M., *Conference Paper (1998)*. **Fuel Cell Seminar**. November 1998
11. *Fuel Cells Abstracts*. Noviembre 1998
12. Lee, C. G., Nakano, H., Nishina, T., Uchida, I., Kuroe, S., *J. Electrochem.Soc.* (1998),**145**, 2747
13. Pagenin, V. A., Oliveira, C. L. F., Ticianelli, E. A., Springer, T. E., Gonzalez, E. R., *Electrochimica Acta* (1998), **43**, 3761
14. Freire, J. P., González, E. R., *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2001) **503**, 1-2, 57-68
15. Stumper, J., Campbell, S. A., Wilkson, D. P., Jonson, M. C., Davis, M., *Electrochimica Acta* (1998). **43**, 3773
16. Debe, M.K., Poirier, R.J., Ziegler, R.J.(1997). *Membrane electrode assembling*. Patente U.S. 5,879,828

17. Salinas, C., Simpson, S. F., Weng, D.,(1998). *Membrane and electrode structure for metanol*. Patente U.S. 5,958,616
18. Wilson, M.S., Gottesfeld, S., *J. Electrochem. Soc.* (1992), **138**, 28
19. Antolini, E., Giorgi, L., Pozio, A., *J. Power Sources* (1999), **77**, 136
20. Kim, Y.J., et al.,*Electrochimica Acta* (2004), **49**, 3227
21. Baradie, B., et al., *J. Electroanal. Chem.* (2000), **489**, 101
22. Adjemian, K.T., et al., *J. Power Sources* (2002), **109**, 356
23. Miyake, N., et al., *J. Electroanal. Soc.*(2001), **148 (8)**, A898
24. Miyake, N., et al., *J. Electroanal. Soc* (2001), **148 (8)**, A905
25. Cabrera, C. R., Díaz, D. J., Castro, R. J., Zhang, H., *Metal Cluster Modified Surfaces. Tesis Doctoral*. Universidad de Puerto Rico, Recinto de Río Piedras, San Juan, Puerto Rico.
26. Bilewicz, R., Jarzębińska, A., Rowiński, P., Zawisza, I., *Anal. Chimica Acta.* (1999), **396**, 1
27. Grgur, B. N., Markovic, N. M., Ross, P.N., *Electrochimica Acta* (1998), **43**, 3631
28. Boyer, C., Gamburgsev, S., Velelv, O., Srinivasan, S., Appleby, A. J., *Electrochimica Acta* (1998), **43**, 3703
29. Voss, H. M., Huff, J. R., *Fuel Cell Seminar* (1996), Orlando, Florida, pág. 672
30. Pow R., Reindl, M., Tillmetz, W., *Fuel Cell Seminar* (1996), Orlando, Florida, pág. 276
31. Prater, K. B., *J. Power Sources* (1996) **61**, 105.
32. Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J., Gottesfeld, S., *Electrochimica Acta* (1995), **40**, 297
33. Srinivasan, S., Wakizoe, M., Velelv, O. A., *Electrochim. Acta* (1995), **40**, 335
34. Wang, J.T., Wainright, J. S., Savinell, R. F., *J. Appl. Electrochem.* (1996), **26**, 751
35. Samms, S.R., Wasmos, S., Savinell, R., *J. Electrochem. Soc.* (1996),. **143**, 1225

36. Wasmus, S., Küver, A., *J. Electroanal. Chem.* (1999), **461**, 14
37. Morante, T. Y., Cabrera, C. R., Díaz, D. J., Castro, R. J.(2002), *Scanning probe microscopy study of o electrodeposition process at HOPG surfaces of alloy nanoparticles. Tesis Doctoral*. Universidad de Puerto Rico, Recinto de Río Piedras, San Juan, Puerto Rico.
38. Guo, H.,Kawanowa, H., Souda, R. *Surf. Scis.* (2000), **445**, 394
39. Grgur, B. N, Zhuang, G., Markovic, N. M., Ross Jr., P. N. J., *Phys. Chem. B.* (1997), **101**, 3910
40. Wang, J., Wasmus, S., Savinell, R. F., *J. Electrochem. Soc.* (1995), **142**, 4218
41. Surampudi, S., Narayanan, S, R., Vamos, E., Frank, H. A., Halpert, G., Olah, G. A., Prakash, S, *Fuels Alternatives*. Patente U.S. 5,599,638.
42. Schmidt, V.M., Divisek, J., Oetjen, H. F., *Electrochim. Acta* (1998), **43**, 3811
43. Götz, M., Wendt, H., *Electrochim. Acta* (1998), **43**, 3637
44. Oetjen, H. F., Schmidt, V., Stimming, U., *J. Electrochem. Soc.* (1996), **143**, 3838
45. Ticianelly, E. A., Derovin, C. R., Redondo, A., Srinivasan, S, *J. Electrochem. Soc.* (1988), **135**, 2209
46. Scott, K., Argyropoulus, P., Taama, W.M. , *J. Power Sources* (1999), **79**, 184
47. Küver, A., Vielstich, W., *J. Power Sources*. (1998), **74**, 211
48. Vanderborgh, N.E., Hedstrom, J.C.(1989). *Fuel cell water transport*. Patente U.S. 4,973,530.
49. Choi, K. H., Park, D. J., Rho, Y. W., Lee, T. H. , *J Power Sources* (1998), **74**, 146
50. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., Arimura, T., *Electrochim. Acta* (1998), **43**, 3741
51. Gloaguen, F., Léger, J.M., Lamy, C., *J. Electroanal. Chem.* (1999) **467**, 186
52. Ayala, R., Colucci, J., Briano, J.(2004), *Characterization of non-humidified PEM membrane using impedance spectroscopy technique. Tesis de maestría*, Universidad de Puerto Rico, Recinto de Mayagüez, Puerto Rico.

APÉNDICE I: Gráficas de circuito cerrado para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo creciente

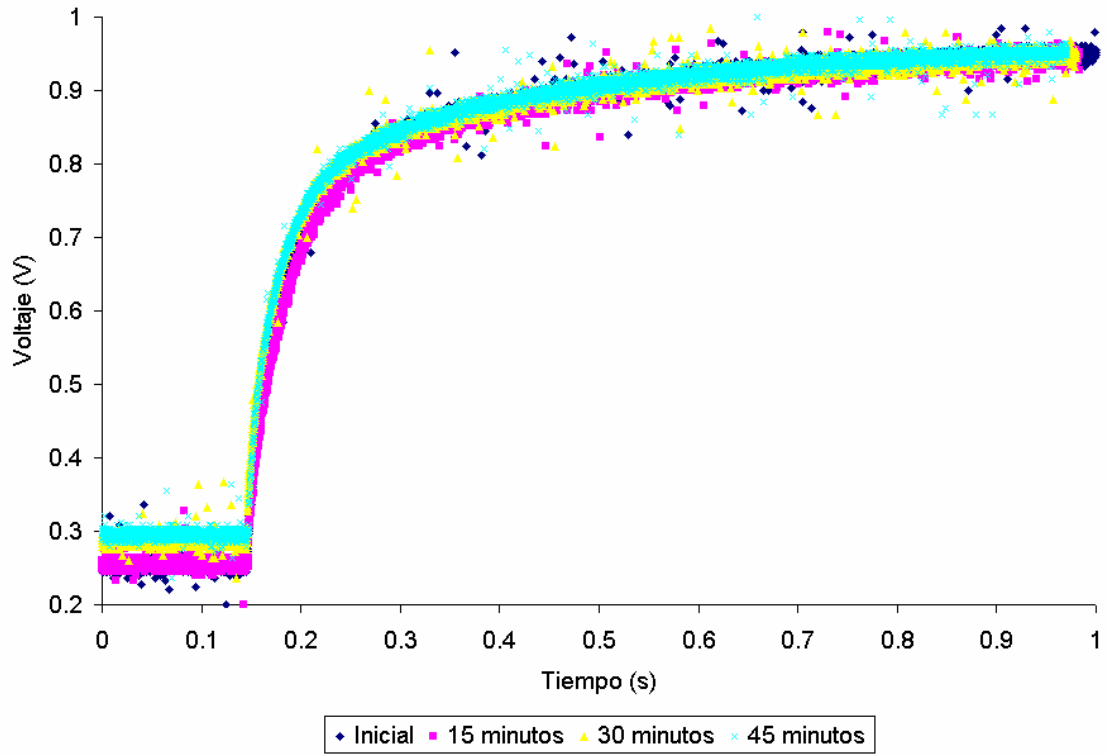


Figura A.I.1: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

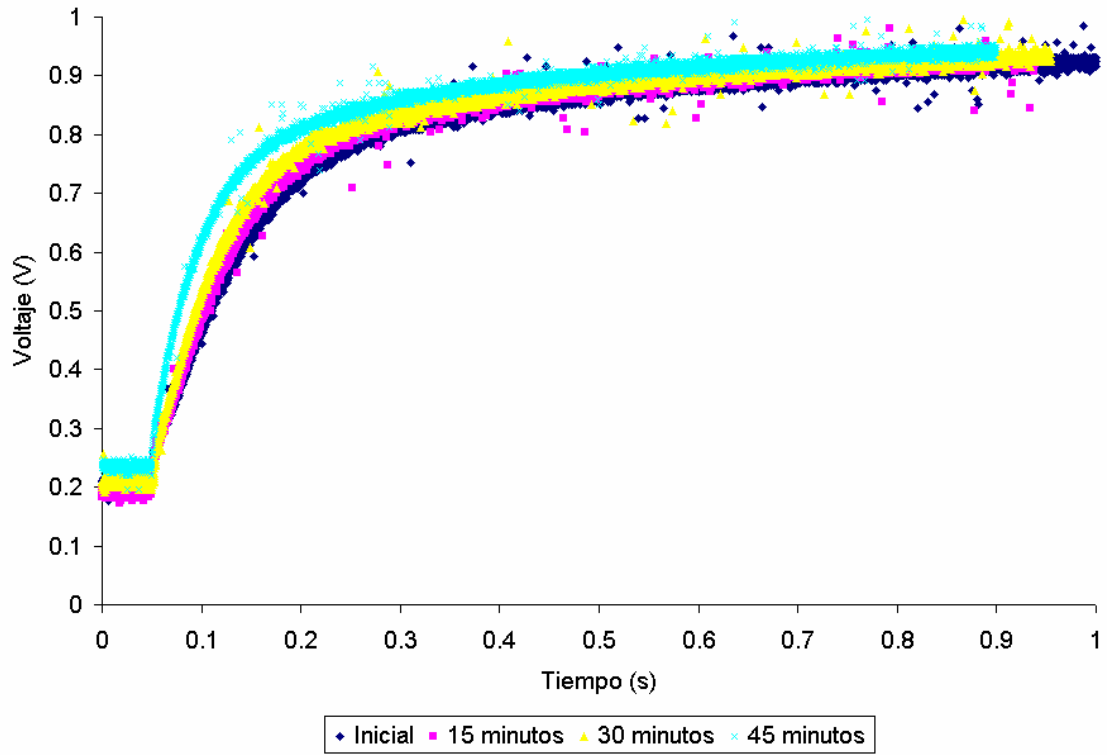


Figura A.I.2: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

APÉNDICE II: Gráficas de potencial de circuito abierto para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo creciente

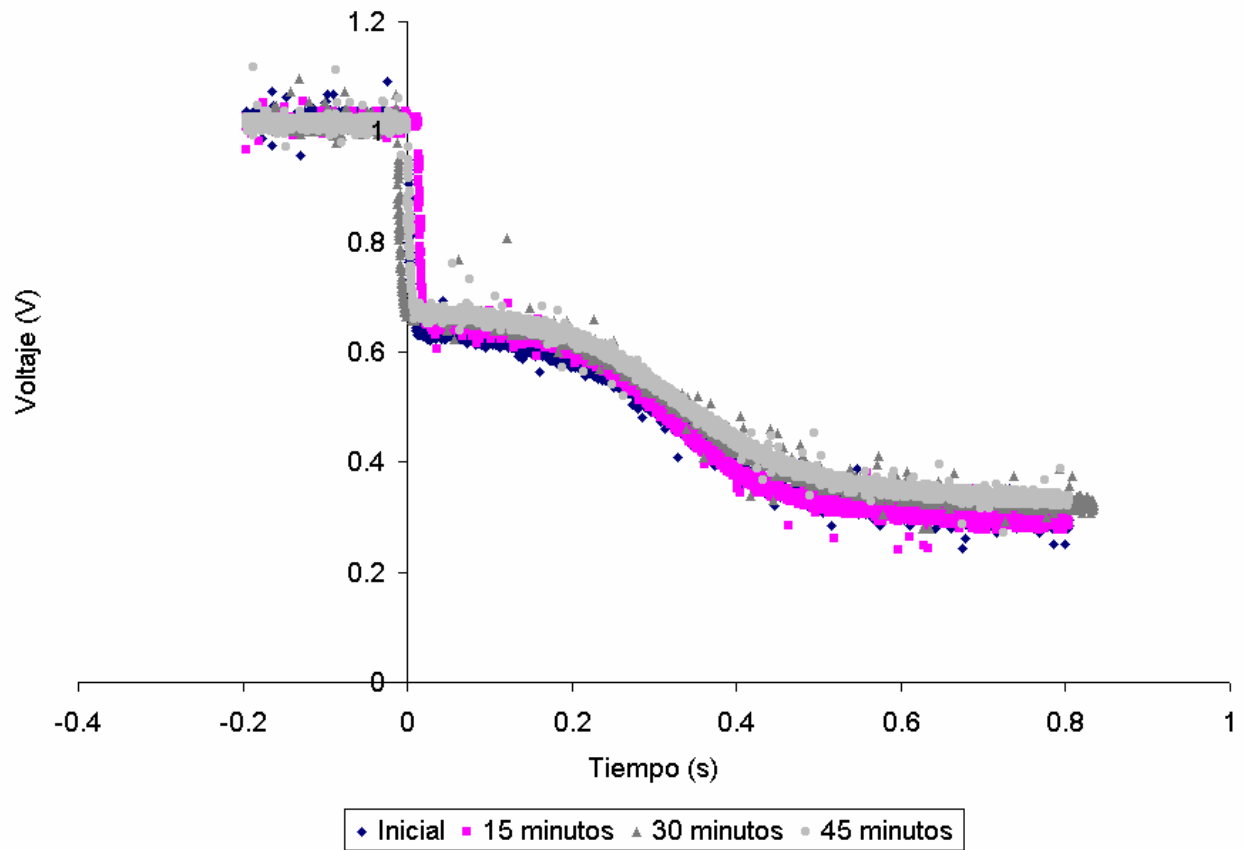


Figura A.II.1: Gráficas de potencial de circuito abierto a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

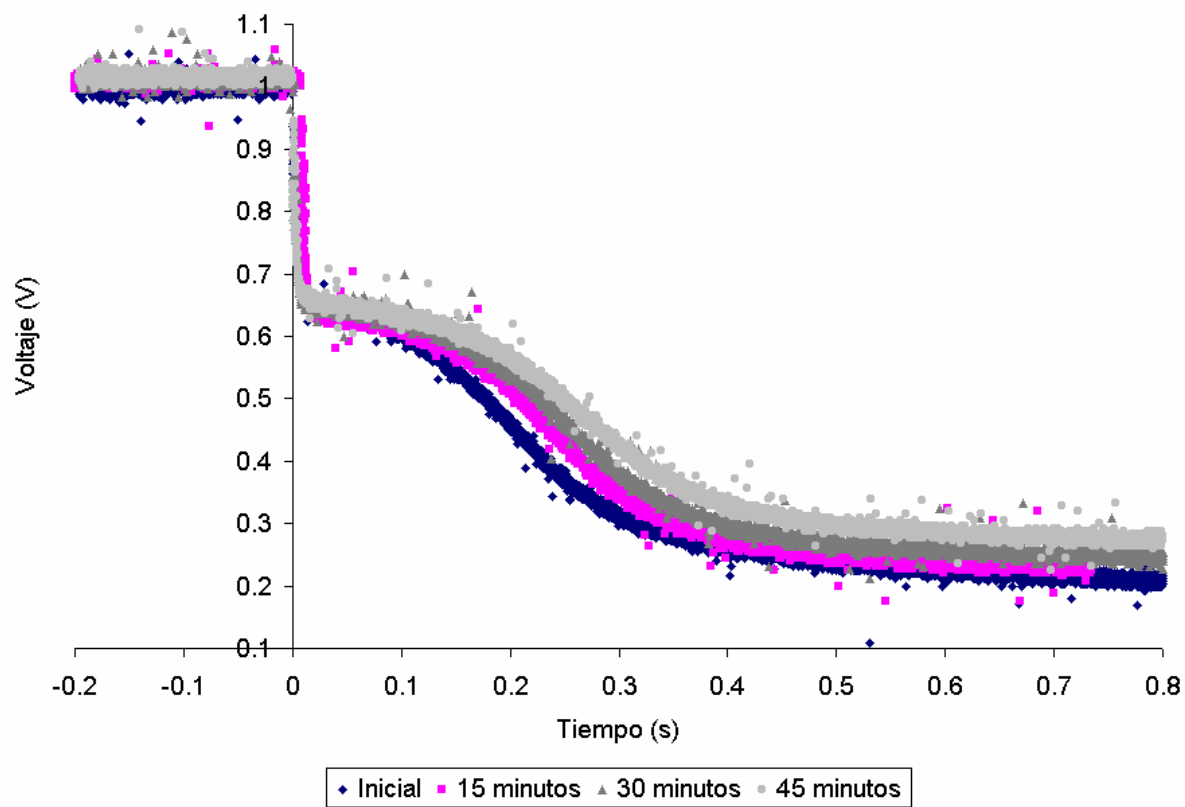


Figura A.II.2: Gráficas de potencial de circuito abierto a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden ascendente

