

Optimización de una celda combustible de hidrógeno

Optimization of a hydrogen fuel cell

^aMaribel Montoya García, Magíster en Química, Profesor auxiliar
Escuela de Tecnología Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

^bHenry Reyes Pineda, Director Maestría en Química, Universidad del Quindío

^bGrupo Químico de Investigación y Desarrollo Ambiental, Universidad del Quindío, Armenia, Colombia

maribelm@utp.edu.co

hreyes@uniquindio.edu.co

Resumen— Mediante un estudio realizado a una celda combustible de hidrógeno se pudo comparar su funcionamiento con la membrana Nafion 117 y sin ella, bajo diferentes condiciones de operación. Estas condiciones permitieron analizar el avance de la reacción con el tiempo del Grado de Conversión, el Rendimiento Eléctrico, la productividad específica, y el Consumo Energético Específico. Las figuras de mérito que se obtienen a partir de estas comparaciones son utilizadas para evaluar el funcionamiento de la celda combustible de hidrógeno.

Palabras clave— Membrana Nafion, Productividad, Rendimiento eléctrico, celda combustible de hidrógeno.

Abstract— Through a study of a hydrogen fuel cell is able to compare its performance with the Nafion 117 membrane and without it, under different conditions of operation these conditions made it possible to analyze the progress of the reaction with the time of the degree of Conversion, the electrical performance, productivity, and the specific energy consumption. The figures of merit that is obtained from these comparisons are used to evaluate the function of the hydrogen fuel cell.

Key Word— Nafion membrane, productivity, the electrical performance, hydrogen fuel cell.

I. INTRODUCCIÓN

Los parámetros claves en el control de una celda combustible son el potencial de electrodo de trabajo y la distribución de corriente, los cuales dependen de muchos factores, entre los que cabe destacar: la transferencia de materia, las condiciones hidrodinámicas y el voltaje total de la celda, U_c [1]. Sin embargo, muchas veces es imposible monitorizar estos parámetros principales y hay que recurrir a la medida de otros parámetros como: la intensidad total, (el potencial de electrodo) y el voltaje total de la celda. Así en el control de una celda combustible de hidrógeno (o la operación de una celda PEM) se puede llevar a cabo mediante el control de una de estas tres variables: potencial de electrodo, voltaje total o intensidad total [2, 3]. En este trabajo se mostrará el desarrollo y análisis para el diseño preliminar de una celda combustible de hidrógeno,

utilizando Membranas Nafion 117, operando tanto a potencial como a intensidad constante.

II. CONTENIDO

A. MÉTODOS DE OPERACIÓN EN CELDAS COMBUSTIBLES DE HIDRÓGENO (PEM)

1. Operación A Potencial De Electrodo Constante (Modo Potenciostático)

El potencial del electrodo está relacionado con la selectividad de las reacciones electroquímicas, y es un parámetro complejo que depende de muchos factores tales como la distribución de corriente, las conductividades eléctricas del electrodo y del electrolito, así como de las concentraciones de los reactivos y de los productos. Para este tipo de operación el producto de interés es el hidrógeno producido [4].

El control potenciostático se consigue con el uso de un potenciostato que ajusta el potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia. Este método de trabajo se suele utilizar a escala de laboratorio, sin embargo es difícil de aplicar a escala piloto e industrial debido al costo excesivamente elevado de los equipos de alta potencia y a la fiabilidad de los electrodos de referencia en medios muy oxidantes o cuando la intensidad de trabajo es muy elevada [5].

2. Operación A Voltaje Total De Celda Constante

Una alternativa de trabajo diferente a la anterior, consiste en controlar el voltaje total de la celda combustible, U_c . Procesos típicos en los que se utiliza esta forma de trabajo son las industrias de generación de hidrógeno para la industria automotriz.

