

CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)

RESUMEN

Las celdas de combustible son dispositivos que generan energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno y cuyo subproducto es agua ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). Este artículo pretende mostrar el principio de funcionamiento, el estado del arte, el campo de aplicación y los costos de las celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico.

PALABRAS CLAVES: Celdas de combustible, membrana de intercambio protónico, hidrógeno.

ABSTRACT

Fuel cells are devices that convert hydrogen and oxygen into electricity, heat and water ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). This article pretends to explain the fundamentals, the state of art, application and costs of the PEM fuel cells.

KEYWORDS: Fuel cells, proton exchange membrane, hydrogen.

SANDRA M. ROZO Q.

Ingeniera Mecánico
Profesor Auxiliar
sandrarozoq@utp.edu.co

JUAN E. TIBAQUIRÁ G.

Ingeniero Mecánico. M.Sc.
Profesor Asociado
Universidad Tecnológica de Pereira
juantiba@utp.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible fueron descubiertas por William Grove en 1839 y su verdadero desarrollo se dio gracias a la carrera espacial. En principio las celdas de combustible son dispositivos que producen electricidad y calor combinando oxígeno con un combustible, el cual puede ser hidrógeno, sin involucrar un proceso de combustión a alta temperatura. Las celdas de combustible prometen ser la tecnología para el uso en el transporte y las aplicaciones portátiles libre de emisiones de carbono [1].

Una celda de combustible puede definirse como un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de la reacción entre el hidrógeno (H_2) y el oxígeno (O_2) en electricidad y calor. El subproducto de dicha reacción es agua (H_2O). Ver figura 1.

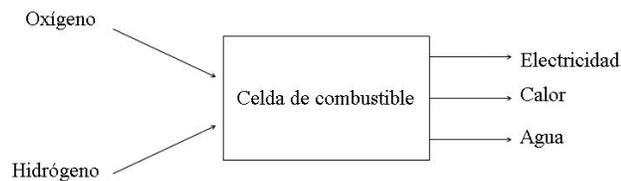
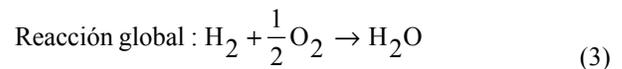
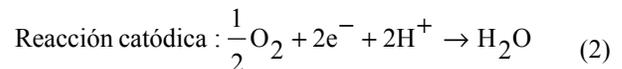
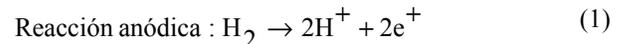


Figura 1. Entradas y salidas de una celda de combustible [;Error!Marcador no definido.].

Una celda de combustible está compuesta por dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una pila o batería

convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. En la figura 2 puede apreciarse el principio de funcionamiento de una celda de combustible.

Las reacciones químicas que tienen lugar en una celda de combustible son las siguientes:



Una arreglo simple de celda puede producir tan solo una diferencia de potencial entre 0.5 y 1 voltio, en consecuencia, para aplicaciones prácticas se deben realizar combinaciones en serie y en paralelo de tal forma que se aumente el voltaje y la corriente, flexibilidad que se puede hacer gracias a la capacidad que tienen las celdas de dejarse empaquetar en pilas.

Dejando de lado los aspectos de manufactura y costo de materiales, los dos problemas técnicos fundamentales que enfrentan las celdas de combustible son [1]:

- Lenta velocidad de reacción, lo que conlleva a tener corrientes y potencias pequeñas.
- El hidrógeno no es un combustible disponible fácilmente.