APÉNDICE III: Gráficas de potencial de circuito cerrado para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo decreciente

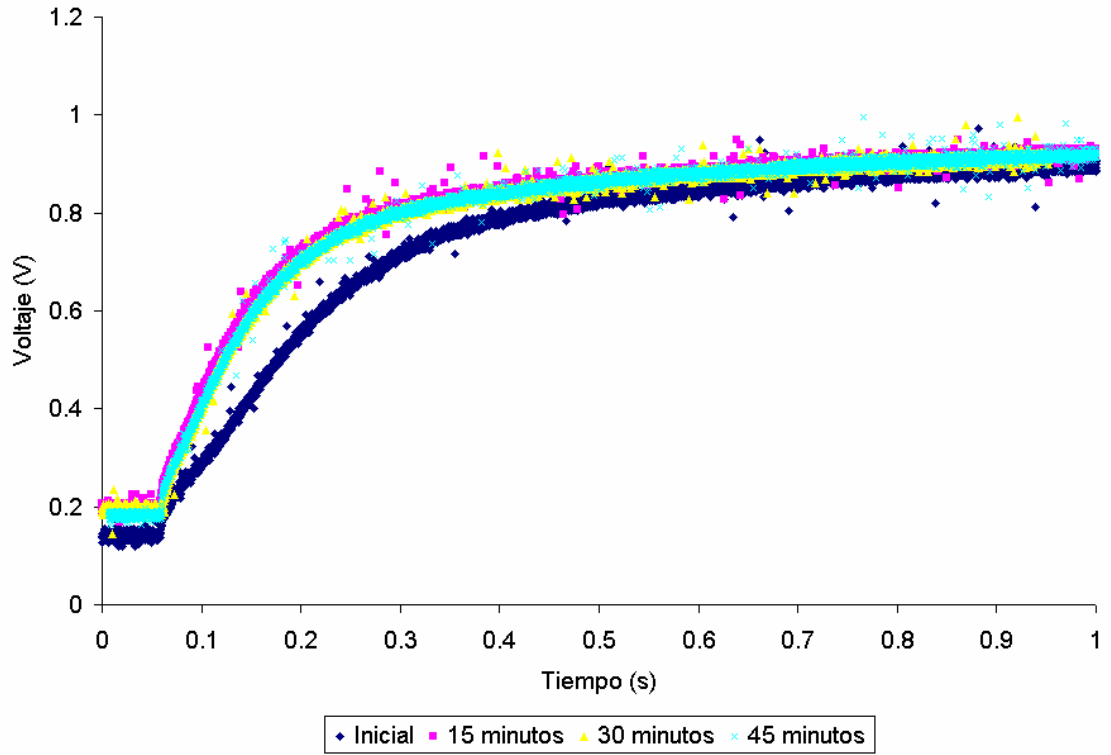


Figura A.III.1: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

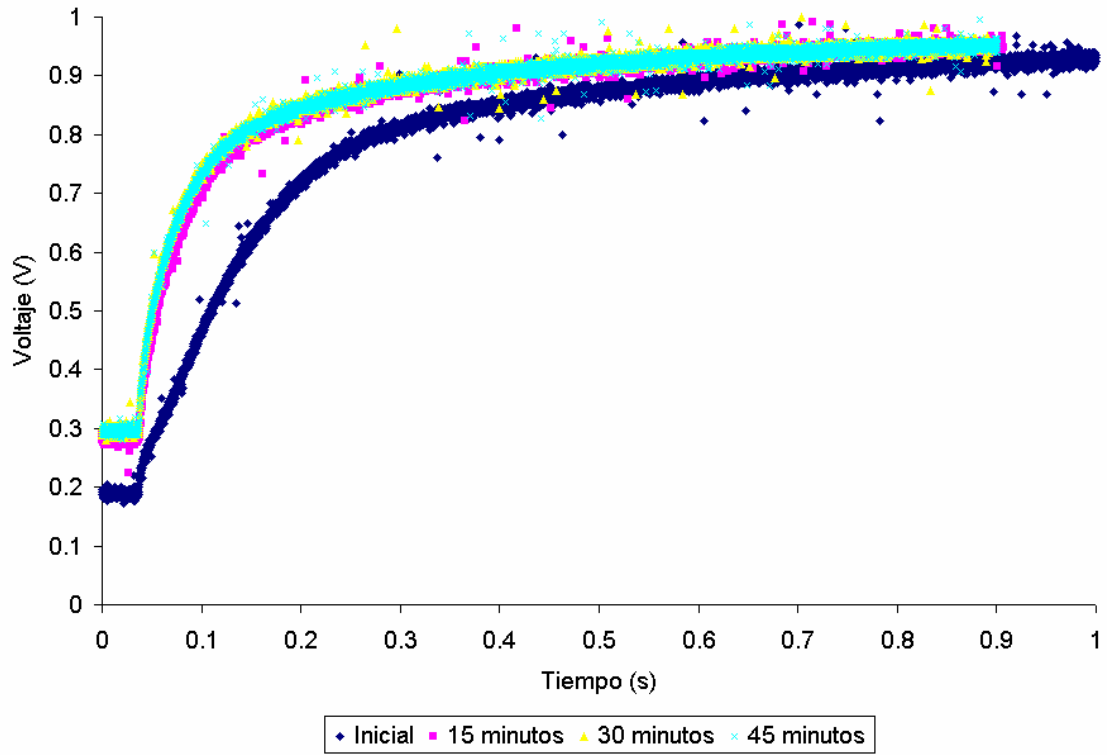


Figura A.III.2: Gráficas de potencial de circuito cerrado a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

APÉNDICE IV: Gráficas de potencial de circuito abierto para diferentes flujos de hidrógeno y oxígeno con inundación de membrana en orden de tiempo decreciente

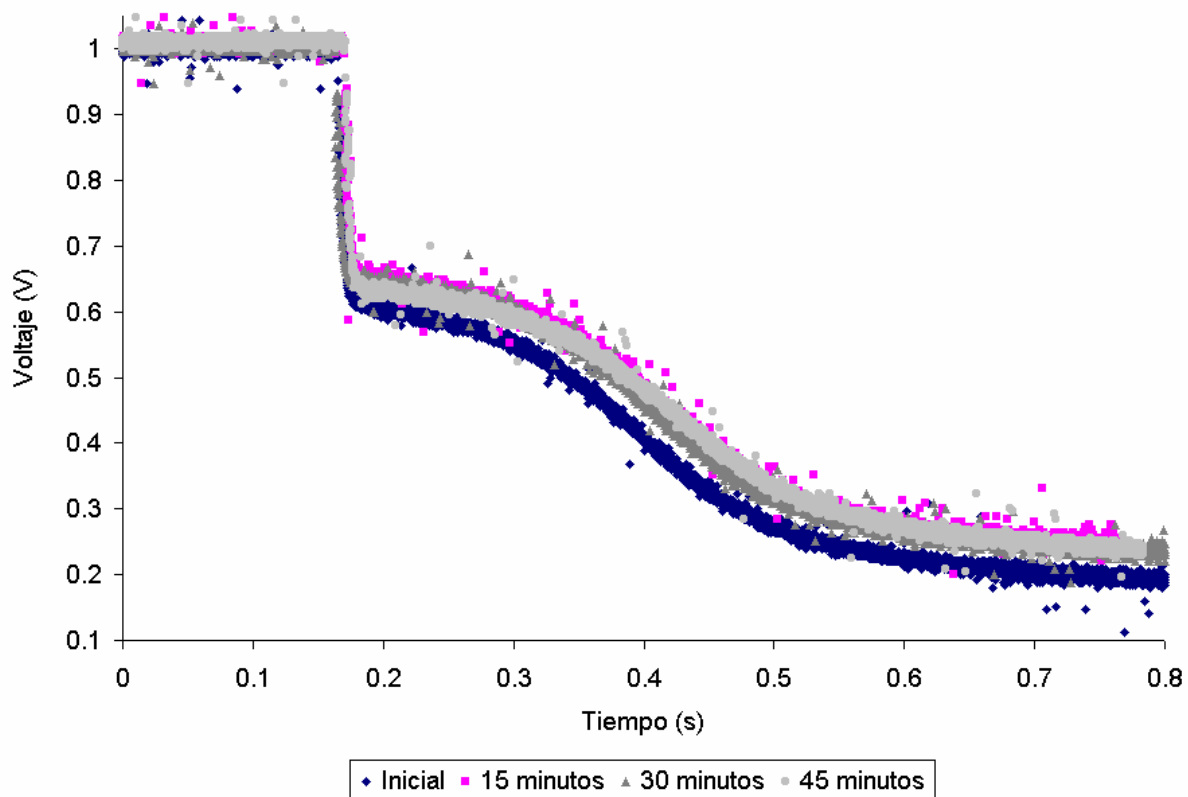


Figura A.IV.1: Gráficas de potencial de circuito abierto a 5.3 ml/min de hidrógeno y 2.7 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

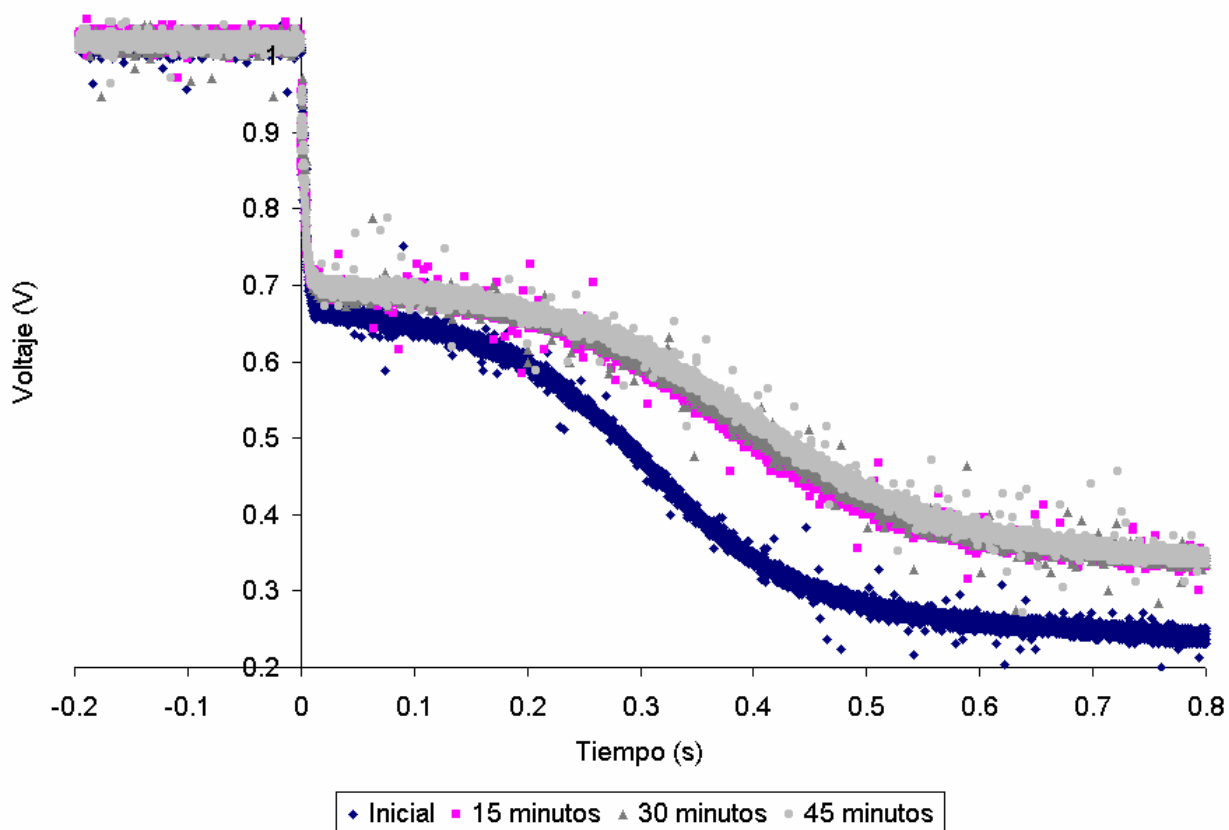


Figura A.IV.2: Gráficas de potencial de circuito abierto a 2.7 ml/min de hidrógeno y 1.3 ml/min de oxígeno a diferentes tiempos de inundación de membrana en orden decreciente

APÉNDICE V: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

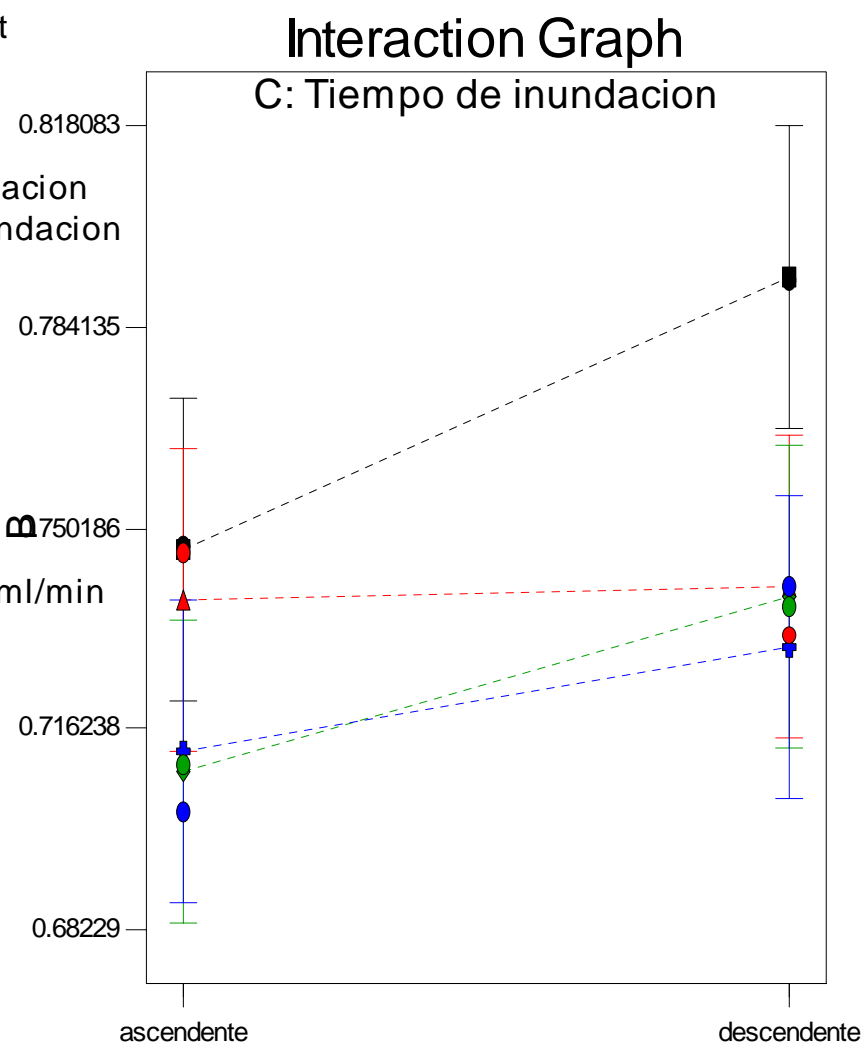
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.V.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