Si se considera un reactor electroquímico de compartimentos separados, el voltaje de la celda combustible de hidrógeno, U_c está formado por cuatro contribuciones.

$$U_c = E_{eq} + \eta_a + |\eta_c| + \sum IR \quad (1)$$

El primer término E_{eq} es la diferencia de los potenciales de equilibrio del ánodo y del cátodo y viene determinada por la ecuación de Nerst. η_a y η_c corresponden a las sobretensiones del ánodo y del cátodo respectivamente [6]. La sobretensión se define como la diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial de equilibrio y depende de una forma más o menos compleja de la densidad de corriente según las reacciones electroquímicas que tienen lugar. El último término, representa las caídas óhmicas de potencial:

$$\sum IR = IR_{circuito} + IR_{anódico} + IR_{catódico} + IR_{separador} \quad (2)$$

Y se debe a la resistencia del electrolito de cada uno de los compartimentos al paso de la corriente eléctrica, a la resistencia del separador, y a la resistencia de las conexiones entre la fuente de alimentación y los electrodos.

B. EMPLEO DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico separan los iones de un electrolito teniendo en cuenta su polaridad y su carga eléctrica. Existen algunas desventajas asociadas al uso de membranas poliméricas como separadores en reactores electroquímicos y celdas combustibles de hidrógeno. El principal inconveniente es que la estabilidad química y térmica de las membranas poliméricas no es siempre la adecuada, especialmente en medios fuertemente ácidos. Otro problema habitual que afecta a la durabilidad de las membranas de intercambio iónico es el "fouling" (ensuciamiento). Este fenómeno se debe a la presencia de moléculas orgánicas voluminosas, como impurezas, que se introducen en la matriz del separador causando un aumento de su resistencia y una disminución en su selectividad. Es por ello que lo más adecuado en este tipo de celdas es utilizar otro tipo de membrana, especialmente la Nafion 117 [7].

La resistencia mecánica y dimensional, la resistencia química y la resistencia térmica, están garantizadas en el caso de membranas Nafion, debido a su composición y estructura [8]. Por otro lado, la permeabilidad y selectividad a determinados iones y especies, que son características propias de las membranas de intercambio iónico, no son importantes en el caso de membranas Nafion 117.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería. Consiste en la producción de electricidad mediante el uso de químicos, que usualmente son hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como elemento combustible, y el oxígeno es obtenido directamente del aire.

También pueden ser usados otros tipos de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula, tales como el gas metano, metanol, etanol, gasolina o diesel entre otros.

Debido a que la generación de energía eléctrica es directa, la eficiencia que alcanza una celda de combustible puede ser muy elevada, además al no tener partes en movimiento son muy

silenciosas. Sumado a todo esto hay que agregar que la celda de combustible no usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación.

Las celdas de combustible individuales pueden combinarse para producir motores más potentes impulsados por ejemplo a hidrógeno.

C. DETALLE EXPERIMENTAL

Para evaluar el comportamiento de la celda combustible de hidrógeno (PEM), se utilizaron cuatro electrodos de acero, previamente activados en ácido sulfúrico 1 M y una membrana Nafion 117; se determinó el grado de conversión X , el rendimiento eléctrico ϕ , la productividad específica η y el Consumo Energético Específico, E_s [4, 9].

Para este tipo de procesos, en donde reacciona el agua para generar hidrógeno, mediante una electrólisis, se trabajó mediante técnica potencioestática (Potencial constante) y galvanostática (Intensidad constante); donde se realizó una curva de Densidad de corriente para determinar los parámetros de potencial e intensidad seleccionados, los cuales se encuentran dentro del rango recomendado por la Ingeniería Electroquímica [5, 10].

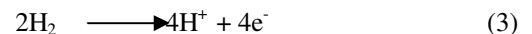
Para la electrólisis se utilizaron diferentes geometrías de la celda combustible, siendo la forma cilíndrica, mostrada en la Figura 1, la más adecuada, por su fácil manipulación.



Figura 1: Celda Combustible con Membrana Nafion 117

Como ánodo se utilizó un electrodo de acero y como cátodo electrodo de acero recubierto con membrana Nafion 117.

