

138
2es

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



CELIDAS DE COMBUSTIBLE
PRINCIPIOS Y APLICACIONES

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERIA QUIMICA
P R E S E N T A
MONTSERRAT YUKARI / SATO DIAZ



México, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

EXAMEN DE TESIS DE GRADO
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

Presidente: Prof. Miguel Saloma Terrazas
Vocal: Profra. Silvia Lilia Tejada Castañeda
Secretario: Profra. Aurora de los Angeles Ramos Mejia.
1er. Suplente: Prof. Luis Francisco Farrera Gamboa
2do. Suplente: Profra. Ana Isabel Carranco Perez

Sitio donde se desarrolló el tema:

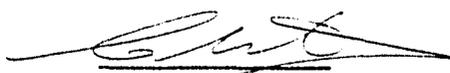
Laboratorio 112 de Físicoquímica, Unidad de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química, U N A.M.

ASESOR DEL TEMA:



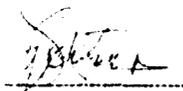
M. EN C. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA

SUPERVISOR TÉCNICO:



DR. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA

SUSTENTANTE:



MONTSERRAT YUKARI SATO DÍAZ

A mis Padres

INTRODUCCIÓN

La electroquímica tiene un papel muy importante dentro del mundo industrial y comercial, ya que sus aplicaciones se han visto incrementadas últimamente, alcanzando muchos sectores de la industria química: desde la síntesis y el procesamiento de materiales hasta el tratamiento del medio ambiente y la conversión de energía.

La ingeniería electroquímica involucra componentes de diseño, caracterización y operación de dispositivos de proceso para interconvertir la energía eléctrica y química. Esta disciplina requiere de un tratamiento integrado de conceptos de electroquímica e ingeniería.

La evolución de la ingeniería electroquímica ha sido lenta pero se han solucionado muchos de los retos que representaba inicialmente.

En la actualidad, dentro del campo de la ingeniería electroquímica se desarrollan las siguientes áreas: Electrosíntesis, Estabilidad de Materiales y Procesos, Conversión de la Energía Eléctrica, Técnicas de Protección Ambiental y Aplicaciones Biomédicas.

El tema del presente trabajo monográfico de actualización se ubica dentro del área de conversión de energía eléctrica, en la que podemos encontrar los diferentes tipos de baterías, las celdas solares y las celdas de combustible.

Las celdas de combustible son de gran importancia debido a que se obtiene energía eléctrica en forma continua a partir de la energía química además de que poseen muchas ventajas respecto a los sistemas que se emplean actualmente para la generación de energía. Entre las más importantes encontramos que no producen emisiones contaminantes, son silenciosas en su operación, y no utilizan recursos fósiles no renovables como combustibles. Sin embargo, uno de los problemas para su comercialización es el alto costo en los materiales del electrodo y catalizadores, razón por la cual actualmente se desarrollan nuevos diseños de celdas, se prueban nuevos materiales y se modifican las condiciones de operación para mejorar su eficiencia y disminuir su costo.

Otro aspecto por el cual ha aumentado el interés en estos sistemas, es la diversidad de aplicaciones tanto terrestres como extraterrestres. Las celdas de combustible se emplean en investigaciones en el espacio y para propósitos militares, junto con baterías en sistemas híbridos para vehículos.

En este trabajo se presentan los principios generales de las celdas de combustible, además de una breve descripción de los diferentes tipos de celdas y una búsqueda de investigaciones recientes en publicaciones a partir de 1984 hasta la fecha, donde podemos conocer su desarrollo, sus principales dificultades, los avances en cuanto a materiales y nuevos diseños.

Este trabajo monográfico de actualización cuenta con nueve capítulos, los cuales describiré brevemente a continuación:

Capítulo 1 Generalidades. Se define a las celdas de combustible, y se incluye una reseña histórica desde su descubrimiento hasta la fecha. También se hace una descripción de las ventajas que presentan estos sistemas y para finalizar se mencionan las clasificaciones existentes.