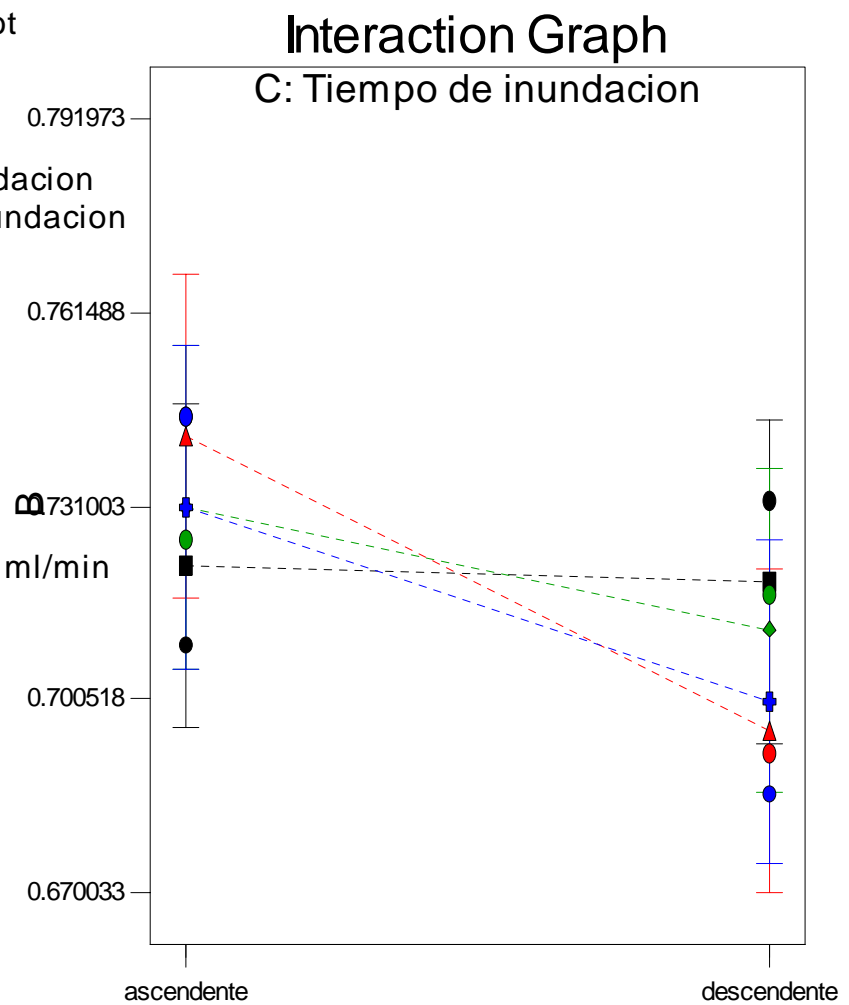
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.V.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7 ml/min flujo de H₂ para los valores de B

APÉNDICE VI: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

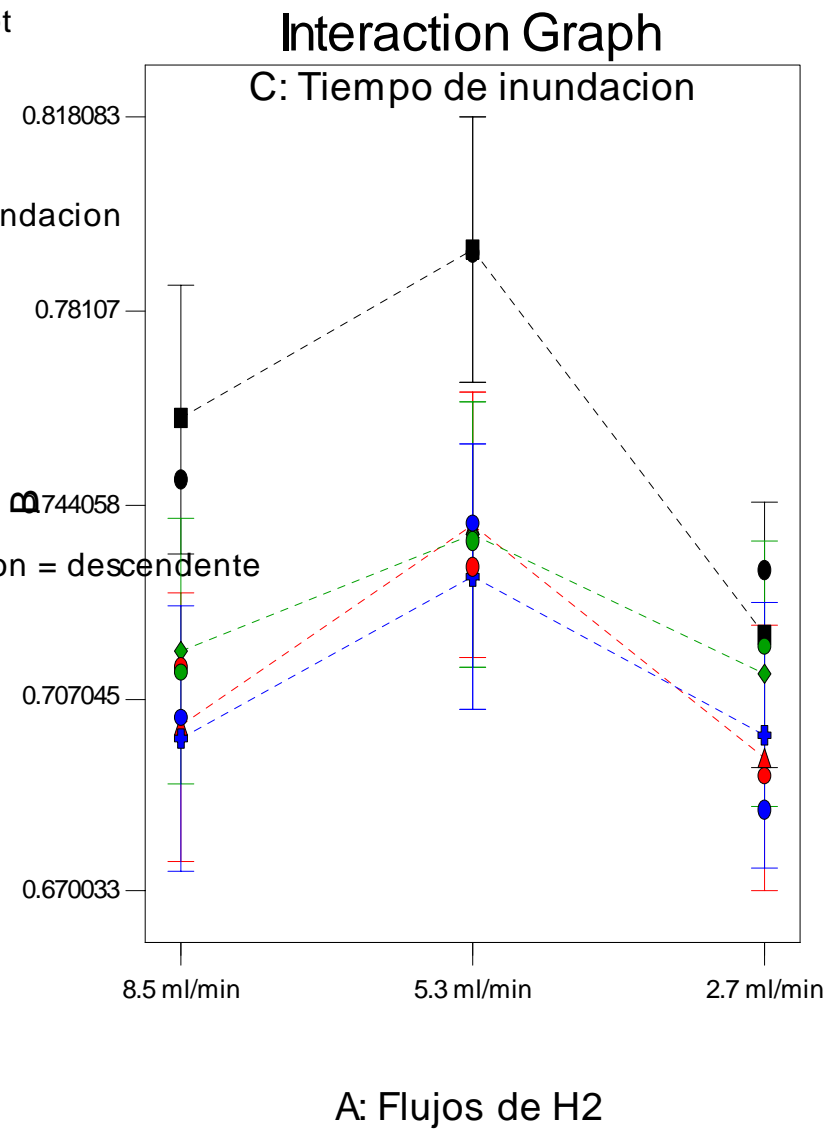


Figura A.VI.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B

APÉNDICE VII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H_2 para los valores de τ

DESIGN-EXPERT Plot

Tau

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

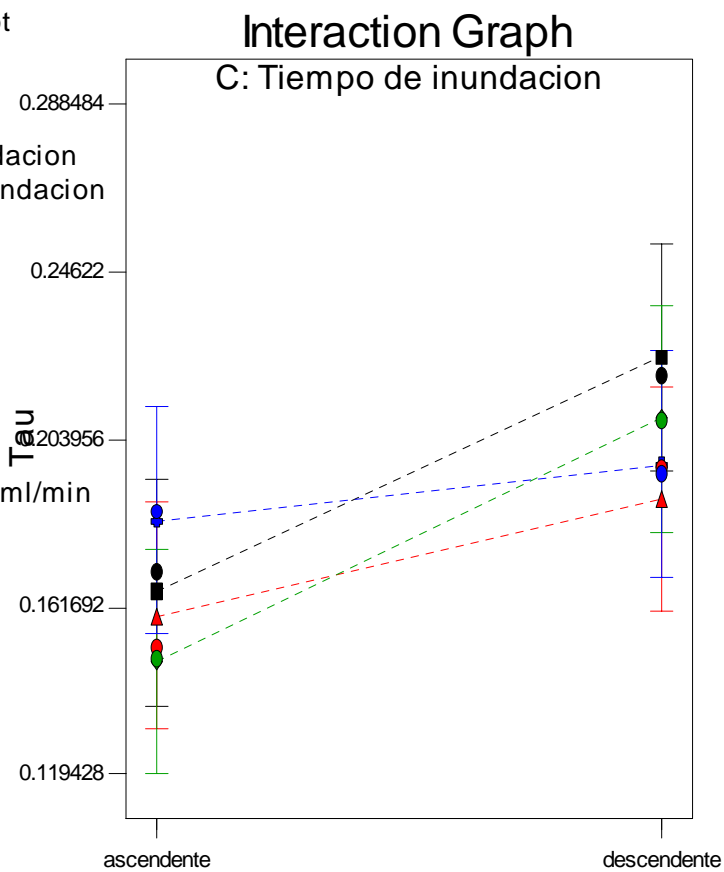
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H2 = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.VII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de τ

DESIGN-EXPERT Plot

Tau

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

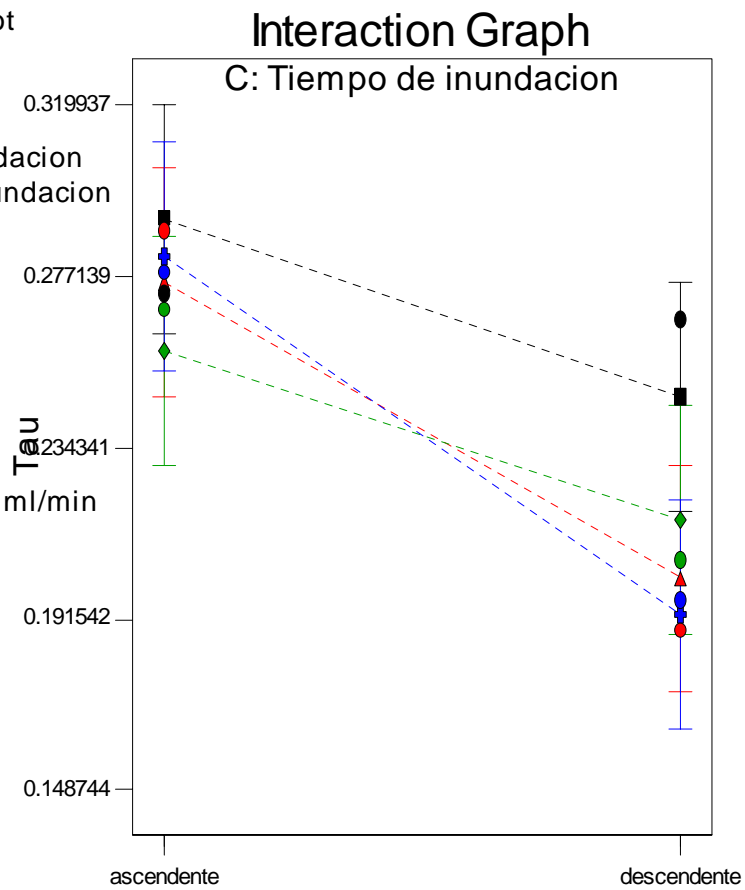
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.VII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de τ

DESIGN-EXPERT Plot

Tau

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

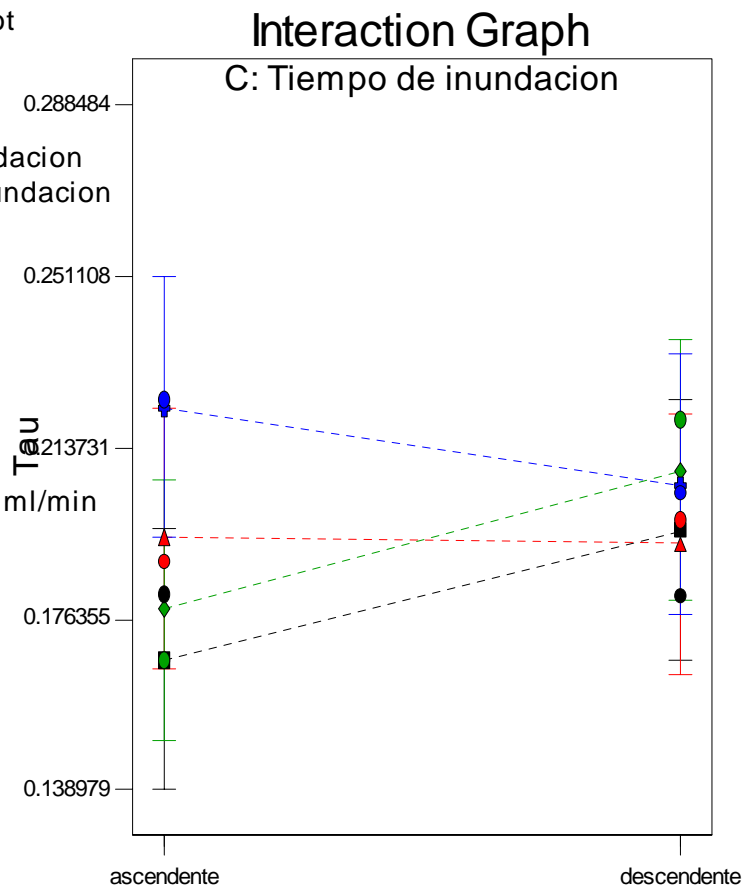
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.VII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de τ

APÉNDICE VIII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de τ

DESIGN-EXPERT Plot

Tau

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

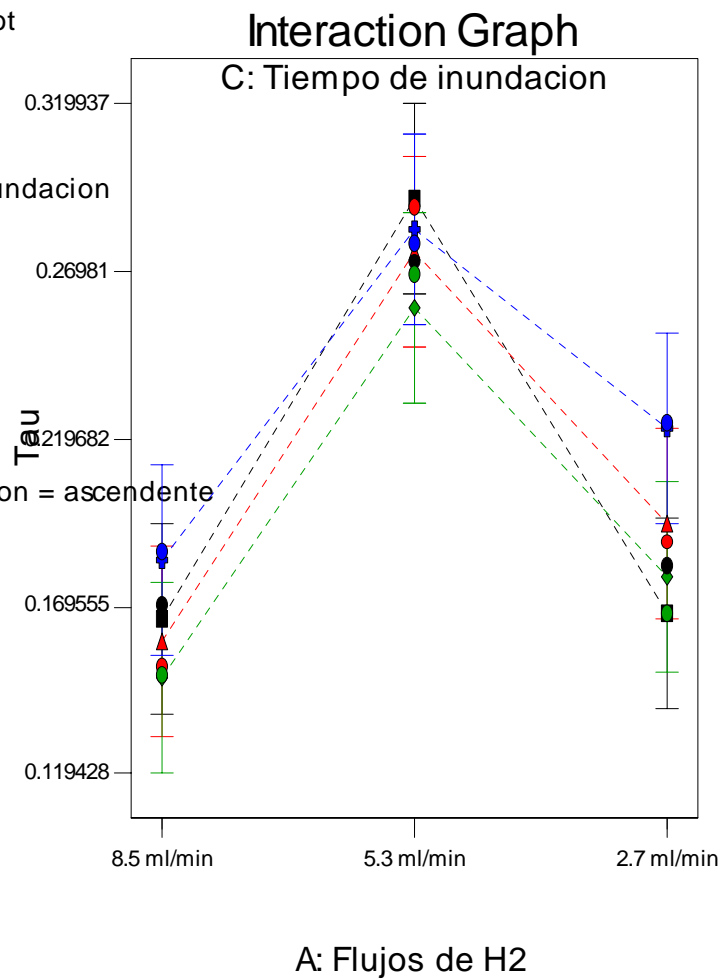


Figura A.VIII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H_2 versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de τ

DESIGN-EXPERT Plot

Tau

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

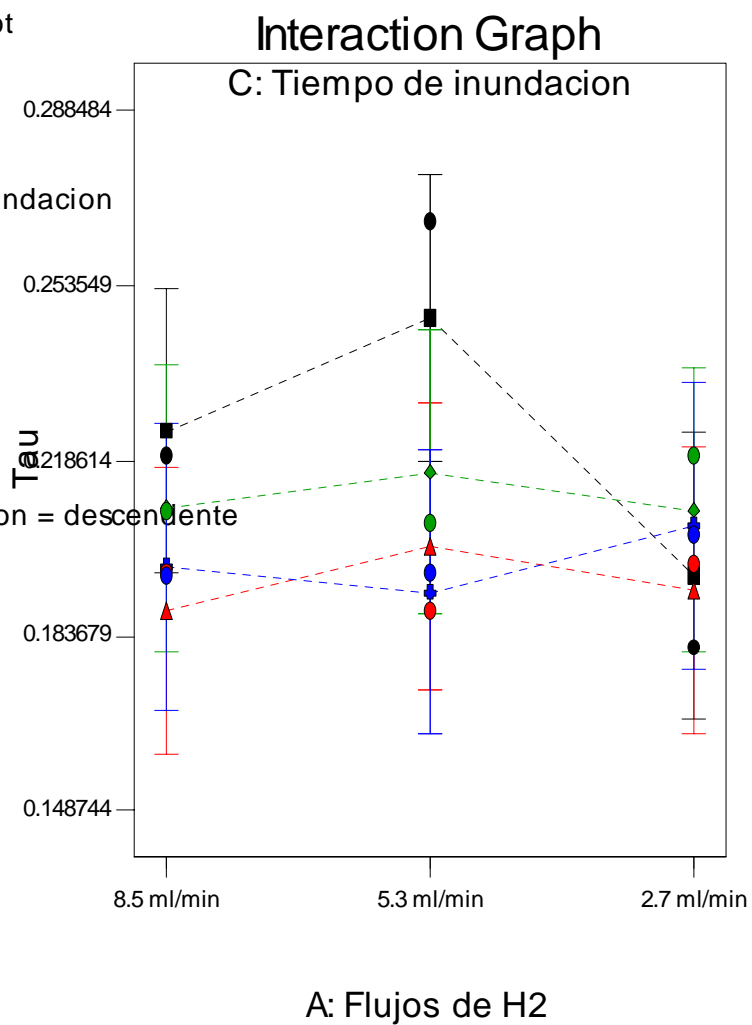


Figura A.VIII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H_2 versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de τ