En el ánodo de una celda de combustible, el hidrógeno se ioniza, liberando los electrones y creando protones de H^+ .



Esta reacción libera energía. Al lado del cátodo, el oxígeno reacciona con electrones tomados del electrodo, e iones de H^+ del electrolito, para formar el agua.



Las reacciones se producen continuamente, los electrones producidos en el ánodo atraviesan el circuito eléctrico hacia el cátodo; mientras que los iones de H^+ atraviesan el electrolito.

El hidrógeno producido se recogió sobre agua; para calcular el volumen se tiene en cuenta que: de acuerdo a la Ley de Henry a temperatura constante la cantidad de gas disuelta en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce el gas sobre el líquido, de acuerdo a la expresión:

$$M = K * P \quad (5)$$

Donde, M es la concentración molar del gas.; K es la Constante de Henry ($7,8 \times 10^{-4}$ M/ mmHg); P es la presión parcial del gas.

Por lo tanto: $M_{\text{H}_2} = 0,0062$ mol/L
 $P = 7,94$ mmHg = $0,0104$ atm

De la ecuación de Estado se obtiene que el volumen generado de H_2 es:

$n = 0,0062 \times 1,35 = 0,00855$ moles
 $V = 19,97$ L

Se empleó agua desionizada, a la cual se le adicionaron 0,2 g de KOH como catalizador [2, 11]. El volumen total de la celda es de 1,3 L, observándose que durante el proceso se gastaron entre 8 y 10 ml de agua desionizada.

Antes de comenzar las ensayos en la celda combustible, los ánodos de acero se tratan con una solución de H_2SO_4 1 M durante 72 horas con el fin de obtener una película de óxidos de plomo y estaño, fundamentalmente PbO_2 sobre la superficie del electrodo, que son buenos conductores de la corriente eléctrica y protegen al electrodo de la corrosión [6].

En la figura 2 se observa el electrodo de acero empleado en la celda combustible.



Figura 2: Electrodo de acero y membrana NAFION 117

El ánodo de acero tiene un área aproximada de $7,9 \text{ cm}^2$ y el cátodo está conformado por cuatro placas cuadradas de acero cada una con un área aproximada de 79 cm^2 . Posteriormente éste cátodo es recubierto con la membrana Nafion 117 con área de 40 cm^2 .

Los electrodos se conectan a una fuente de alimentación, se llevaron a cabo ensayos a diferencia de potencial constante de 3,5 y 7,0 V y a intensidad constante de 1,5 y 3,0 A. Cuando se trabaja a diferencia de potencial constante se sigue la evolución de la intensidad con el tiempo, utilizando un amperímetro, mientras que cuando se trabaja a intensidad constante se sigue la evolución de la diferencia de potencial con el tiempo; cada quince minutos se toman muestras para determinar la variación de la concentración y el cambio en el volumen del agua en la celda combustible.

D. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Grado De Conversión, X: Se define como el cociente entre los moles de reactivo reaccionados y los moles iniciales del mismo, (con respecto al hidrógeno):

$$X_{(t)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (6)$$

Donde, C_0 es la concentración inicial de reactivo; C_t es la concentración del mismo en un instante de tiempo determinado.

Para una celda combustible de hidrógeno PEM, operando en condiciones de máxima velocidad de reacción, es decir a un potencial tal que la densidad de corriente sea igual o superior que la densidad de corriente límite, la conversión de la especie reaccionante aumenta de forma exponencial con el tiempo y depende del coeficiente de transferencia de materia, k, y de la superficie específica del electrodo, a_e , según la expresión:

$$X_{(t)} = 1 - e^{(-k * a_e * t)} \quad (7)$$

Donde, $k * a_e$ es el coeficiente de transferencia de materia; a_e la superficie específica del electrodo.