Capítulo 2 Conceptos Teóricos. Termodinámica, eficiencia y cinética que se puede aplicar a las celdas de combustible en su funcionamiento.

Capítulo 3 Celdas de Combustible Alcalinas.

Capítulo 4 Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico.

Capítulo 5 Celdas de Combustible de Carbonato Fundido.

Capítulo 6 Celdas de Combustible de Óxido Sólido.

Capítulo 7 Celdas de Combustible de Sólido Polimérico.

En estos cinco capítulos anteriores se trata respectivamente de cada tipo de celda, mencionando la reacción que se lleva a cabo en ella, las ventajas, desventajas, el desempeño, las condiciones de operación, combustible y oxidante utilizados, características del electrolito, electrodos, catalizador, temperatura y presión de operación, así como ejemplos de celdas construidas. Al final de cada capítulo se presenta una sección que menciona las investigaciones recientes de los artículos publicados desde 1984 hasta 1994 en las principales revistas de Electroquímica.

Capítulo 8 Otros Sistemas. En este capítulo se mencionan brevemente diversos sistemas de celdas de combustible, los cuales no se han desarrollado en su totalidad. Aquí se mencionan la celda de combustible que opera con metanol como combustible, otros sistemas con hidracina y amoníaco y los diferentes tipos de celdas regenerables.

Capítulo 9 Aplicaciones. Se describen las aplicaciones tanto terrestres como extraterrestres de las celdas de combustible.

Conclusiones.

Bibliografía.

INDICE

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1. Celdas de Combustible	1
1.2. Celda Galvanica.	2
1.3. Historia.	2
1.4. Convertidor directo de la energia eficiente.	7
1.5. Ventajas de las Celdas de Combustible.	8
1.5.1. Eficiencia.	8
1.5.2. Flexibilidad en el Diseño de Plantas Eléctricas	9
1.5.3. Produccion	9
1.5.4. Mantenimiento	9
1.5.5. Peso y Volumen.	9
1.5.6. Ruido.	10
1.5.7. Calor.	10
1.5.8. Limpieza.	10
1.5.9. Capacidad.	10
1.5.10. Requerimientos en periodos de descanso.	10
1.5.11. Confiabilidad.	11
1.6. Clasificación de las Celdas de Combustible.	11
1.6.1. Temperatura de operación.	11
1.6.1.1. Celdas de Combustible de baja temperatura.	11
1.6.1.2. Celdas de Combustible de mediana temperatura.	11
1.6.1.3. Celdas de Combustible de alta temperatura.	12
1.6.2. Tipo de electrolito.	12
1.6.2.1. Celdas de Combustible con electrolito acuoso.	12
1.6.2.1.1. Electrolitos líquidos.	12
1.6.2.1.2. Electrolitos acuosos inmóviles	12
1.6.2.1.3. Electrolitos de intercambio iónico.	12
1.6.2.2. Celdas de Combustible con electrolito no acuoso	12

CAPITULO 2

CONCEPTOS TEORICOS

2.1. Termodinámica y Electroquímica.	14
2.1.1. Potencial estandar de hidrógeno	15
2.1.2. Efecto de la presión en los potenciales del electrodo.	16
2.1.3. Efecto de la concentración del electrolito en la f.e.m. de la celda	17
2.1.4. Efecto de la temperatura de la celda en la f.e.m.	17
2.2. Eficiencia	18
2.2.1. Eficiencia de voltaje.	18
2.2.2. Eficiencia de Corriente	18
2.2.3. Eficiencia de Energia libre.	19
2.2.4. Eficiencia Termica Comparativa	20
2.2.5. Mediciones de la Eficiencia de Corriente.	20
2.3. Cinética de las Celdas de Combustible	21
2.3.1. Polarización por Activación.	21
2.3.1.1. Significado de la corriente de intercambio	24
2.3.1.2. Efecto de la aspereza de la superficie	24
2.3.1.3. Reacciones consecutivas electroquímicas	24
2.3.1.4. Quimisorción controlante.	25
2.3.1.5. Mecanismo multiple	26
2.3.2. Polarización por Concentración.	26