APÉNDICE IX: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de A

DESIGN-EXPERT Plot

A

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

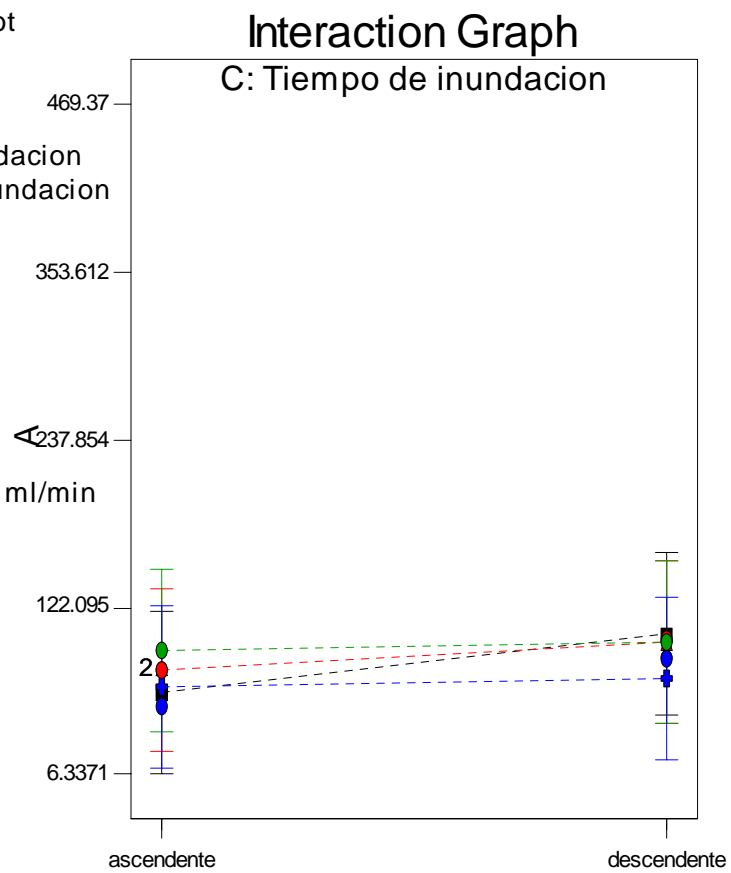
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H2 = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.IX.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de A

DESIGN-EXPERT Plot

A

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

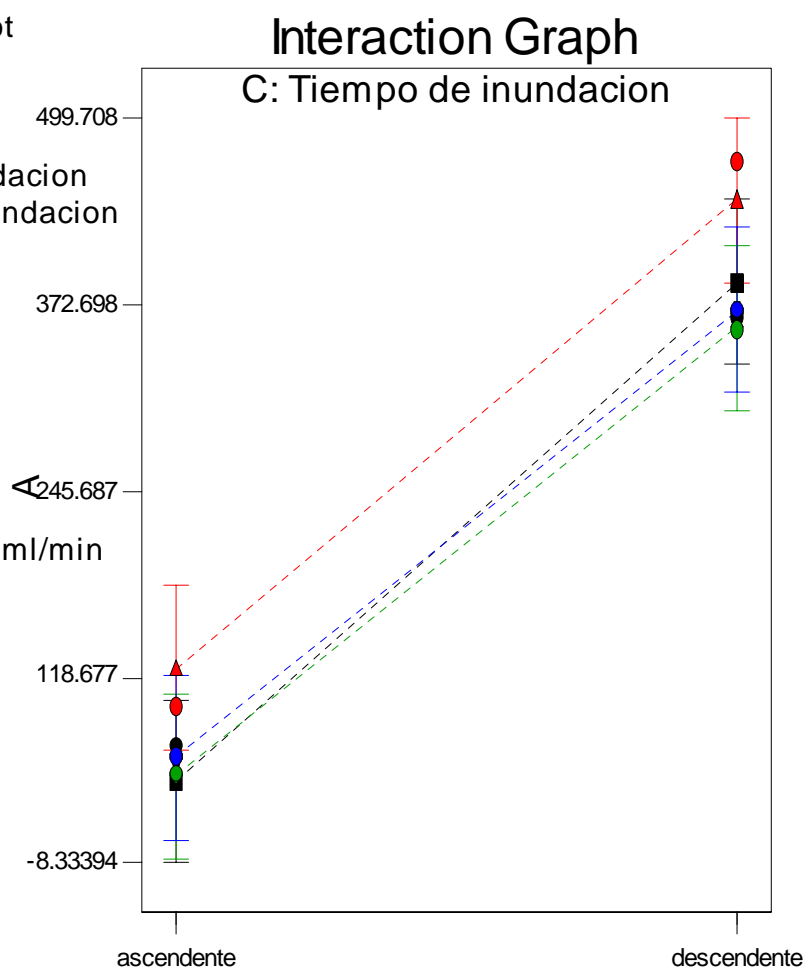
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.IX.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de A

DESIGN-EXPERT Plot

A

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min

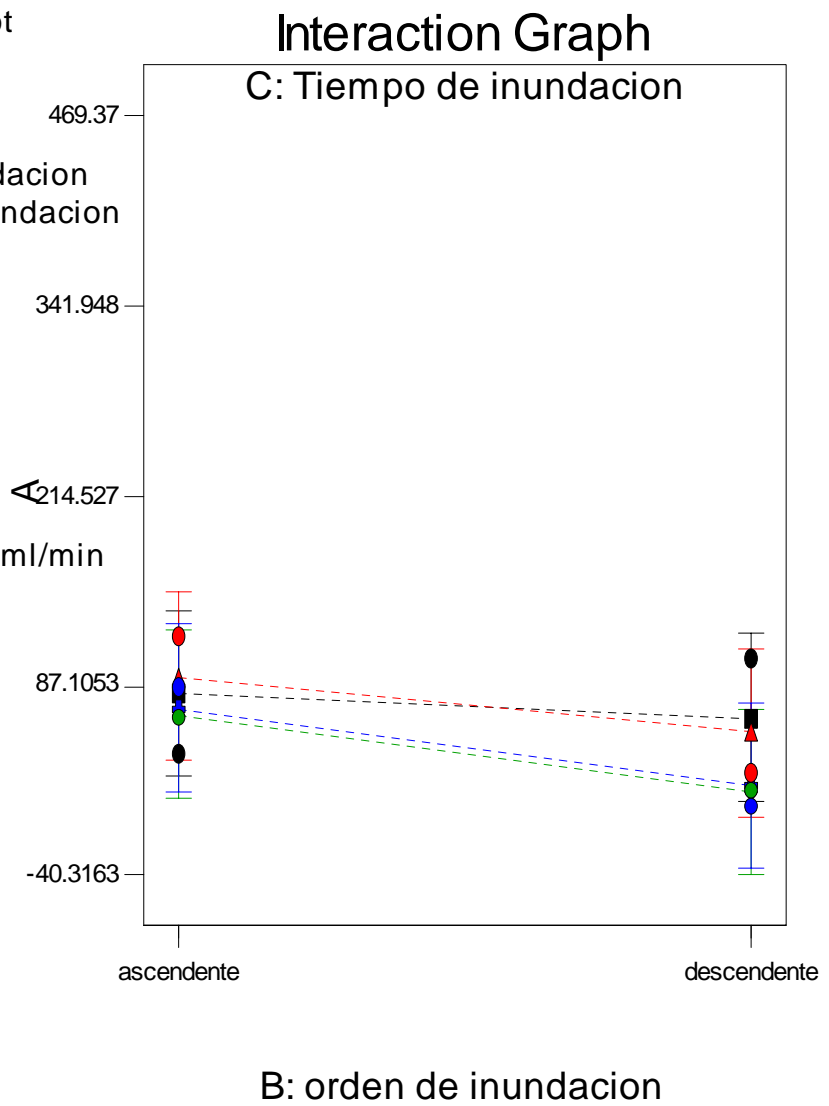


Figura A.IX.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de A

APÉNDICE X: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de A

DESIGN-EXPERT Plot

A

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

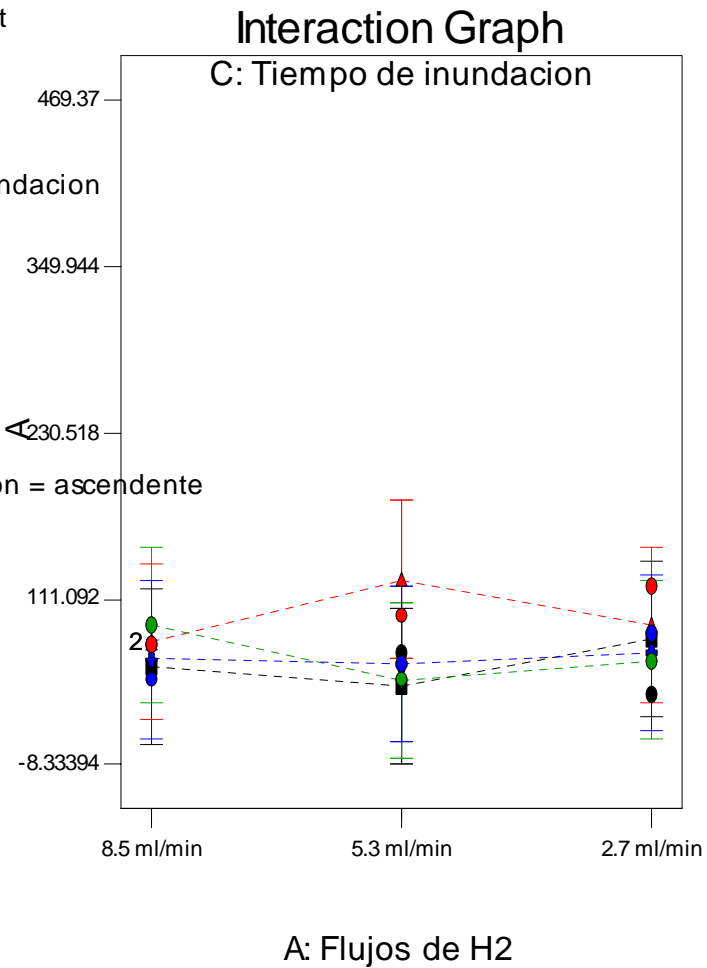


Figura A.X.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de A

DESIGN-EXPERT Plot

A

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

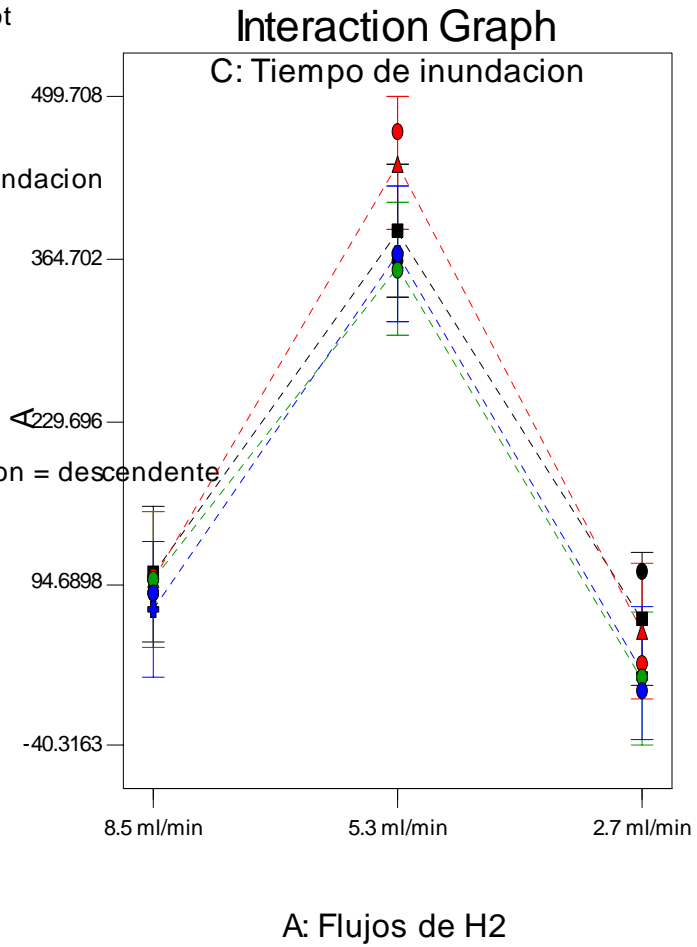


Figura A.X.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de A

APÉNDICE XI: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = B: orden de inundacion
Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

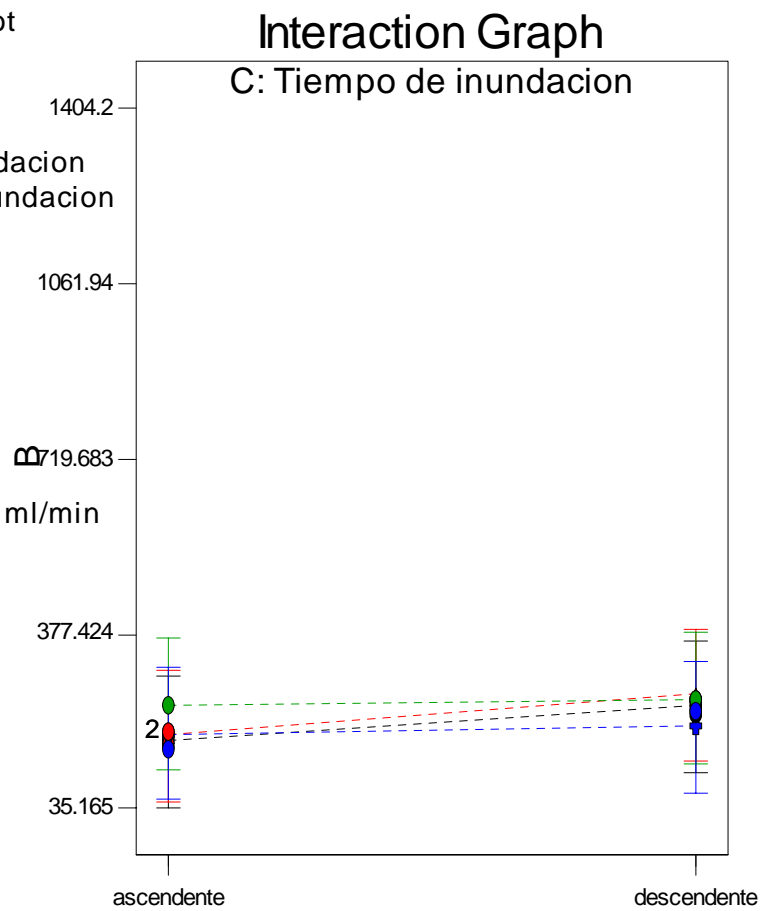
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XI.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min

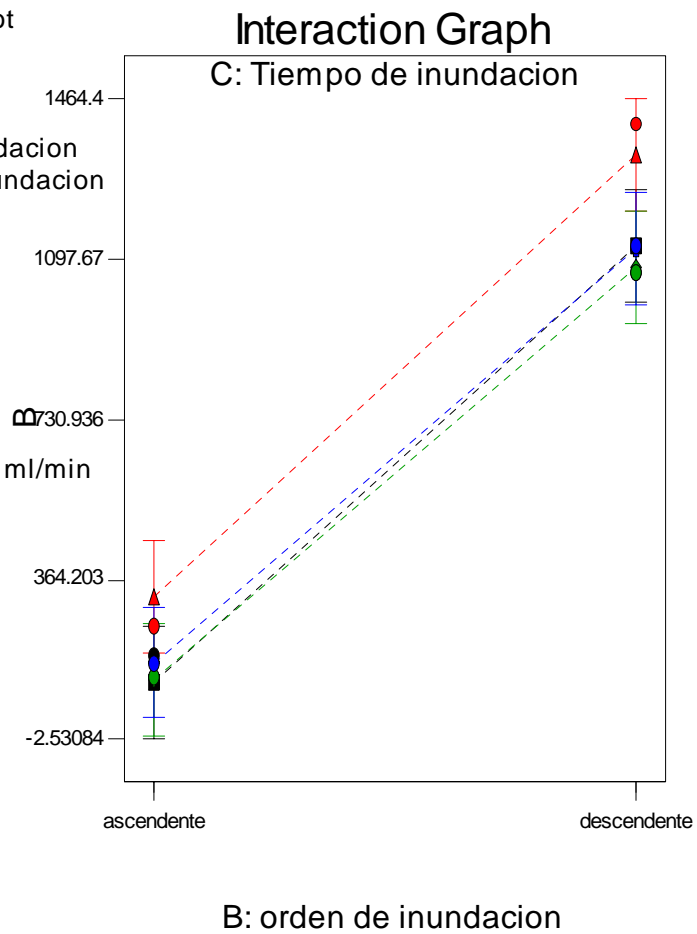


Figura A.XI.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

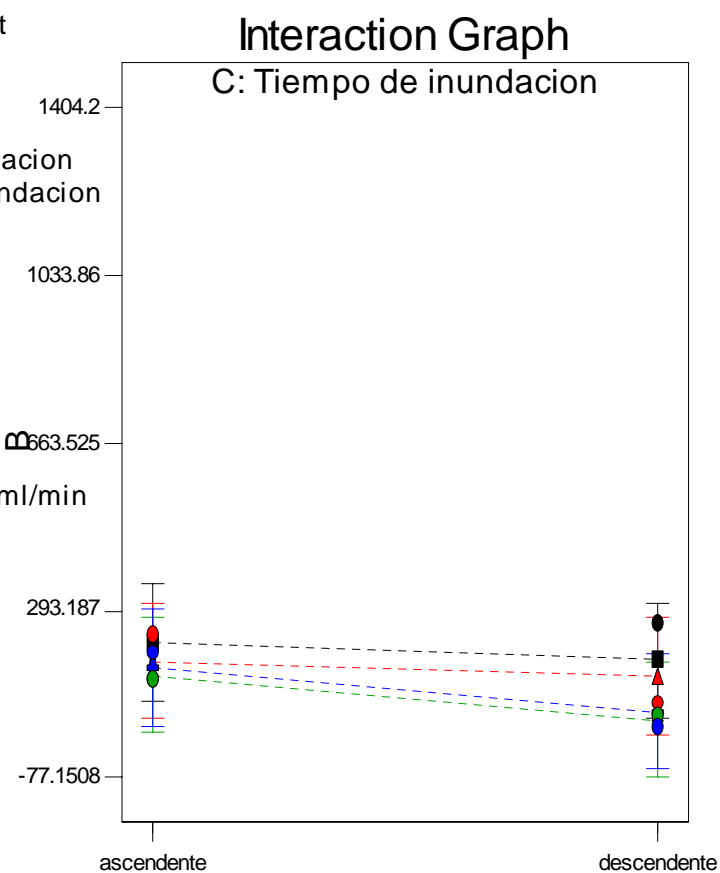
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XI.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de B