2. Rendimiento Eléctrico o rendimiento farádico, ϕ : Representa el cociente entre la carga eléctrica teórica necesaria para que reaccione el compuesto de interés y la carga total realmente aplicada:

$$\phi(t) = \frac{nF[C_0 - C_t] * V}{\int_0^t I(t) dt} * 100 \quad [\%] \quad (8)$$

Donde, n es el número de electrones que intervienen en el proceso; V es el volumen de la celda (1,3 L); F constante de Faraday.

3. Productividad Específica, η : Se define como la masa de producto obtenida (hidrógeno) por unidad de tiempo y por unidad de volumen. Este parámetro está relacionado con la inversión necesaria para conseguir una determinada producción:

$$\eta(t) = \frac{M[C_0 - C_t]}{t} \quad [\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}] \quad (9)$$

Donde, M es la masa molar del hidrógeno.

Aquí se muestran los resultados obtenidos con la celda combustible de hidrógeno operando con y sin membrana Nafion 117. Se compararon las dos formas de operación, para el mismo voltaje de operación, así como también a diferente intensidad, observándose que es más recomendable trabajar en modo potencioestático, debido al control de la reacción, por ello se muestran los datos a potencial constante.

La Figura 3 muestra la evolución de la densidad de corriente para la celda combustible de hidrógeno sin la membrana Nafion 117 operando a los potenciales de trabajo de 3,5 y 7,0 V

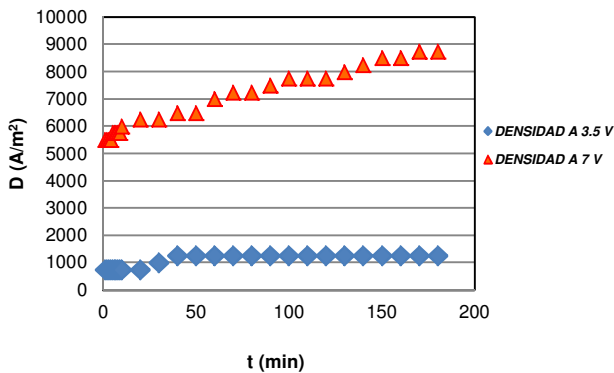


Figura 3: Curva de densidad de corriente sin membrana

El aumento inicial de la intensidad con el tiempo se debe a la activación de la superficie de los electrodos de acero que están recubiertos de una capa de óxido conductor de la corriente eléctrica producto de la etapa de tratamiento [6]. Una vez el electrodo se ha activado, cuando se opera a 3,5 V, la intensidad permanece prácticamente constante, debido a que para este voltaje de trabajo, la oxidación del agua es más lenta que a 7,0 V. Sin embargo cuando se trabaja a potencial de trabajo de 7,0 V, el agua se oxida más rápidamente, pudiendo llegar a agotarse, lo cual puede hacer que aparezcan sobretensiones de concentración que serían las responsables de que la intensidad permanezca constante con el tiempo para el menor voltaje de trabajo. En ambos casos cabe esperar que la resistencia de los distintos componentes de la celda combustible permanezca constante debido a la conductividad de la solución como consecuencia del exceso de KOH (catalizador) presente.

Por lo anterior, se seleccionó como potencial de operación 3,5 V utilizando la celda combustible de hidrógeno con y sin membrana Nafion 117, ya que presenta densidades de corriente más bajas y son las recomendadas en este tipo de procesos.

Trabajar a voltaje total aplicado constante no permite fijar la reacción que tiene lugar, ni la velocidad de la reacción electroquímica. Sin embargo, esta forma de trabajo es habitual en procesos de tratamiento de superficies y producción alternativa de energía, como es el caso de las celdas combustibles de hidrógeno.

Una vez seleccionado el potencial de trabajo se analizaron las diferentes figuras de mérito o parámetros para la celda combustible con membrana Nafion 117 y sin ella.