2.3.2.1	Transferencia de masa por difusión.	27
2.3.2.2	Transferencia de masa por difusión y transporte iónico.	28
2.3.3	Polarización Ohmica.	28
2.3.4	Polarización en electrodos de difusión de gas	29
2.4	Electrodo poroso.	30
2.5	Curvas Corriente-Potencial.	30
2.6	Aparatos para investigaciones en celdas de combustible.	31
2.6.1	Celdas completas y Media Celda	31
2.6.2	Medias celda con electrodos de gas.	31
2.6.3	Medias celdas utilizadas con combustibles líquidos u oxidantes	33
2.6.4	Celdas completas	32
2.7	Investigaciones recientes.	35

CAPITULO 3

CELAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS. (AFC)

3.1	Reacción.	36
3.2	Ventajas.	36
3.3	Desventajas.	36
3.4	Desempeño	37
3.5	Condiciones de operación.	37
3.5.1	Combustible y oxidante.	37
3.5.2	Electrólito.	38
3.5.3	Electrodos.	38
3.5.3.1	Electrodo de hidrogeno.	39
3.5.3.2	Electrodo de oxigeno	39
3.5.3.3	Electrodo bipolar de Bacon	39
3.5.3.4	Electrodo metálico sinterizado de poro homogéneo	39
3.5.3.5	Electrodo de carbon de difusión de gas.	40
3.5.3.6	Electrodos de microporos delgados.	40
3.5.3.7	Electrodos con membrana de difusión.	40
3.5.3.8	Electrodos de ácido nítrico redox.	41
3.5.4	Catalizador.	41
3.5.5	Temperatura.	41
3.5.6	Presión.	41
3.6	Ejemplos de celdas construidas.	42
3.7	Diseño de la celda	43
3.8	Investigaciones recientes.	44

CAPITULO 4

CELAS DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFORICO (PAFC)

4.1	Reacción.	46
4.2	Ventajas.	46
4.3	Desventajas.	46
4.4	Desempeño.	47
4.5	Condiciones de operación	47
4.5.1	Combustible y oxidante	47
4.5.2	Electrólito	47
4.5.3	Electrodos.	47
4.5.4	Catalizador	48
4.5.5	Temperatura	48
4.5.6	Presión	50
4.6	Ejemplos de celdas construidas.	50
4.7	Diseño de la celda	50
4.8	Investigaciones recientes	51

CAPITULO 5**CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO. (MCFC)**

5.1. Reacción	54
5.2. Desempeño.	54
5.3. Diferencias entre celdas de combustible de ácido fosforico y las de carbonato fundido.	55
5.4. Condiciones de operación	55
5.4.1. Combustible y oxidante.	55
5.4.2. Electrólito.	55
5.4.3. Electrodo.	56
5.4.4. Temperatura	57
5.4.5. Presión	57
5.5. Diseño de la celda.	57
5.6. Investigaciones recientes	58

CAPITULO 6**CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SÓLIDO (SOFC)**

6.1. Reacción.	61
6.2. Ventajas	62
6.3. Desempeño.	62
6.4. Condiciones de operación	62
6.4.1. Combustible y oxidante.	62
6.4.2. Electrólito	62
6.4.3. Electrodo	62
6.4.4. Catalizador	62
6.4.5. Temperatura	64
6.4.6. Presión	64
6.5. Ejemplo de una celda construida	64
6.6. Diseño de la celda	65
6.7. Investigaciones recientes.	66

CAPITULO 7**CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE SOLIDO POLIMÉRICO (SPFC)**

7.1. Reacción.	69
7.2. Ventajas	69
7.3. Desventajas	69
7.4. Desempeño.	70
7.5. Condiciones de operación	70
7.5.1. Combustible y oxidante.	70
7.5.2. Electrólito	70
7.5.3. Electrodo	71
7.5.4. Catalizador.	71
7.5.5. Temperatura	71
7.5.6. Presión.	72
7.6. Ejemplo de una celda construida	72
7.7. Investigaciones recientes.	73