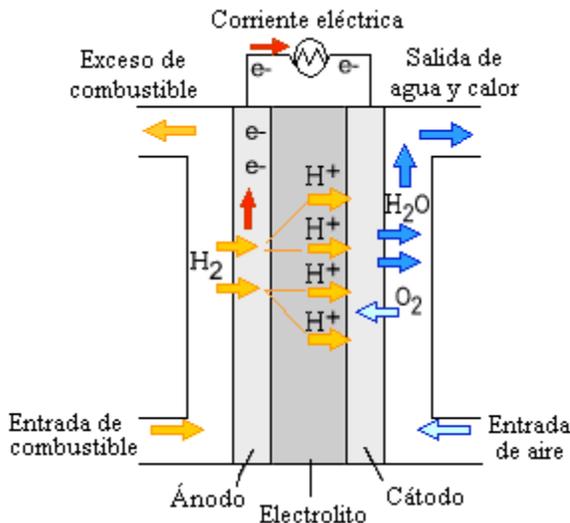


Figura 2. Principio de operación de una celda de combustible [1].

Los diferentes tipos de celdas de combustible son usualmente distinguidos por el tipo de electrolito que es usado. Hay seis tipos de celdas de combustible que han emergido como sistemas viables para la generación de energía. Dichos tipos de celdas de combustible, su temperatura de operación y campo de aplicación se muestran en la tabla 1.

| Tipo | Ión móvil | Temperatura de operación | Aplicación |
|-----------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Alcalina | OH^- | 50-200°C | Usado en vehículos espaciales (Apollo). |
| Membrana de intercambio protónico | H^+ | 30-100°C | Vehículos y aplicaciones móviles. Ciclos combinados de baja potencia. |
| Metanol directo | H^+ | 20-90°C | Dispositivos electrónicos de baja potencia. |
| Ácido fosfórico | H^+ | ~220°C | Ciclos combinados de alta potencia |
| Carbonato fundido | CO_3^{2-} | ~650°C | Ciclos combinados de media potencia |
| Óxido sólido | O^{2-} | 500-1000°C | Ciclos combinados desde 2 kW hasta multi-MW |

Tabla 1. Diferentes tipos de celdas de combustible, temperatura de operación y campo de aplicación [Error!Marcador no definido].

La cantidad de sistemas que usan celdas de combustible utilizados se ha incrementado vertiginosamente en la última década como se muestra en la figura 2. Pasando de alrededor 1000 unidades en 1996 a poco mas de 20000 el año pasado, a nivel mundial. Lo cual demuestra el gran interés que ha mostrado el mercado energético en los últimos años por la generación a partir de la tecnología de las celdas de combustible [1].

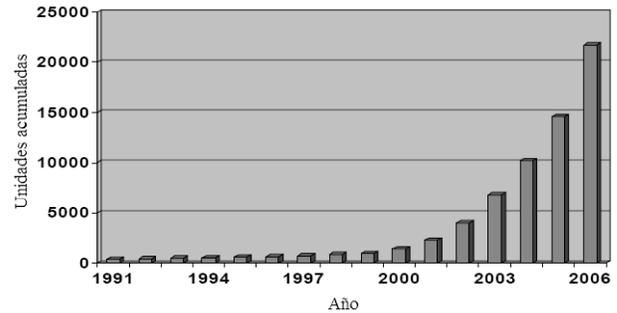


Figura 3. Cantidad de unidades de celdas de combustible acumuladas desde 1990 hasta 2006 [Error!Marcador no definido].

En la figura 3 se muestra la distribución de las celdas de combustible instaladas según el tipo. Como se nota las celdas de combustible tipo membrana intercambio protónico y metanol directo son las de mayor aplicación.

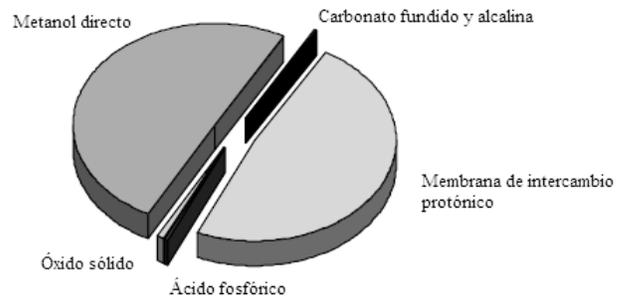


Figura 4. Tipo de celdas de combustible instaladas según encuesta tecnológica realizada en el año 2006 [Error!Marcador no definido].

2. CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

Las celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico (CCMIP) fueron desarrolladas por General Electric en los años 60 para la NASA. Durante los años 70 y comienzos de los 80 el interés por las CCMIP disminuyó debido a su costo comparado con los demás tipo de celdas de combustible. Su alto costo se debía a la gran cantidad de platino (Pt) usado como catalizador (alrededor de 28 mg/cm²). A mediados de los 80 y principio de los 90 renació el interés en las CCMIP puesto que las investigaciones realizadas desarrollaron membranas que requerían menor uso de platino. En la actualidad el uso del platino en las membranas de las celdas de combustible se ha reducido hasta el orden de 0.2 mg/cm².

Las CCMIP pueden usarse como fuentes de potencia para dispositivos tan pequeños como teléfonos móviles, computadores hasta grandes sistemas como botes, automóviles, buses o sistemas combinados de generación de calor y potencia.

La figura 4 muestra las partes que constituyen una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico.

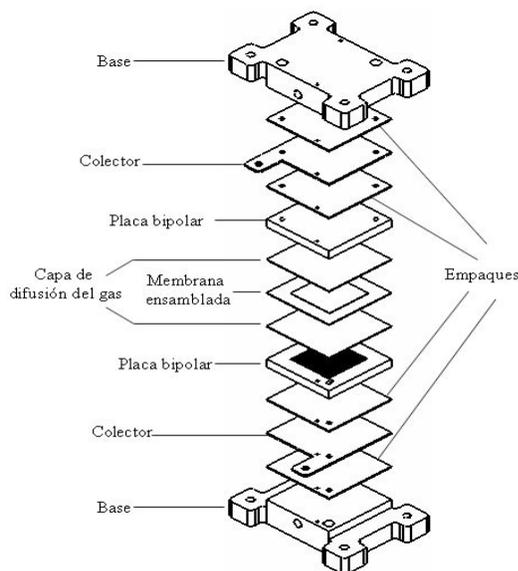


Figura 5. Esquema de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico.

2.1 Membrana ensamblada

Las CCMIP usan como electrolito una membrana polimérica que tiene la propiedad de permitir el paso de iones de hidrógeno (H^+). Generalmente esta membrana es conocida como MEA por sus siglas en inglés (Membrane Electrode Assembly). Esta membrana ensamblada consiste de dos capas catalizadoras (ánodo, cátodo) y la membrana de intercambio protónico. Típicamente en una celda de combustible el lado por donde se suministran el hidrógeno y el oxígeno son conocidos como ánodo y cátodo respectivamente. En la figura 5 la posición de cada uno de los elementos de una CCMIP desde una vista lateral.

El mejor catalizador es el platino. La capa catalizadora es formada usando pequeñas partículas de platino que se adhieren a partículas mas grandes de carbón. De tal manera que el platino queda homogéneamente distribuido en toda la superficie de la capa catalizadora que está en contacto con los reactantes. El platino tiene la propiedad de catalizar reacciones y sobrevivir por largo tiempo sin degradarse. La capa catalizadora es aplicada a la membrana de intercambio protónico usando el método de laminado, aspersión o procesos de impresión. En la figura No. 6 puede apreciarse una membrana ensamblada cuya área efectiva es de 5 cm^2 .

La membrana de intercambio protónico es una hoja de plástico delgado que funciona como aislante electrónico, pero también como un excelente conductor de protones. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, a los cuales se les añaden grupos de ácido sulfónico (SO_3).

Estos son conocidos como fluoropolímeros sulfonados. El tipo de membrana mas usada es conocida como NAFION la cual fue desarrollada por Dupont.