Cuando se trabaja a voltaje de celda constante, la velocidad de reacción evolucionará con el tiempo en función de las reacciones que se producen y de la resistencia de cada uno de los componentes del reactor, tal como puede deducirse de la ecuación (2). En la Figura 4 puede observarse que en ambas celdas combustible, con membrana Nafion 117 y sin ella, la intensidad aumenta inicialmente para luego estabilizarse en un valor constante aproximado de 0,3 y 0,5 A respectivamente; siendo en todo momento la intensidad alcanzada mayor para la celda combustible que no contiene la membrana Nafion 117.

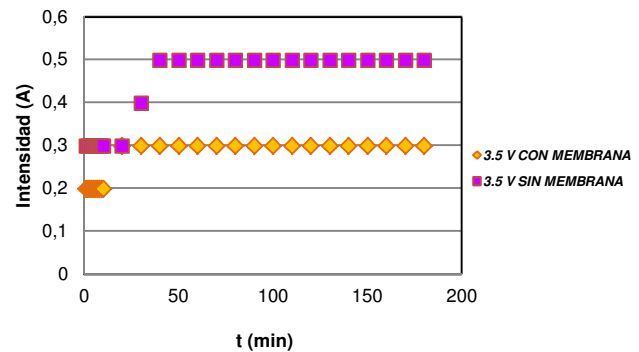


Figura 4: Evolución de la Intensidad con el tiempo

El aumento inicial de la intensidad con el tiempo puede deberse a la activación de la superficie de los electrodos de acero que están recubiertos de una capa de óxido conductor de la corriente eléctrica producto de la etapa de tratamiento [7, 12]. Una vez el electrodo se ha activado, cuando se opera a 3,5 V, la intensidad permanece prácticamente constante, debido a que para este voltaje de trabajo de 3,5 V, la reducción del agua es más lenta.

La evolución del grado de conversión con el tiempo presenta un comportamiento exponencial, tal como se muestra en la Figura 5.

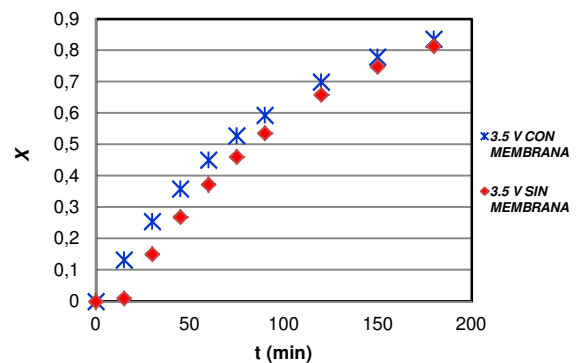


Figura 5: Evolución del grado de conversión con el tiempo

Puede comprobarse cómo en todo momento el grado de conversión alcanzado para la celda combustible de hidrógeno que contiene la membrana Nafion 117 es mayor que el alcanzado en la celda que no contiene la membrana, debido a que la intensidad total y por tanto la velocidad de reacción es mayor para la celda combustible que contiene la membrana.

Inicialmente el grado de conversión cambia con el tiempo debido a la activación del electrodo, para aumentar más rápidamente a partir de los 30 minutos y aproximarse de forma asintótica a un grado de conversión mayor de 0,8, tal como se corresponde a una celda combustible de hidrógeno para la cual el grado de conversión varía con el tiempo según la ecuación (7).

La evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo se muestra en la Figura 6, siendo el comportamiento diferente para cada una de las celdas con y sin membrana Nafion 117. Para la celda combustible sin membrana Nafion se observa que inicia con un rendimiento de 57%, disminuyendo durante la primera hora, posteriormente alcanza un máximo de 62% aproximadamente en la segunda hora de operación y por último continúa disminuyendo. Mientras tanto, la celda combustible que presenta la membrana Nafion 117, alcanza un rendimiento cercano al 84%, disminuye lentamente con el tiempo hasta alcanzar un valor cercano al 54%.