CAPITULO 8**OTROS SISTEMAS**

8.1. Combustibles solubles en el electrolito	76
8.1.1. Celda de Combustible de metanol	76
8.1.2. Celda de Combustible de hidracina	76
8.1.3. Celda de Combustible de amoniaco	78

8.2. Celdas de Combustible regenerables.	78
8.2.1. Regeneración Térmica.	79
8.2.1.1. Celda regenerable de litio hidrógeno.	79
8.2.1.2. Celda de metales líquidos.	79
8.2.2. Regeneración Fotoquímica.	80
8.2.2.1. Celdas inorgánicas fotoelectroquímicas.	80
8.2.2.2. Celdas orgánicas fotoelectroquímicas	80
8.2.3. Regeneración Eléctrica.	80
8.2.3.1. Celda de hidrógeno-oxígeno regenerable.	81
8.2.3.2. Celda de hidrógeno-halógeno regenerable	81
8.2.4. Regeneración Radioquímica.	81
8.2.5. Regeneración Química.	81
8.3. Celdas de Combustible de amalgama	82
8.4. Investigaciones recientes	83

CAPITULO 9

APLICACIONES.

9.1. Aplicaciones espaciales	85
9.1.1. Vehículos espaciales.	85
9.2. Aplicaciones terrestres	86
9.2.1. Transporte.	89
9.2.2. Tracción de ferrocarriles.	89
9.2.3. Automóviles.	89
9.2.4. Generación de electricidad.	90
9.2.5. Recuperación de energía en la industria química.	90
9.2.6. Almacenamiento.	91
9.2.7. Militar	91
9.3. Investigaciones recientes.	92

CONCLUSIONES

93

BIBLIOGRAFÍA

95

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1. Celdas de Combustible.^{1,2}

Las Celdas de Combustible son celdas galvánicas que están continua y directamente convirtiendo energía. Con mayor precisión, en una celda de combustible, la energía de oxidación del combustible (la energía química), es transformada en energía eléctrica por medios electroquímicos, (un sistema electrodo electrólito) (fig.1) en forma de electricidad de corriente directa. El combustible y el agente oxidante son alimentados separada y continuamente y la conversión ocurre en los dos electrodos.

En las celdas de combustible se le llama comúnmente electrodo de hidrógeno, al electrodo en donde se alimenta el combustible por ser el hidrógeno el combustible más frecuente. También se le llama electrodo de oxígeno al electrodo por donde se alimenta el oxidante, que generalmente es oxígeno.

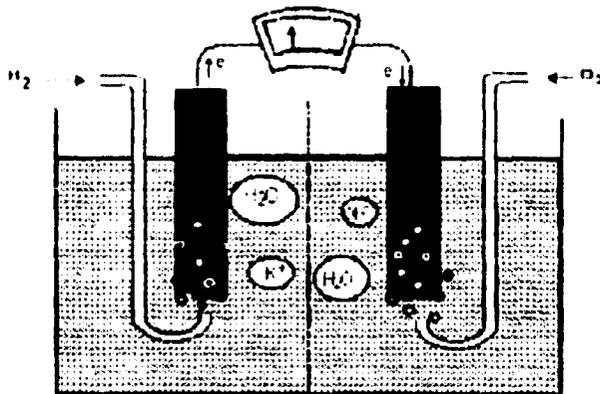


fig 1 Representación esquemática de una Celda de Combustible

1.2. Celda Galvánica.³

En las celdas galvánicas se utilizan las reacciones de oxido-reducción para producir una corriente eléctrica. El principal requisito es que los agentes oxidante y reductor estén separados entre sí de forma tal que el flujo de electrones se obligue a pasar a través de un circuito exterior fig. 2.