APÉNDICE XII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

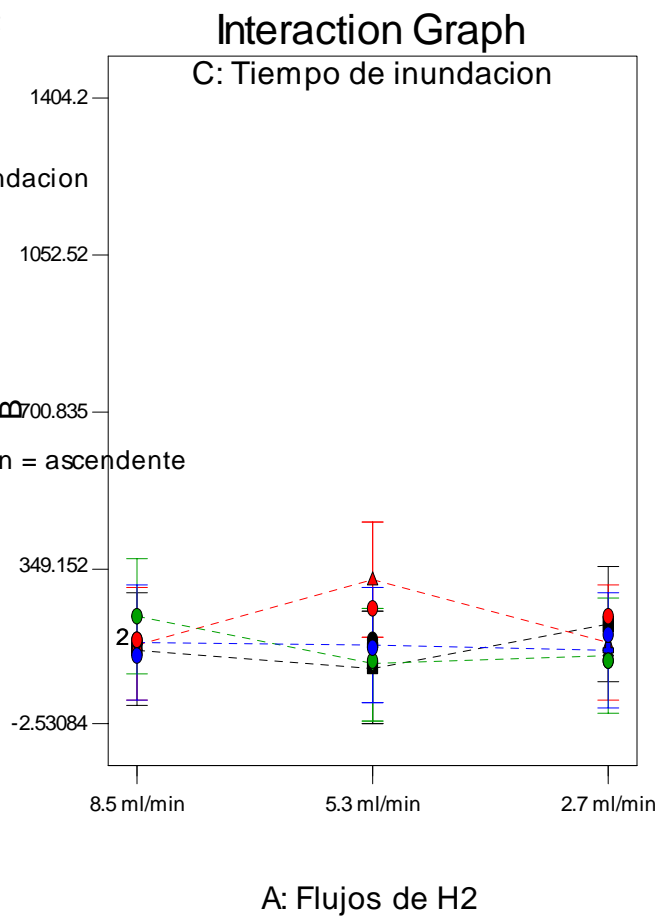


Figura A.XII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de B

DESIGN-EXPERT Plot

B

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

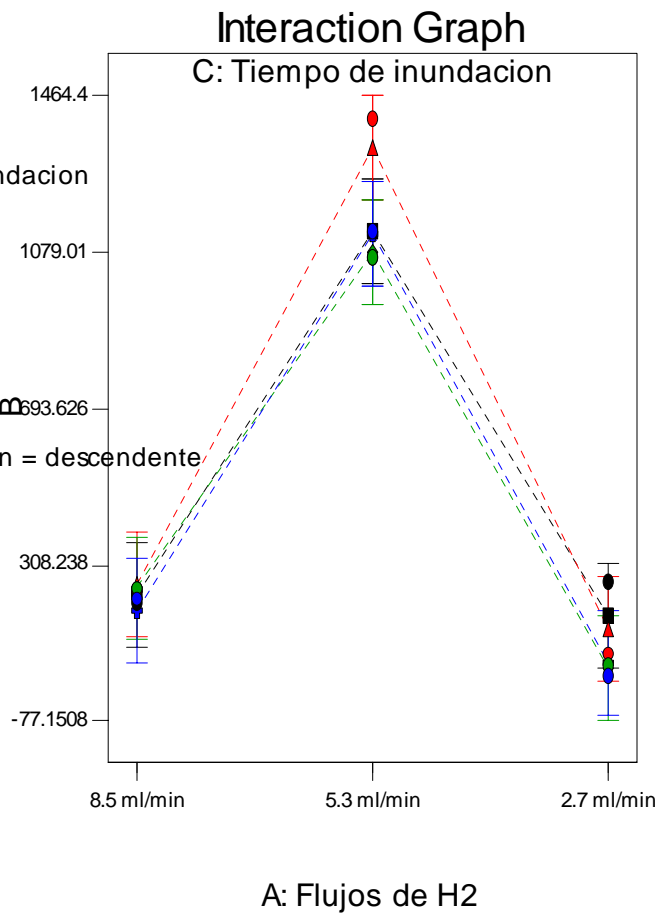


Figura A.XII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de B

APÉNDICE XIII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de C

DESIGN-EXPERT Plot

C

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

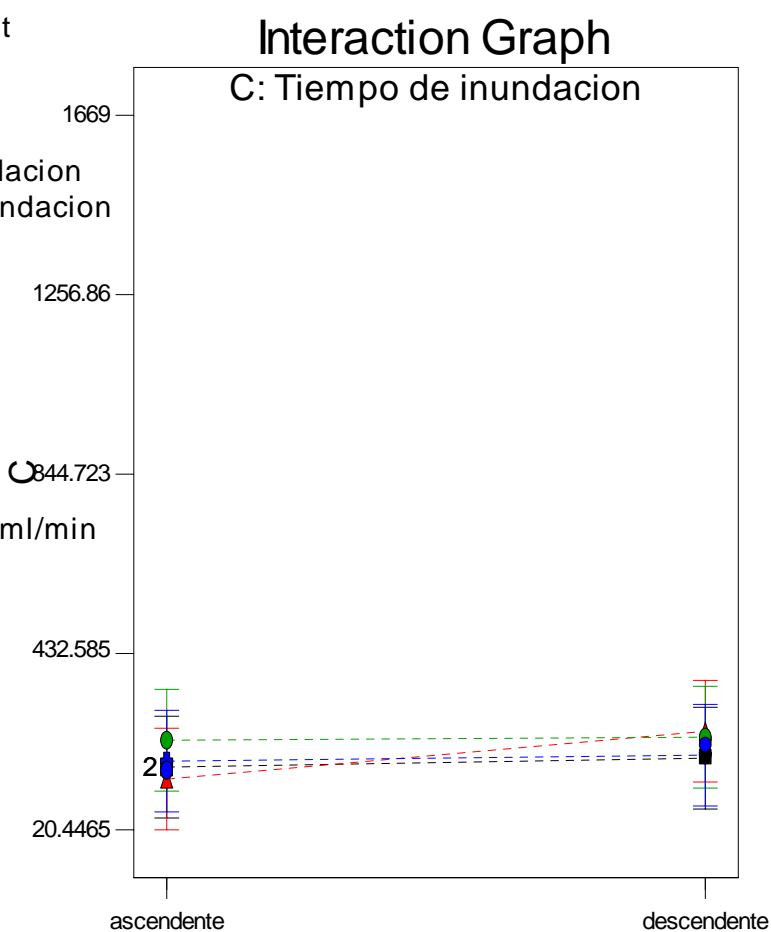
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XIII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de C

DESIGN-EXPERT Plot

C

X = B: orden de inundacion
Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min

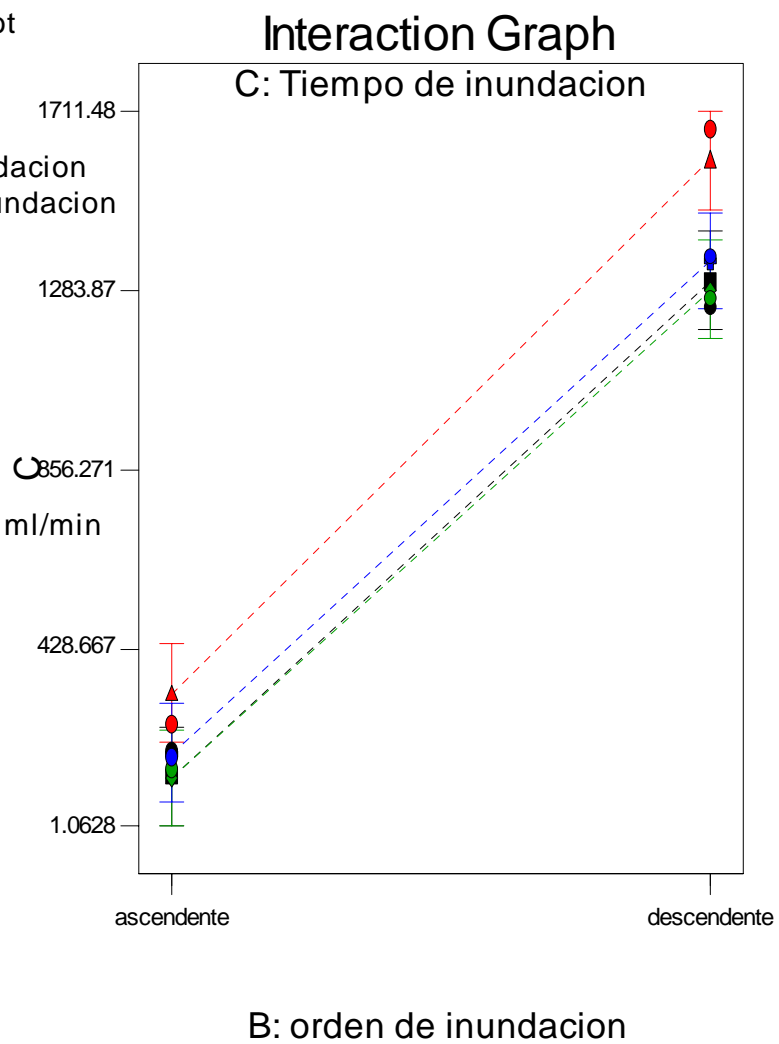


Figura A.XIII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de C

DESIGN-EXPERT Plot

C

X = B: orden de inundacion
Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

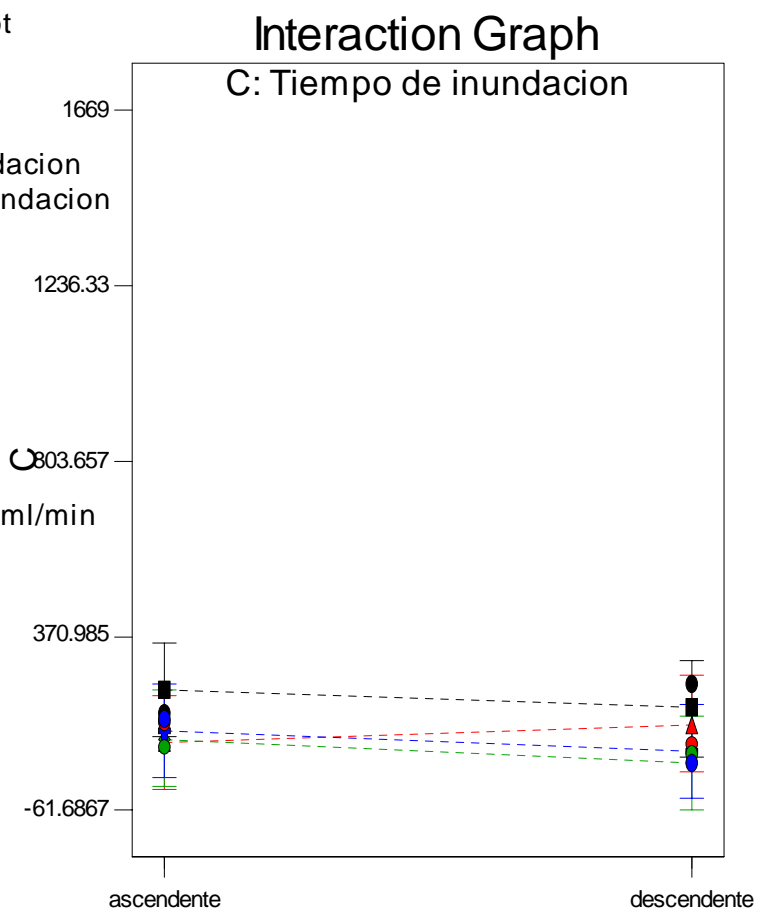
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XIII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de C

APÉNDICE XIV: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de C

DESIGN-EXPERT Plot

C

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

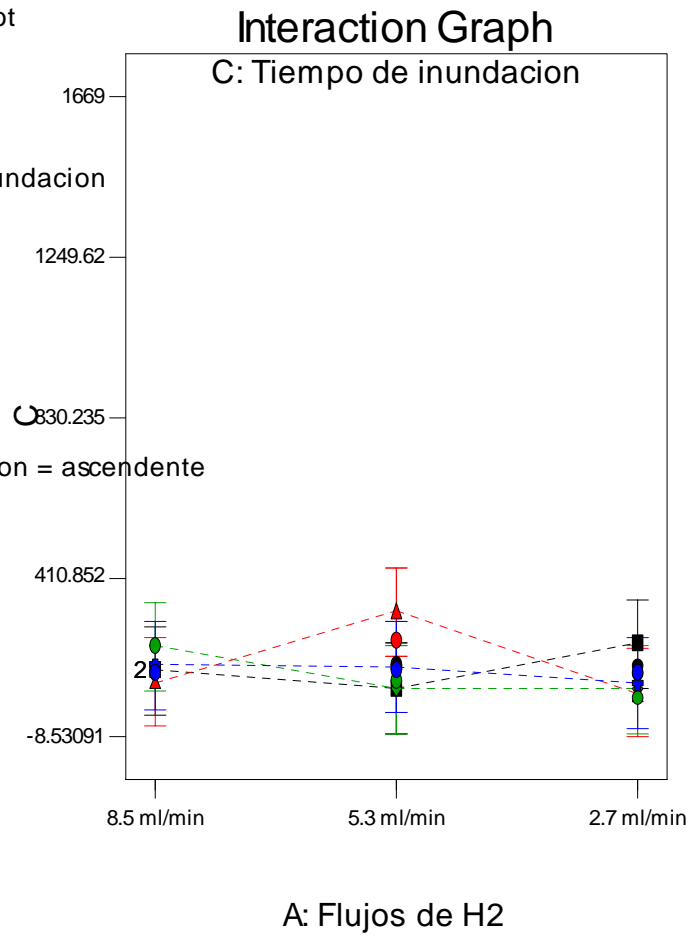


Figura A.XIV.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de C

DESIGN-EXPERT Plot

C

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

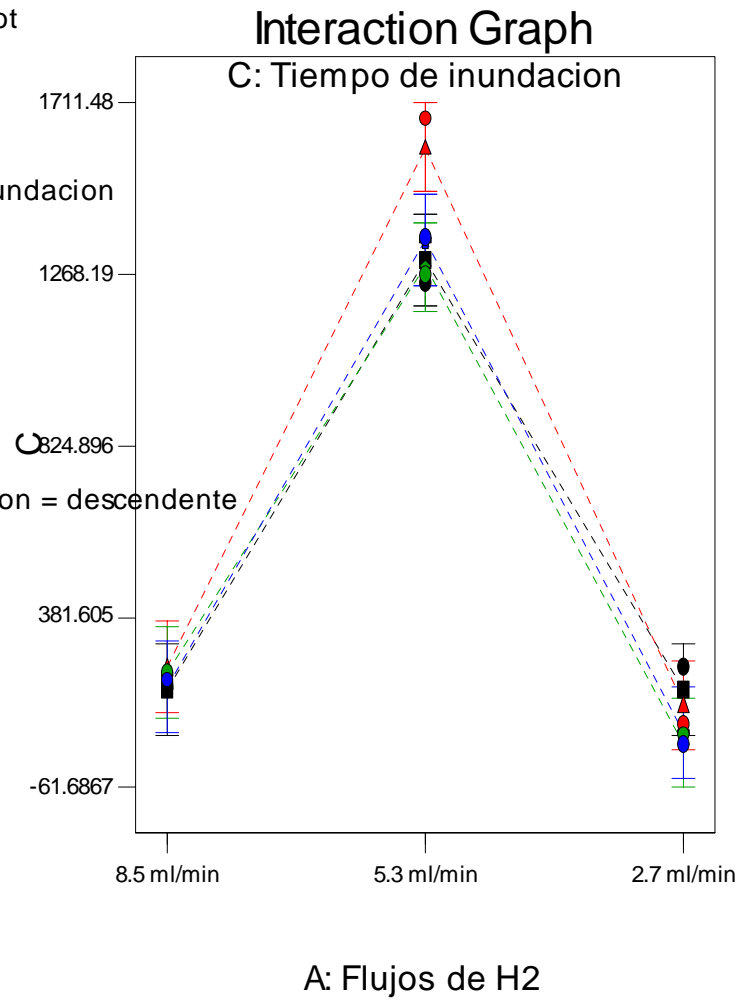


Figura A.XIV.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H_2 versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de C