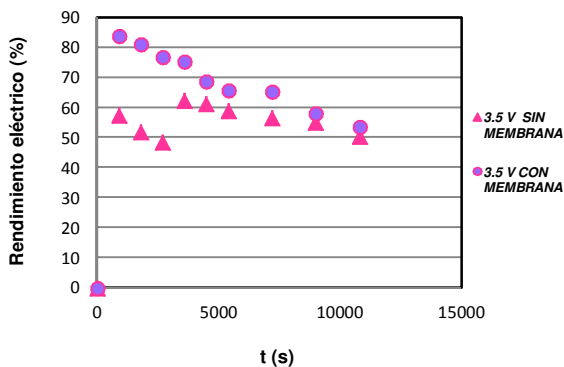


Figura 6: Evolución del rendimiento eléctrico con el tiempo

En todo momento el rendimiento eléctrico obtenido para la celda con la membrana Nafion 117 es mayor que para la celda combustible que no presenta la membrana.

En las celdas de combustible con membrana Nafion y sin ella, la productividad específica inicialmente presenta valores altos del orden de 0,28 y 0,23 g*L⁻¹*h⁻¹ respectivamente, durante los primeros 30 minutos de operación y luego, disminuye de forma exponencial con el tiempo hasta alcanzar valores del orden de 0,02 y 0,01 g*L⁻¹*h⁻¹, tal como se muestra en la Figura 7.

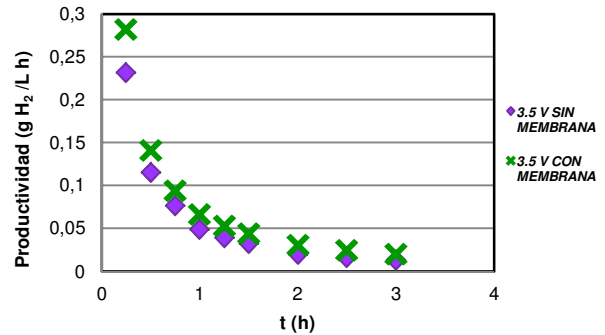


Figura 7: Evolución de la productividad específica con el tiempo

El valor inicial se debe a que al comienzo del proceso la velocidad de reducción del agua a hidrógeno es muy lenta. Además la productividad específica es mayor en todo momento para la celda combustible que presenta la membrana Nafion 117, como consecuencia de la menor intensidad que pasa por la celda combustible que implica una mayor velocidad de recuperación de hidrógeno aunque sea con un rendimiento eléctrico menor al inicial, pero significativo para éste tipo de celdas [13].

En la Figura 8, se muestra la evolución de la energía específica consumida para los dos tipos de celdas combustibles. En ambos casos, la energía consumida disminuye, observándose que la celda combustible que no presenta membrana, al inicio presenta un elevado consumo de energía. Posteriormente, en ambos casos permanece constante debido a que la intensidad se mantiene constante y la velocidad de recuperación de hidrógeno también. Se consigue mayor recuperación de hidrógeno con la celda combustible que presenta la membrana Nafion 117. Además la energía consumida es mayor en todo momento cuanto para la celda combustible que no presenta la membrana, ya que el hidrógeno se recupera a mayor velocidad.

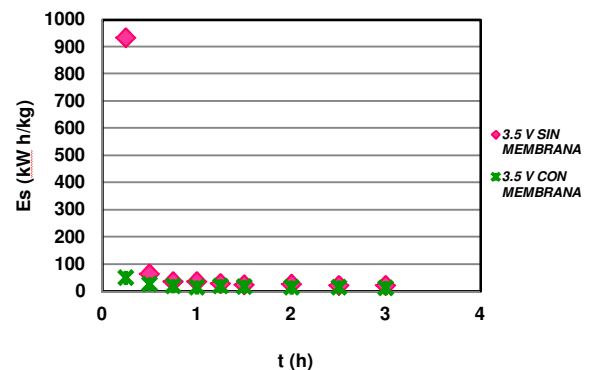


Figura 8: Evolución de la Energía específica consumida con el tiempo

III. CONCLUSIONES

- La utilización de otros tipos de membranas, tanto catiónicas como aniónicas, presentan desventajas comparativas, debido al

elevado costo, mientras que las membranas poliméricas Nafion 117 presentan excelentes rendimientos, con un bajo consumo específico de energía.