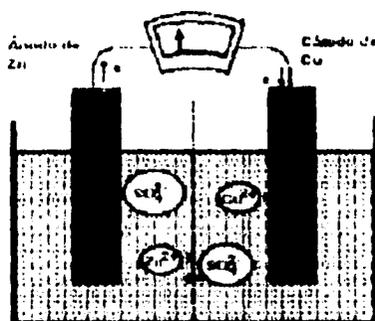


fig. 2 Representación esquemática de una Celda Galvánica³

1.3. Historia.^{1,4,5}

En 1839⁴, Sir William R. Grove fue el primero en describir experimentos donde la electricidad era generada con dos electrodos de platino separados sumergidos en ácido sulfúrico, a los que se les suministraba hidrógeno y oxígeno. Grove⁵ conectó seis de estas celdas de combustible en serie y usó la electricidad generada para descomponer el agua formada en la reacción, formando un sistema cíclico. (fig. 3). Aún el platino sigue siendo el mejor electrocatalizador para las celdas de combustible.

En ese tiempo fue únicamente una curiosidad de laboratorio, pero ahora se sabe que en esta celda, el hidrógeno era ionizado en un electrodo, liberando electrones a un circuito externo. Los iones de hidrógeno, cargados positivamente se transportan a través del electrolito de ácido sulfúrico al electrodo de oxígeno, donde reaccionan con iones negativos hidroxilo formados por la reacción entre oxígeno, agua y electrones. Los electrones en el circuito provocan una corriente eléctrica. Así este dispositivo es parte de los principios esenciales de lo que ahora llamamos celdas de combustible.

A pesar de esto, no fue hasta 1960 que los sistemas de celdas de combustible encontraron su primera aplicación como fuentes auxiliares de energía para los vuelos espaciales "Gemini". Sin embargo, en los 120 años que separan a estos acontecimientos fueron investigados un gran número de conceptos relacionados para convertir la energía química en energía eléctrica, tipos de combustibles, e intervalos de temperatura de operación.

En 1855³ Becquerel intentó hacer una celda de combustible en la cual se consumía carbón directamente de un electrólito de nitrato de potasio fundido. En un recipiente de platino colocó una barra de carbón en la sal fundida y obtuvo una corriente entre el carbón y el platino. El recipiente de platino funcionaba como contraelectrodo, obteniendo una baja eficiencia faradaica por la oxidación directa del carbón por el nitrato. Jablockoff hizo una celda similar usando hierro fundido en lugar de platino para el recipiente del electrólito.

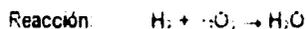
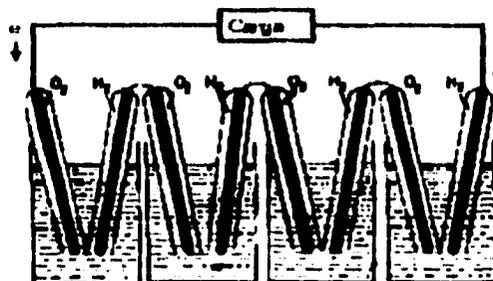


fig.3. Diagrama de la primera celda de combustible hidrógeno-oxígeno construida por Grove³

En 1880, C. Vestphal y P. Scharf registraron las primeras patentes sobre celdas de combustible.

En 1889,⁴ Mond y Langer desarrollaron una batería de celda de combustible en la cual se usaban como electrodos hojas de platino cubiertas con negro de platino y agujeradas. En una matriz porosa de yeso mate se retenía el ácido sulfúrico que servía como electrólito. La producción total fue pobre y la celda muy costosa; sin embargo, probablemente fue la primera celda de combustible que dio una fuerza electromotriz medible. Siegl redujo el costo de esta celda poniendo el platino soportado en partículas de carbón. Otros investigadores usaron sales fundidas como electrolitos para celdas hidrógeno-oxígeno. Beutner usó una mezcla de fluoruro de potasio y cloruro de sodio fundida en donde

insertó, como electrodos, tubos de platino cerrados con láminas de paladio delgado. Si bien el desempeño era muy pobre, esta celda probablemente funcionaba como una celda de concentración de hidrógeno, en la que éste se difundía a través del paladio en el electrodo de hidrógeno y era removido en el electrodo de oxígeno. El mecanismo de conducción iónica en la celda es desconocido.