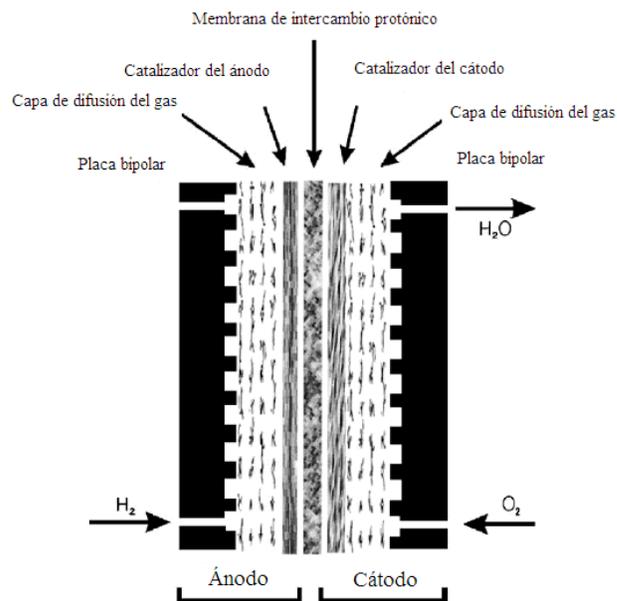


Figura 6. Vista lateral de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico [¡Error! Marcador no definido.].



Figura 7. Membrana ensamblada. Área activa de 5 cm^2

La membrana de intercambio protónico es una hoja de plástico delgado que funciona como aislante electrónico, pero también como un excelente conductor de protones. Los materiales utilizados para este tipo de membranas son polímeros fluorocarbonados parecidos al teflón, a los cuales se les añaden grupos de ácido sulfónico (SO_3). Estos son conocidos como fluoropolímeros sulfonados. El tipo de membrana mas usada es conocida como NAFION la cual fue desarrollada por Dupont.

En la figura 4 se aprecia a ambos lados otra región conocida como capa de difusión del gas. Generalmente es una hoja de papel carbón (0.2 - 0.5 mm de espesor) usada para asegurar una buena conexión eléctrica entre la capa catalizadora y las placas bipolares. Adicionalmente la

capa de difusión del gas se encarga de sacar el agua que se forma en la celda de combustible.

2.2 Placas bipolares

Su principal función es distribuir uniformemente el hidrógeno y el oxígeno. Además se encargan de sacar el agua formada y transmitir la corriente eléctrica hacia los colectores que están conectados a la carga. Los catalizadores del ánodo y el cátodo se ponen en contacto por la parte de atrás con placas bipolares. Típicamente se usa grafito para construir las placas bipolares.

En la figura 7 puede verse un diseño típico de los canales en una placa bipolar.

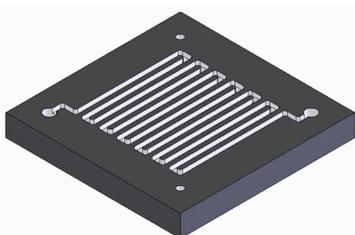


Figura 7. Placa bipolar. Área de activa de 5 cm²

3. MÁXIMO VOLTAJE (E) Y MÁXIMA EFICIENCIA (η_{\max}) QUE SE PUEDE OBTENER DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

La energía libre de Gibbs puede definirse como la energía disponible que posee un sistema para realizar trabajo externo, ignorando cualquier trabajo hecho como producto de un cambio en el volumen o en la presión del sistema. En una celda de combustible el trabajo externo corresponde al movimiento de los electrones a través del circuito. De tal forma que la máxima cantidad de energía que puede entregar una celda de combustible puede ser vista en términos de la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos (H₂O) y de los reactantes (H₂ y O₂). Ver ecuación 4.

$$\Delta G_f = G_{f,\text{productos}} - G_{f,\text{reactantes}} \quad [\text{kJ}] \quad (4)$$