- La generación de hidrógeno es abundante, comprobándose que en un tiempo determinado, el consumo de agua desionizada empleada en este tipo de electrólisis es muy pequeño, tal como pudo determinarse con este tipo de configuración en la que sólo se gastaron de 8 a 10 ml.
- Para cualquiera de las dos celdas combustibles con y sin membrana Nafion 117, al potencial de trabajo de 3,5 V, el grado de conversión aumenta de forma exponencial, mientras que el rendimiento alcanzado es elevado al inicio del proceso, disminuyendo hasta valores cercanos al 54% para la celda que presenta la membrana Nafion 117.
- La productividad es elevada al comienzo de la electrólisis, disminuyendo con el tiempo hasta valores bajos pero representativos para éste tipo de celdas, siendo mayor en todo momento cuando se trabaja con la celda combustible que contiene la membrana Nafion 117.
- La energía específica consumida es elevada al inicio del proceso, pero posteriormente disminuye de forma considerable, siendo menor para la celda combustible que contiene la membrana Nafion 117 ya que la activación del electrodo es más rápida que cuando se trabaja con la celda combustible que no presenta membrana Nafion 117.

REFERENCIAS

- [1] Barbir, F. "PEM Fuel Cells: Theory and Practice". *Elsevier Academic Press*. 2005.
- [2] Manso, P. Tesis Doctoral. "Influencia del diseño de los canales de flujo de rendimiento de una pila de combustible de membrana de intercambio iónico". *Universidad del País Vasco* (2012).
- [2] Reyes H. Tesis Doctoral UPV (2007). Título Tesis: Estudio De La Recuperación De Cromo Hexavalente Mediante Un Reactor Electroquímico De Compartimentos Separados Por Separadores Cerámicos.
- [3] Bazan, J. C. and Bisang, J. M.; Electrochemical Removal of Tin from Dilute Aqueous Sulfate Solutions using a Rotating Cylinder Electrode of Expanded Metal. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 pp 501-506, (2004).
- [4] Mandich, N. V., Li, C. C., Selman, J. R.; Controlling factors affecting the stability and rate of electroless copper plating *Plating and surface Finishing*. 84 pp. 82-90, (1997).
- [5] Pérez-Herranz, V., Guiñón, J. L. And García-Antón, J.; "Ingeniería Electroquímica". *Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politécnica de Valencia*, Valencia 1997.
- [6] Lee Jh, Baek St. "Development of a 250 kW power conditioning system for molten carbonate fuel cell power generation system. *ICEMS-International Conference on Electrical Machines and Systems* (2007)
- [7] Liud, Case S. "Durability study of proton Exchange membranes fuel cells: a possible future energy system?". *Journal of Power Sources* (2006).
- [8] Reyes H., Pérez Herranz V. *Entre Ciencia e Ingeniería*. 9 – 20, 8 -2010.
- [9] García-Gabaldón, M., Pérez-Herranz, V., García-Antón, J., And Guiñón, J. L.; Electrochemical recovery of tin and palladium from the activating solutions of the electroless plating of polymers: Potentiostatic operation. *Separation and purification Technology*, pp. 183 -191 (2005).
- [10] BISCHOFF, M. HUPPMANN, G. "Operating experience with a 250 jWel molten carbonate fuel cells (MCFC) power plant". *Journal of Power Sources pp. 253-259. (2002)*
- [11] Kasahara K, Morioka M. " PAFC operating performance verified by jJapanese utilities. *Journal of Power Sources pp 412-419 (2000).*
- [12] Meeting Of The Mexican Section Of Th Electrochemical Society. "La producción de hidrógeno mediante Fuentes alternativas de energía". *Sociedad Mexicana de Electroquímica, (2010)*
- [13] C. Ponce De León, A. Frías-Ferrer, J. González- García, D.A. Szánto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion. *Journal of Power Sources*, 160, 716 (2006).