APÉNDICE XV: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de D

DESIGN-EXPERT Plot

D

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min

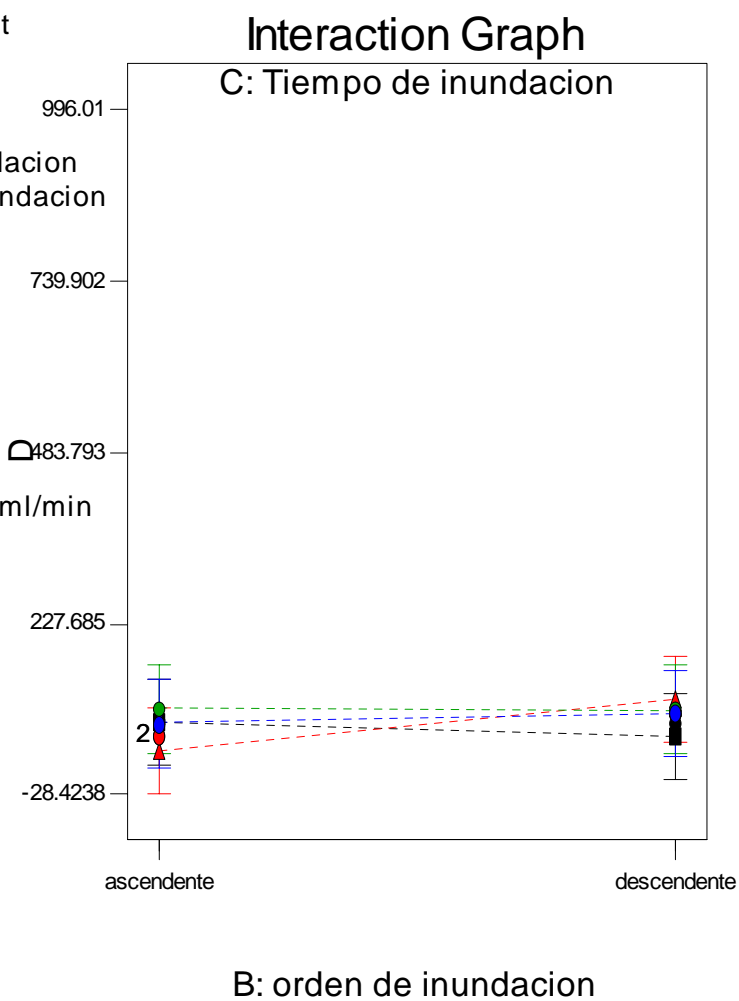


Figura A.XV.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de D

DESIGN-EXPERT Plot

D

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

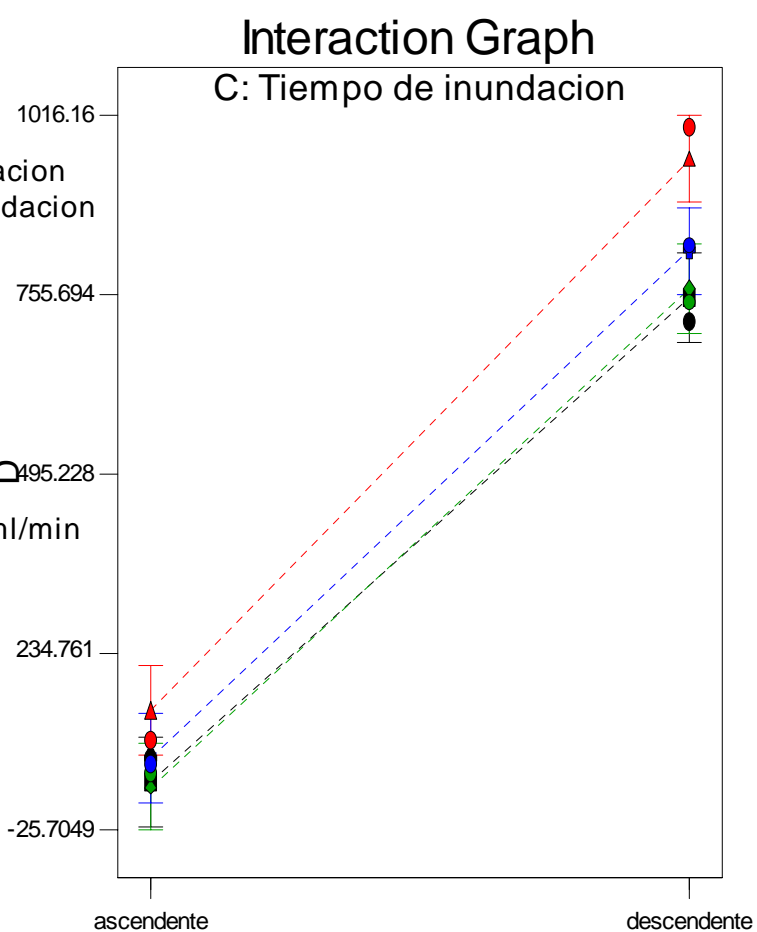
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XV.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de D

DESIGN-EXPERT Plot

D

X = B: orden de inundacion
Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

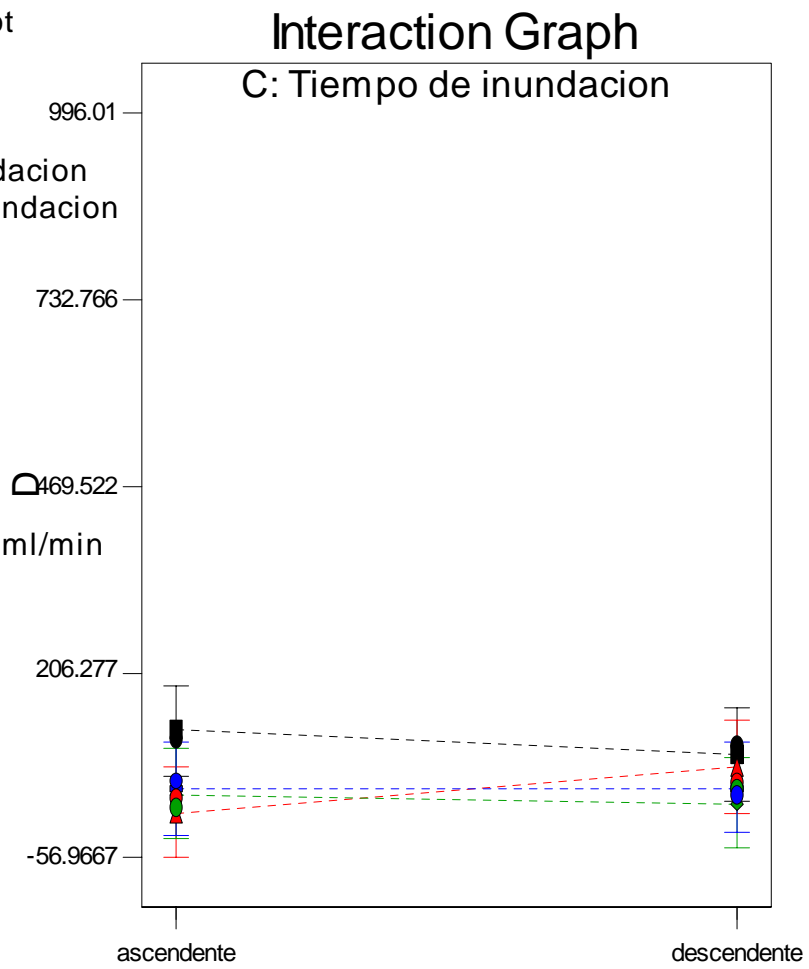
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XV.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de D

APÉNDICE XVI: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de D

DESIGN-EXPERT Plot

D

X = A: Flujos de H₂

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

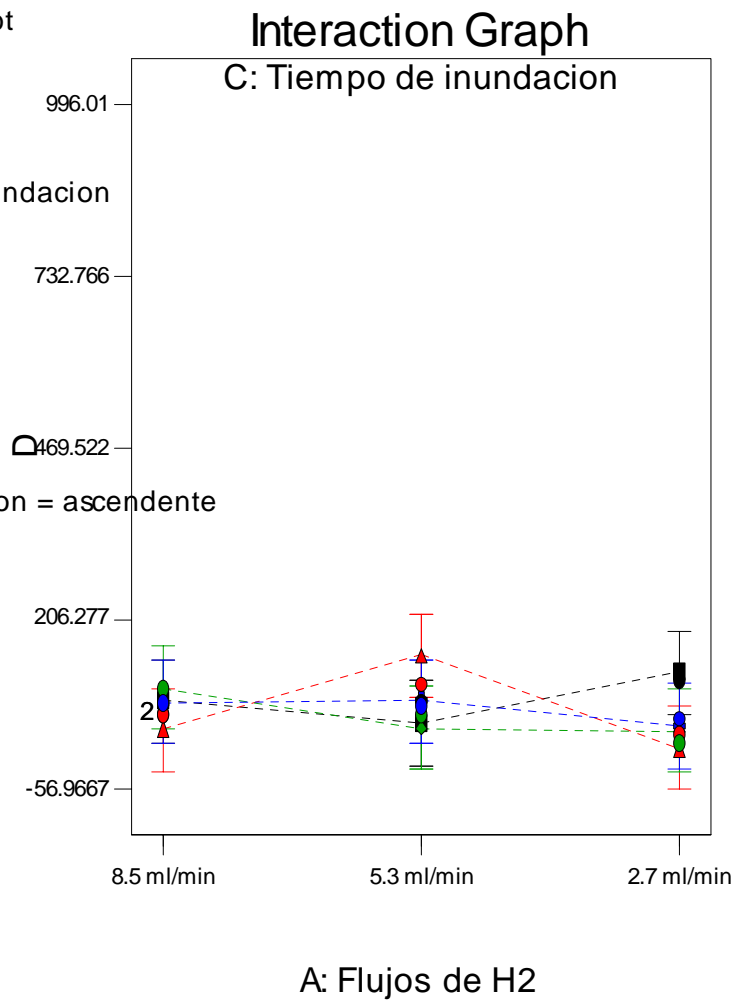


Figura A.XVI.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de D

DESIGN-EXPERT Plot

D

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

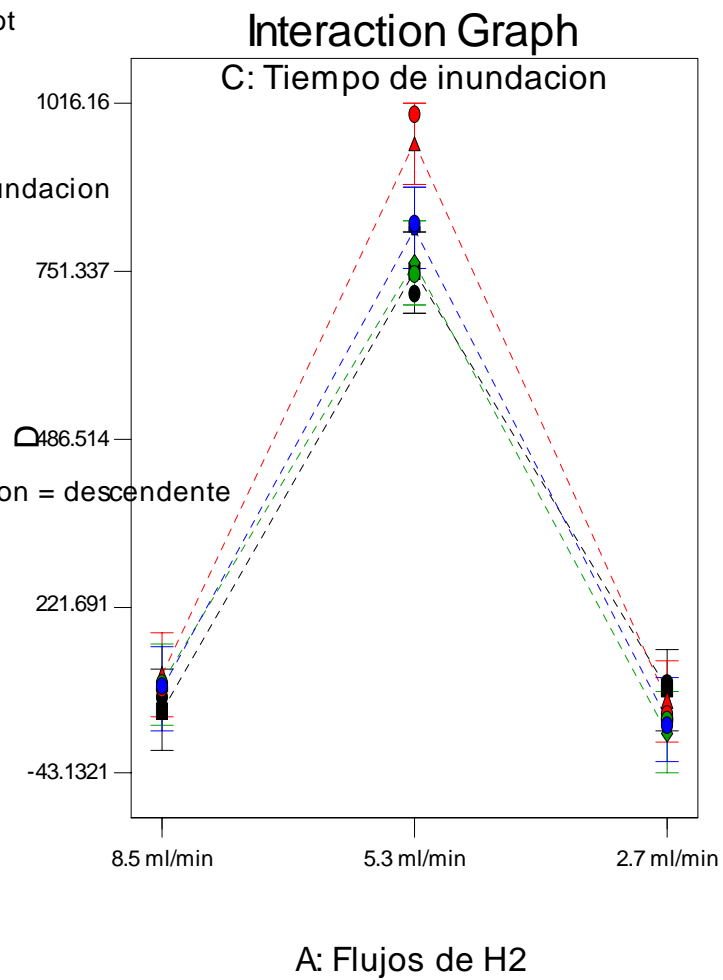


Figura A.XVI.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de D

APÉNDICE XVII: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de E

DESIGN-EXPERT Plot

E

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

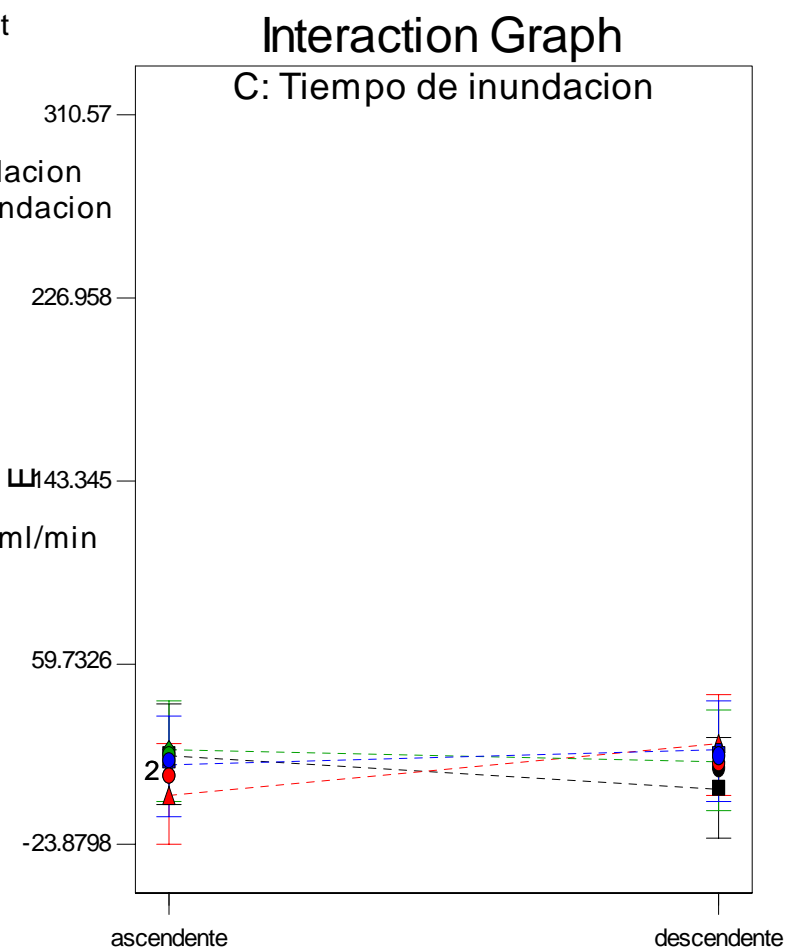
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XVII.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de E

DESIGN-EXPERT Plot

E

X = B: orden de inundacion
Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

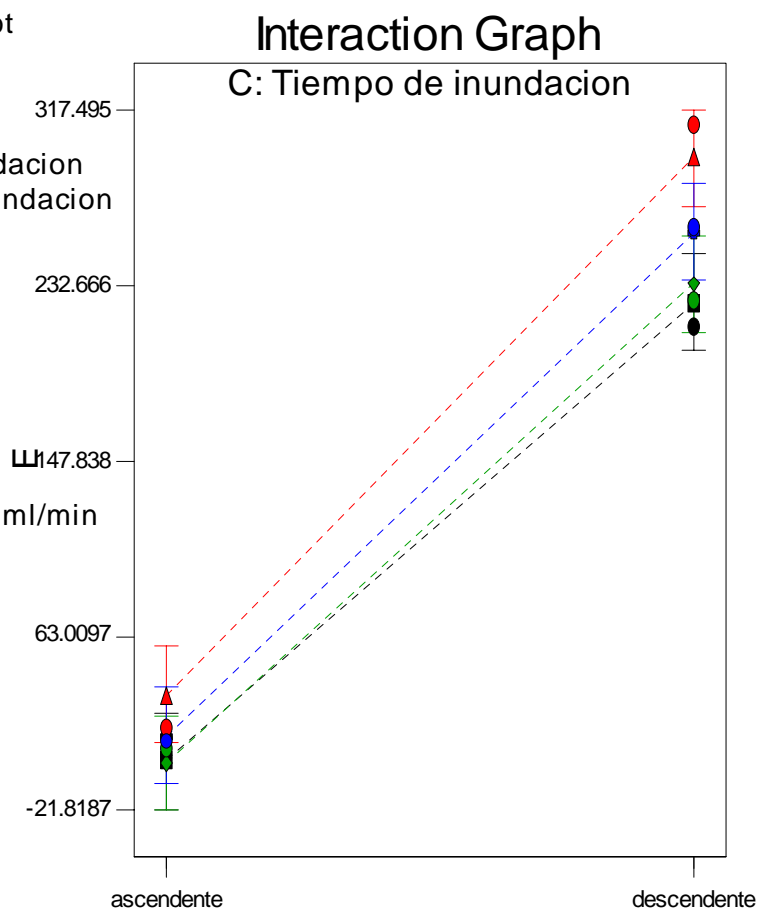
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H2 = 5.3 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XVII.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de E