Aplicando la ecuación (4) por unidad de mol a la reacción global de una celda de combustible mostrada en la ecuación (3) se obtiene:

$$\Delta \bar{g}_f = \left(\bar{g}_f \right)_{\text{H}_2\text{O}} - \left(\bar{g}_f \right)_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} \left(\bar{g}_f \right)_{\text{O}_2} \quad [\text{kJ/mol}] \quad (5)$$

Donde:

$$\Delta \bar{h}_f = \Delta \bar{h}_f - T \Delta \bar{s} \quad [\text{kJ/mol}] \quad (6)$$

$\Delta \bar{h}_f$: Variación de la entalpía molar de formación

$\Delta \bar{s}$: Variación de la entropía molar de formación

T : Temperatura

La energía libre de Gibbs cambia con la temperatura y el estado. En la tabla 2 se muestra el valor de $\Delta \bar{g}_f$ para diferentes temperaturas.

| Fase del agua en los productos | Temp. [°C] | $\Delta \bar{g}_f$ [kJ/mol] | E [V] | η_{\max} |
|--------------------------------|------------|-----------------------------|-------|---------------|
| Líquida | 25 | -237.2 | 1.23 | 0.83 |
| Líquida | 80 | -228.2 | 1.18 | 0.80 |
| Gas | 80 | -226.1 | 1.17 | 0.79 |
| Gas | 100 | -225.2 | 1.17 | 0.79 |
| Gas | 200 | -220.4 | 1.14 | 0.77 |
| Gas | 400 | -210.3 | 1.09 | 0.74 |
| Gas | 600 | -199.6 | 1.03 | 0.70 |
| Gas | 800 | -188.6 | 0.98 | 0.66 |
| Gas | 1000 | -177.4 | 0.92 | 0.62 |

Tabla No. 2 Variación de la energía libre de Gibbs para la reacción $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ a diferentes temperaturas y valor del voltaje de circuito abierto reversible

Si no hay pérdidas es decir si el proceso es reversible entonces toda la energía libre de Gibbs debería convertirse en energía eléctrica. Este concepto es el usado para definir el máximo voltaje que puede obtenerse de una celda de combustible, el cual es llamado voltaje de circuito abierto reversible (E).

En la ecuación 1 se ve que una molécula de hidrógeno (H₂) se disocia en 2 moléculas de electrones. Sabiendo que una mol de electrones es 6.022×10^{23} electrones (Número de Avogadro, N) y que la carga de un electrón (e) es 1.602×10^{-19} C (coulombs). La carga total producida por 1 moles de electrones es conocida como la constante de Faraday.

$$F = N \cdot e = 96485 \text{ C} : \text{Constante de Faraday} \quad (7)$$

El trabajo eléctrico realizado en la celda de combustible puede calcularse usando el voltaje de circuito abierto reversible (E) y la carga alrededor del circuito así:

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{Carga} \times \text{voltaje} = -2FE \quad [\text{J}] \quad (8)$$

Si el sistema es reversible, es decir no hay pérdidas, entonces el trabajo eléctrico será igual al cambio de la energía libre de Gibbs liberado en la reacción, así:

$$\Delta \bar{g}_f = -2FE \quad [\text{kJ/mol}] \quad (9)$$

Despejando el voltaje de circuito abierto:

$$E = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{2F} \quad (10)$$

La tabla No. 2 muestra la variación del voltaje de circuito abierto reversible con respecto a la temperatura.

Para calcular la máxima eficiencia que puede obtenerse de una celda de combustible se compara la energía eléctrica producida con el máximo calor que liberarían los reactantes en un proceso de combustión. El máximo calor que producirían los reactantes se calcula usando la definición de poder calorífico. El poder calorífico se define como la cantidad calor obtenida de un proceso de combustión completa cuando la temperatura de los reactantes es la misma de los productos. El poder calorífico puede ser superior si el agua en los productos de combustión esta en el estado líquido o inferior si está forma gaseosa. El poder calorífico inferior para la reacción mostrada en la ecuación (3) es 241.83 kJ/mol y el superior es de 285.84 kJ/mol. La máxima eficiencia de la celda de combustible es calculada basada en el poder calorífico superior según la siguiente ecuación:

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \quad (11)$$

Valores para esta eficiencia se incluyen en la tabla 2 para diferentes temperaturas de operación de la celda de combustible.