DESIGN-EXPERT Plot

E

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

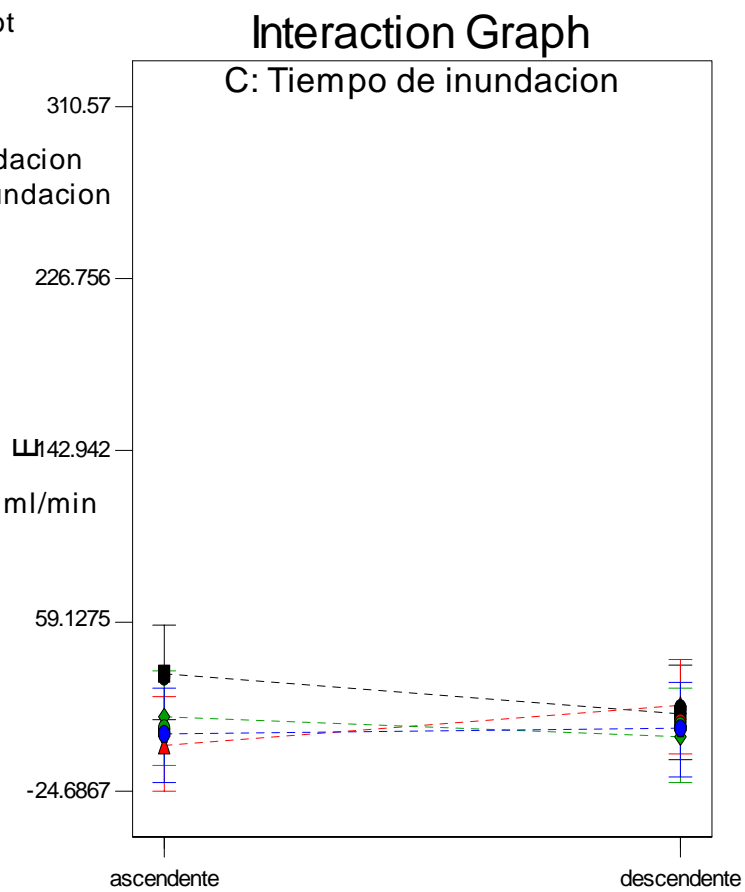
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XVII.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de E

APÉNDICE XVIII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de E

DESIGN-EXPERT Plot

E

X = A: Flujos de H₂

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

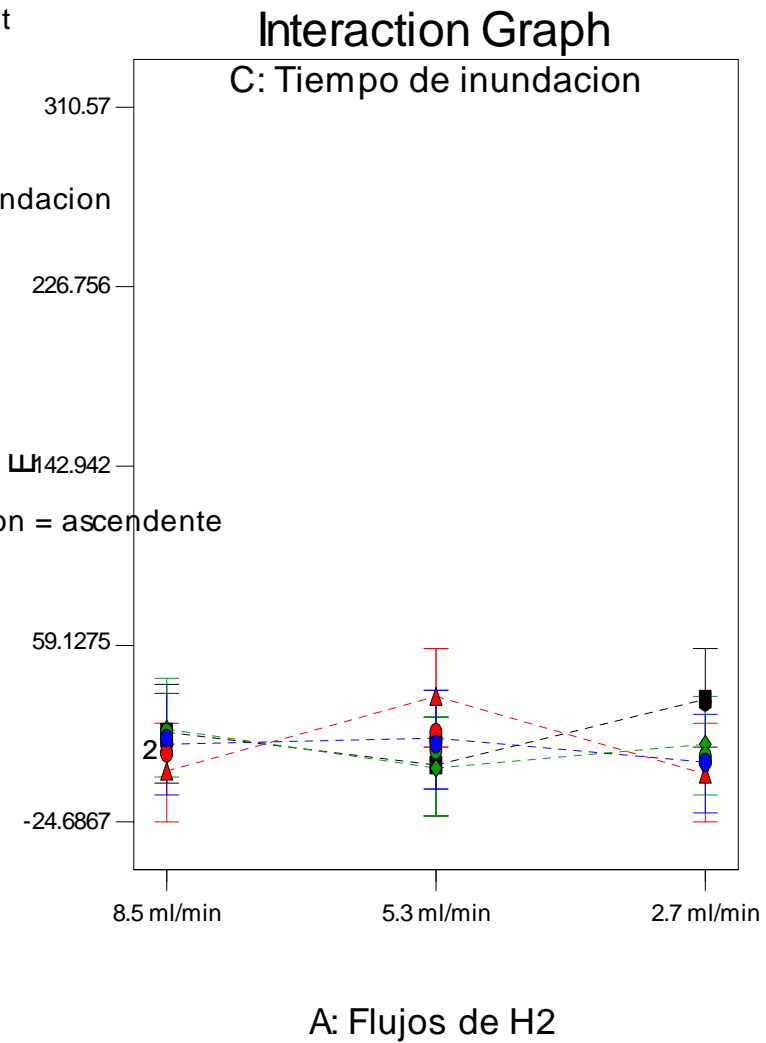


Figura A.XVIII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de E

DESIGN-EXPERT Plot

E

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

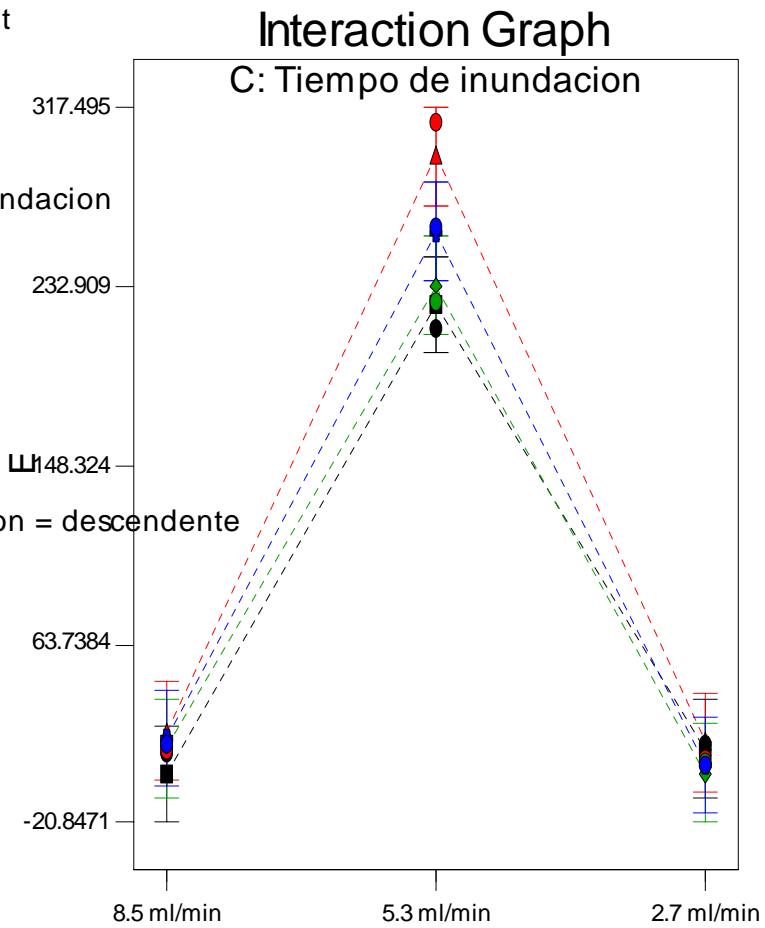
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente



A: Flujos de H2

Figura A.XVIII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de E

APÉNDICE XIX: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de F

DESIGN-EXPERT Plot

F

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min

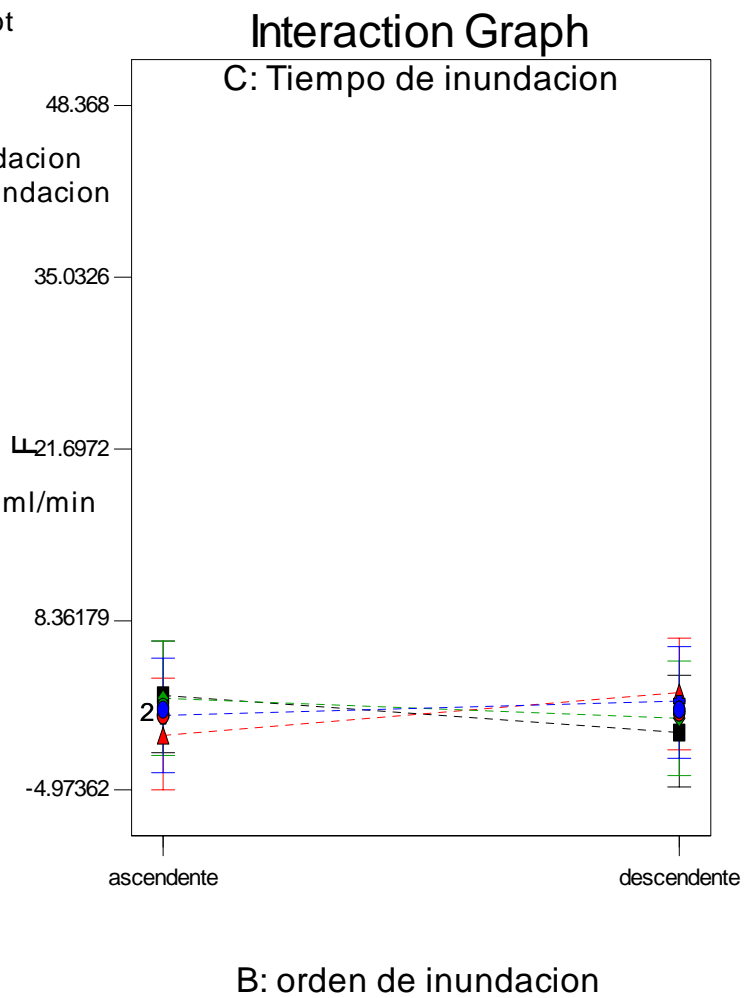


Figura A.XIX.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de F

DESIGN-EXPERT Plot

F

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min

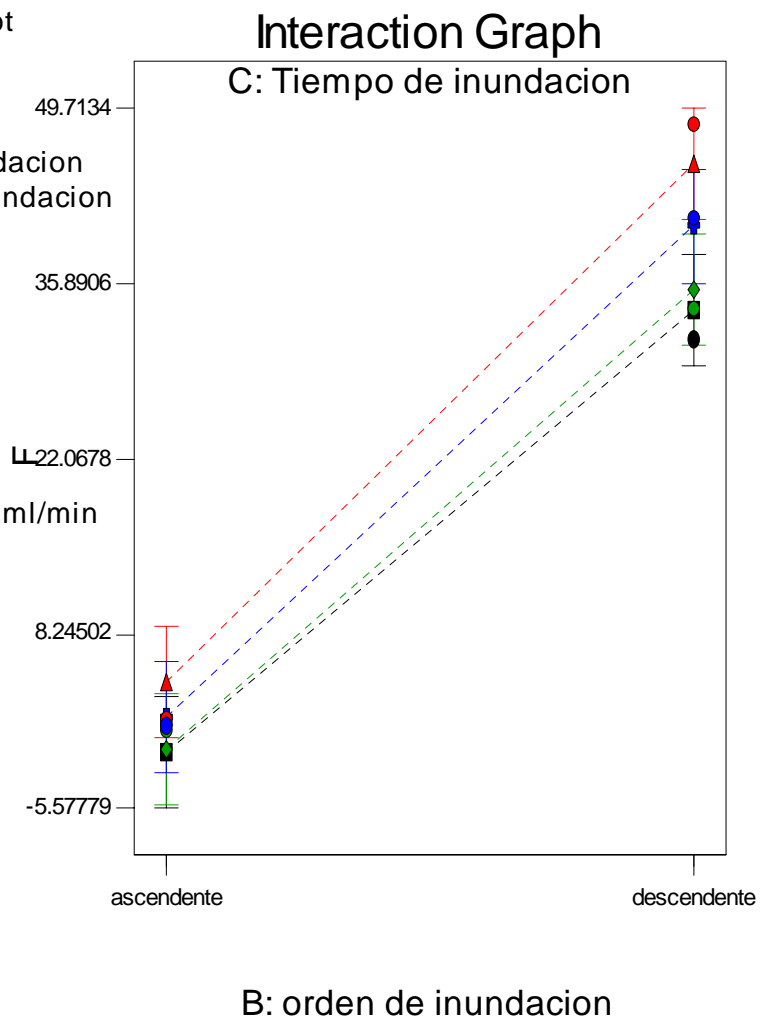


Figura A.XIX.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de F

DESIGN-EXPERT Plot

F

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

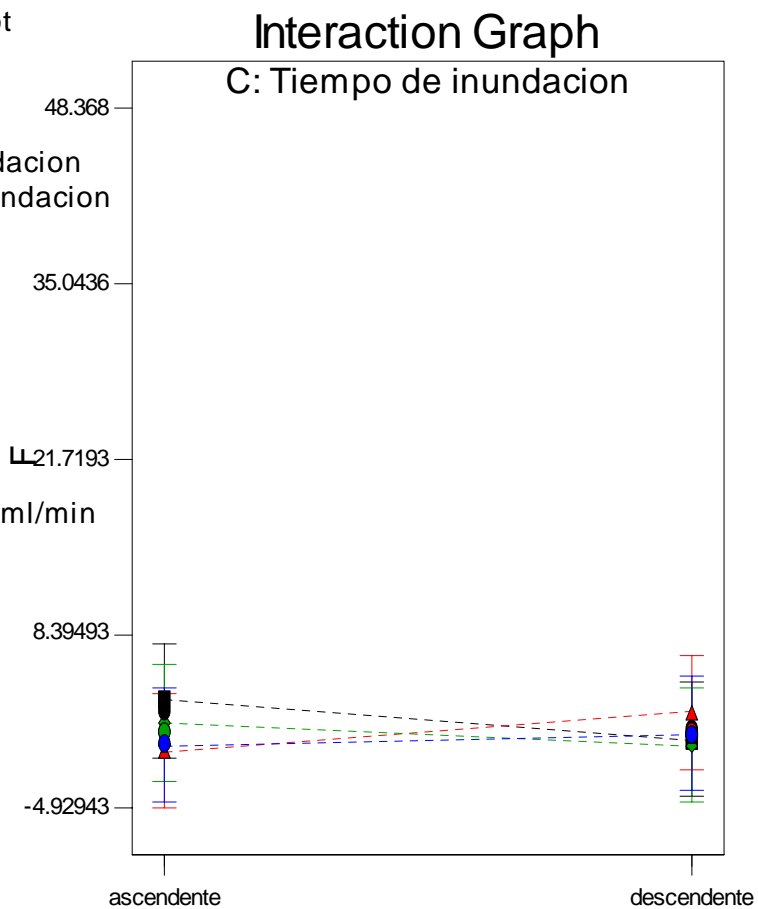
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XIX.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de F