4. HIDRÓGENO

Aunque las celdas de combustible, cualquiera que sea su tipo, inicialmente están pensadas para operar usando H₂ puro como combustible. Desafortunadamente el uso del hidrógeno todavía presenta muchos retos de carácter técnico. El más importante de ellos esta relacionado con la gran cantidad de energía que se requiere para su producción. Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante del universo se encuentra ligado a otros elementos formando compuestos (hidrocarburos, agua y otros), lo que hace necesario una cierta cantidad de energía para extraerlo. Si es extraído a partir de hidrocarburos el proceso involucra la producción de gases contaminantes como el CO₂, lo cual no soluciona el problema relacionado con la contaminación ambiental. Si es obtenido a partir de agua mediante electrolisis, el proceso necesita grandes cantidades de energía eléctrica (producida a partir de combustibles fósiles), lo cual lo hace costoso. La única forma de generar hidrógeno con cero emisiones de CO₂ es utilizando fuentes de energía renovable (solar, eólica). También es posible producir

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La sociedad contemporánea disfruta al momento de energía relativamente barata para los medios de transporte, pero el fin de la era de los combustibles fósiles está a punto de finalizar. De ahí la necesidad de

desarrollar nuevas fuentes de energía para el transporte y los dispositivos móviles. Las celdas de combustible tipo membrana tipo protónico se perfilan como una de las opciones más viables. Todavía se requiere más investigación para:

Disminuir los costos actuales que son de alrededor de \$1000 US/kW. La mayor parte de estos costos corresponden a la membrana en las CCMIP.

Desarrollar mejores métodos de producción de hidrógeno.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] V.M. Vishnyakov. Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum* 80 (2006) 1053–1065. 2006.
- [2] James Larminie and Andrew Dicks., *Fuel cell Systems*. Second edition. Wiley. 2003.
- [3] Nagamoto, H. *Fuel Cells: Electrochemical Reactions*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. 2006. Pags. 3359-3367
- [4] Kerry-Ann Adamson, Gemma Crawley, *Fuel Cell Today 2006 Worldwide Survey*. Fuel cell Today – January 2006. www.fuelcelltoday.com
- [5] BÁEZ BÁEZ, Víctor y RODRÍGUEZ, Valmore. *Celdas de combustible. Presente, futuro y su impacto en la industria petrolera*. Caracas: Acta Científica Venezolana, Vol. 50, Suplemento No. 1, 26-33 1999. Disponible en: www.acta.ivic-ve/50-1s/articulo4/pdf
- [6] BRANDON, Nigel. *Fuel cell*. Londres: Imperial Collage, 2004. Disponible en: www.sciencedirect.com
- [7] CANO CASTILLO, Ulises. Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. México: boletín iie Septiembre/Octubre de 1999. Disponible en: www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf
- [8] DEPARTAMENTO DE ENERGIA DE ESTADOS UNIDOS. Types of Fuel Cells. Washington: DOE - Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program. Disponible en: www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html
- [9] RUBIO, Miguel A. Una librería de modelado orientada a objetos para celda de combustible PEM con modélica. España. Disponible en: www.isa-r.uclm.es/xxvjornadas/confMan_1.7/SUBMISSIONS/92-igogonzge.pdf
- [10] ZUBCU, Victor; MILER, Mihai Cristian; <<y otros>>. Fuel cell – an alternative for power and heat generating. Iasi, junio 2004. Disponible en: http://www.cnr-cme.ro/foren2004/lucrari_foren_en/s5/pdf_poster_s5/s5p-19-en.pdf