APÉNDICE XX: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de F

DESIGN-EXPERT Plot

F

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

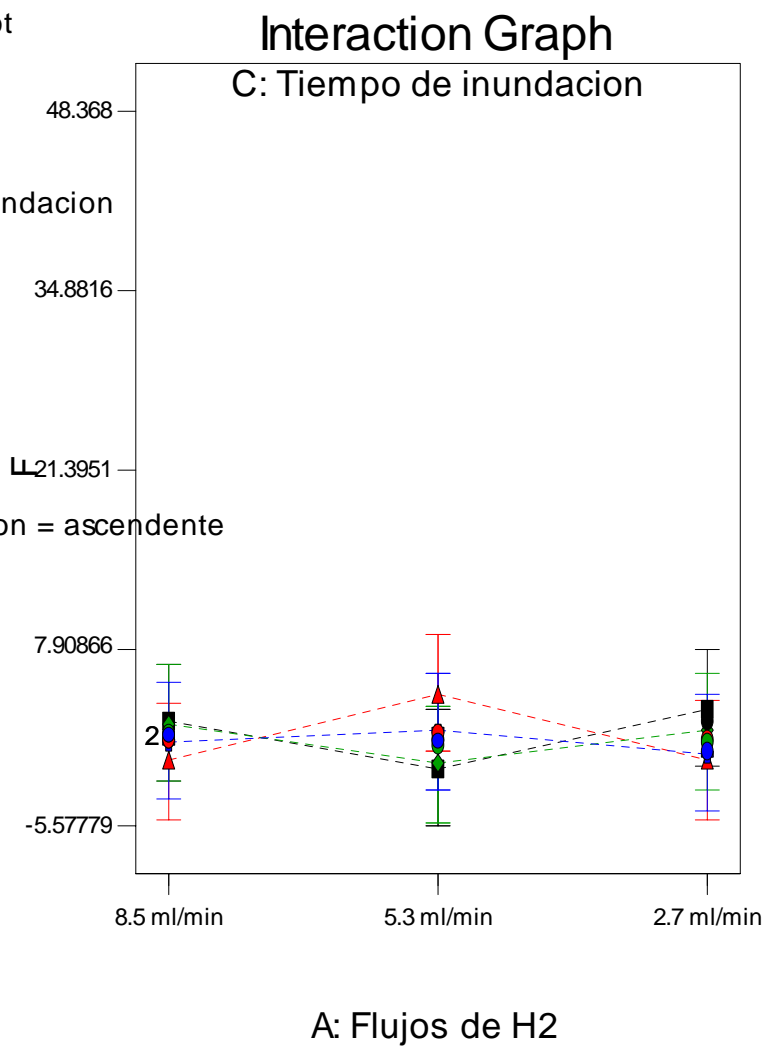


Figura A.XX.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de F

DESIGN-EXPERT Plot

F

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente

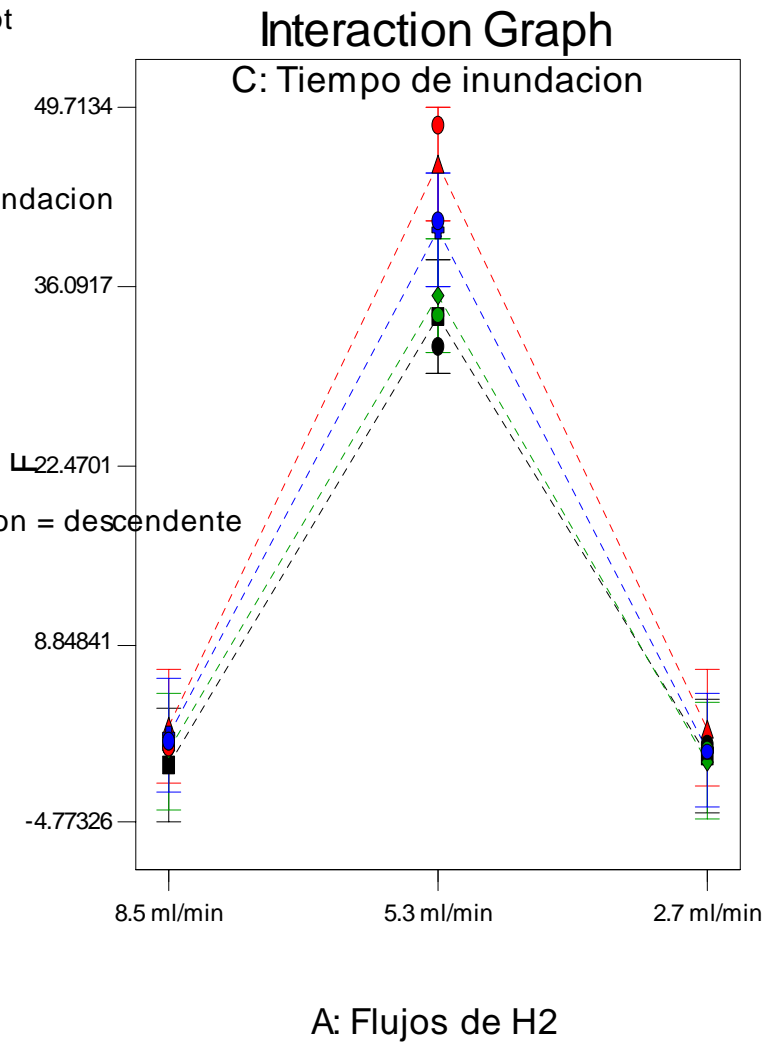


Figura A.XX.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de F

APÉNDICE XXI: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a diferentes flujos de H₂ para los valores de G

DESIGN-EXPERT Plot

G

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

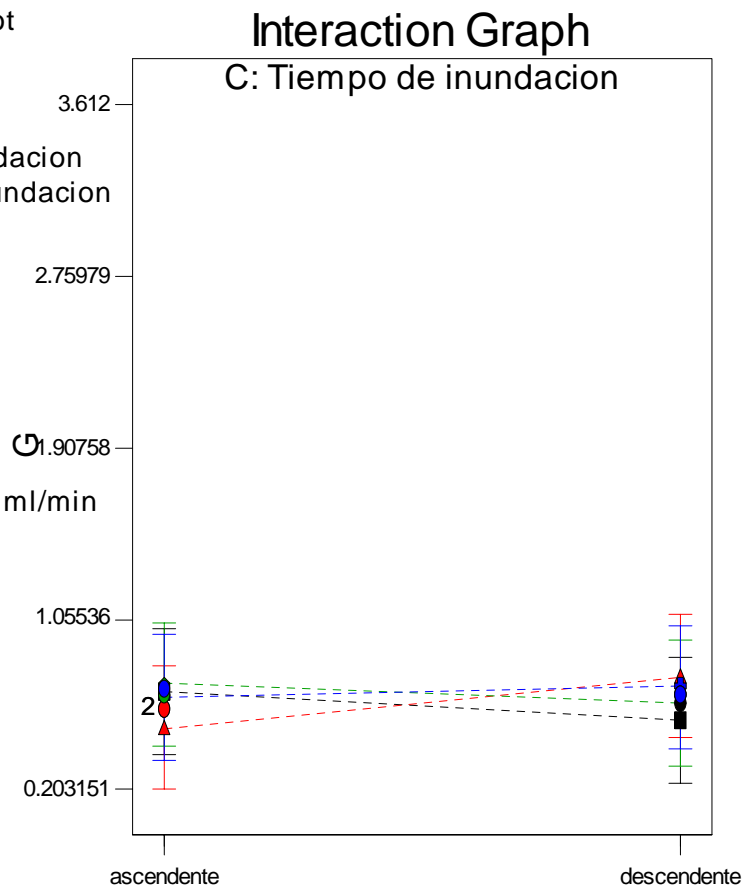
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 8.5 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XXI.1: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 8.5ml/min flujo de H₂ para los valores de G

DESIGN-EXPERT Plot

G

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 5.3 ml/min

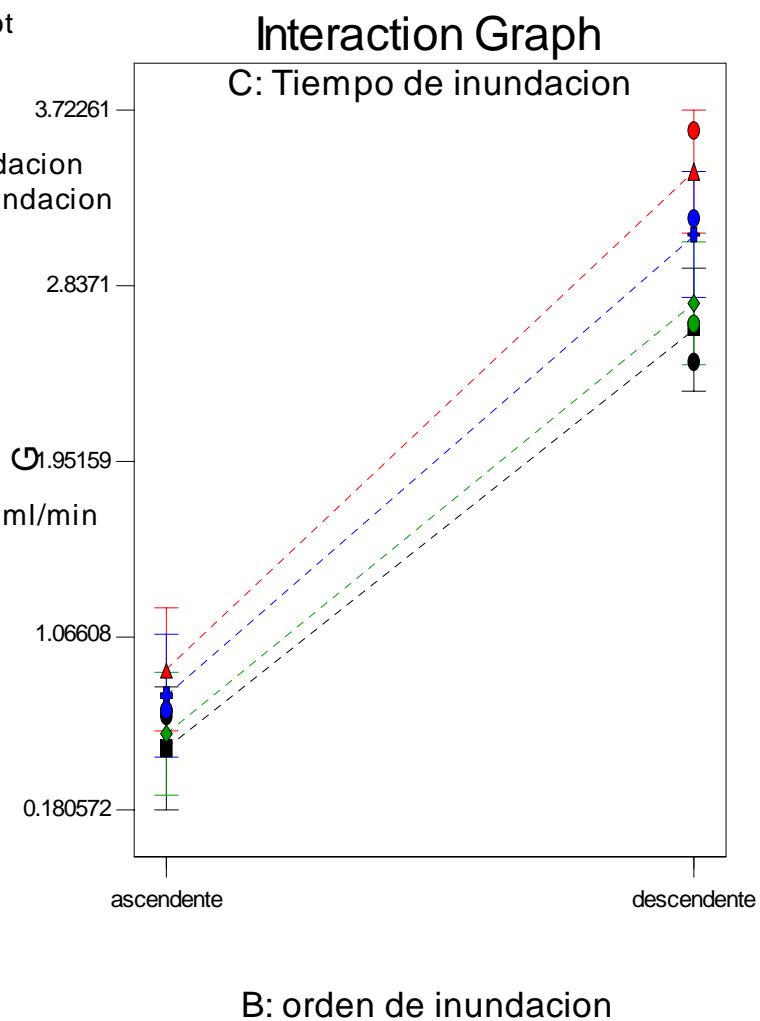


Figura A.XXI.2: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 5.3ml/min flujo de H₂ para los valores de G

DESIGN-EXPERT Plot

G

X = B: orden de inundacion

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

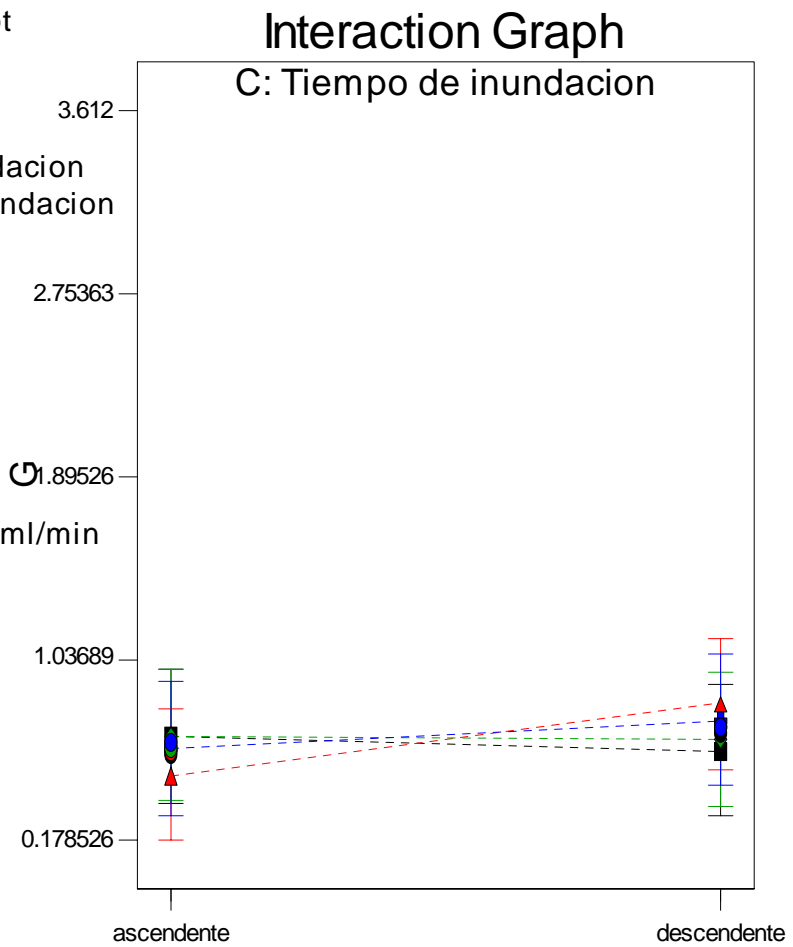
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

A: Flujos de H₂ = 2.7 ml/min



B: orden de inundacion

Figura A.XXI.3: Gráfica de interacciones del orden de inundación versus el tiempo de inundación a 2.7ml/min flujo de H₂ para los valores de G

APÉNDICE XXII: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus diferentes tiempos de inundación para los valores de G

DESIGN-EXPERT Plot

G

X = A: Flujos de H2

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = ascendente

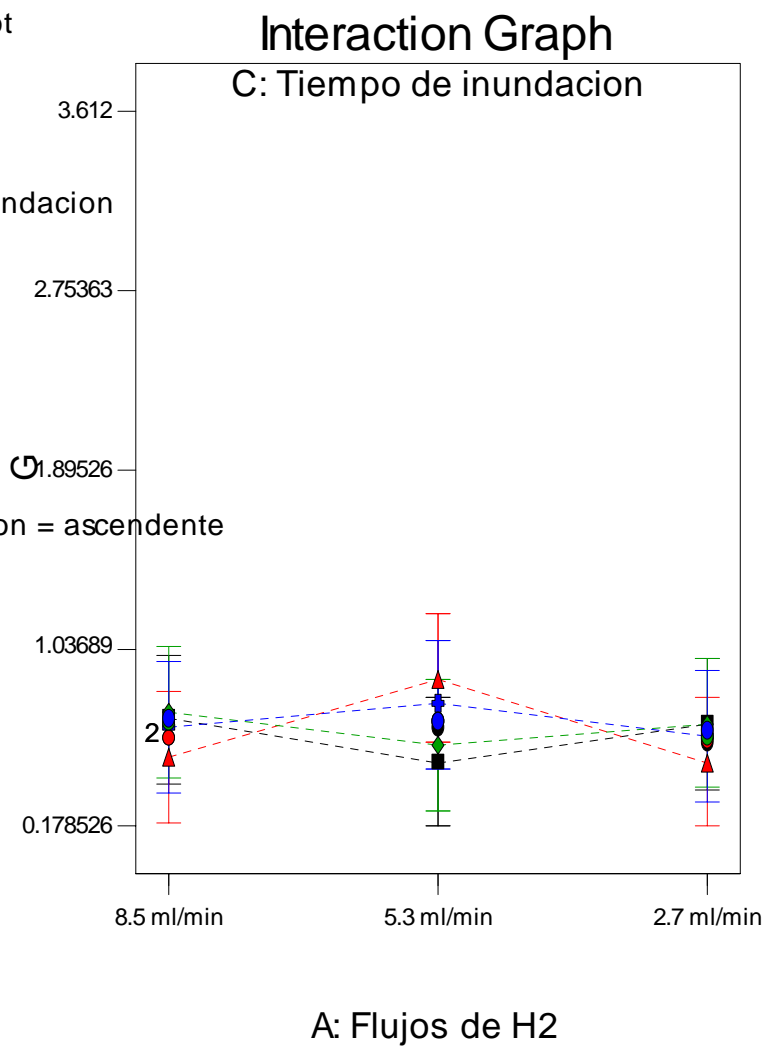


Figura A.XXII.1: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación ascendente para los valores de G

DESIGN-EXPERT Plot

G

X = A: Flujos de H₂

Y = C: Tiempo de inundacion

● Design Points

■ C1 Inicial

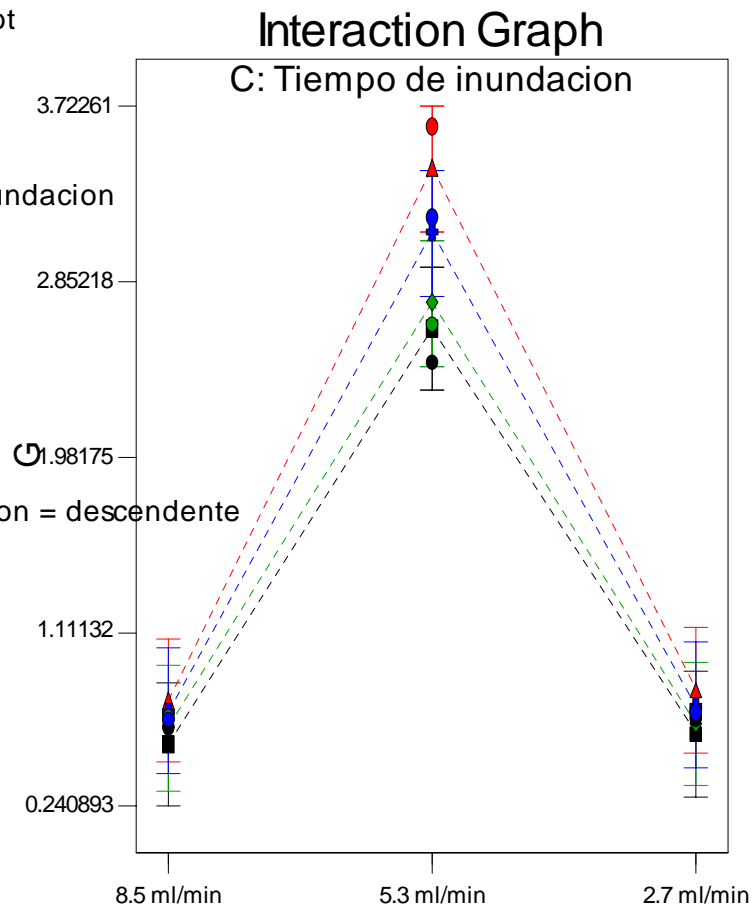
▲ C2 15 min

◆ C3 30 min

⊕ C4 45 min

Actual Factor

B: orden de inundacion = descendente



A: Flujos de H₂

Figura A.XXII.2: Gráfica de interacciones entre los flujos de H₂ versus el tiempo de inundación a orden de inundación descendente para los valores de G