Las investigaciones sistemáticas en los elementos de las celdas galvánicas comenzaron en 1894 con algunas consideraciones teóricas básicas hechas por W. Ostwald, quien observó la eficiencia tan alta que se podía alcanzar con las celdas de combustible.¹

En 1896-1897², el uso de electrólitos fundidos fue adoptado por Jacques quien diseñó y construyó una batería de celda de combustible de 1.5 kW. Cada celda consistía de una olla de hierro con hidróxido de sodio fundido en cada una de las cuales se colocaron barras de carbón como electrodo. El aire era burbujado en el electrólito fundido y la corriente corría de la olla de hierro a la barra de carbón.

Haber y Bruner demostraron que no era una verdadera celda de carbón-oxígeno, ya que el hidrógeno se producía en el electrodo de carbón por reacción entre el carbón y el hidróxido de sodio. El hidrógeno era entonces oxidado electrolíticamente en el electrodo de carbón, el cual contenía impurezas que catalizaban la reacción del electrodo. También encontraron que era necesaria la presencia de trazas de manganeso como impureza para la operación de la celda. El manganeso era oxidado a manganato por el aire burbujado a través del baño de hidróxido.

Ya en el siglo XX, en 1910³ Taitelbaum modificó la celda de Jacques introduciendo un diafragma poroso cerámico entre los dos electrodos; además utilizó hidróxido de sodio fundido como electrólito, pero le añadió manganato directamente al electrólito adyacente del electrodo de oxígeno. Reed en 1918 sustituyó el hidróxido de sodio fundido por borax fundido y la olla de hierro por una de oro. El aire no era burbujado y así se constituyó una verdadera celda de combustible. Probablemente el dióxido de manganeso era el reactivo del cátodo. Baur y Ehrenburgh usaron plata fundida con oxígeno disuelto como cátodo junto con un electrólito de bórax fundido.

En 1920 A. Schmid construyó los primeros electrodos de difusión de gas, los cuales fueron hechos con tubos de carbón recubiertos con platino⁴.

En 1932 E. Baur observó que las celdas galvánicas a temperatura ambiente con electrólitos alcalinos e hidrógeno como combustible tenían amplias posibilidades. Baur y Preis en 1937 describieron celdas de combustible de carbón con electrólitos sólidos de circonio estabilizado con magnesio u óxido de ytrio. El inconveniente de esta celda era que para mantener estable el electrólito era necesaria una temperatura de operación de 1050°C. O.K. Davtyan construyó una celda con un 60% de eficiencia, pero su vida útil estuvo limitada a unas cuantas horas debido a la baja estabilidad de los materiales de construcción. E. Justi desarrolló celdas de combustible a altas temperaturas basadas en el trabajo de Davtyan y la "masa de Nernst" (electrólito sólido basado en 85% ZrO_2 y 15% de Y_2O_3), con base en la

cual Broers y Ketelaar plantearon los principios de celdas de combustible de carbonato fundido operando con hidrógeno y monóxido de carbono.

En 1939,⁶ Greger propuso el primer esquema de reacción de una celda de combustible con electrolito de sal fundida (carbonato) el cual es considerado como un sistema fijo. El oxígeno y el dióxido de carbono eran alimentados y reaccionaban en el electrodo de aire para formar los iones carbonato. Estos iones pueden transportar la carga a través del electrolito y ser descargadas en el electrodo del combustible donde pueden reaccionar con el hidrógeno o monóxido de carbono.

En 1940, Haber y Moser usaron un tubo de vidrio caliente como electrolito en la celda de combustible de monóxido de carbono. El electrodo era de platino poroso cubierto por dentro y fuera del tubo. A pesar de que se obtenía un buen potencial de circuito abierto, cuando el monóxido de carbono y el oxígeno eran alimentados a los electrodos, no se obtenían corrientes útiles de la celda debido a la resistencia interna, la cual era indudablemente muy alta y su mecanismo de conducción desconocido; esto podía ser una celda de concentración, donde los iones óxido formados en el cátodo eran descargados en el electrodo del combustible. La mayoría de los trabajos en celdas de combustible hasta la década de los 40's, eran empíricas y los reportes usualmente fallaban al dar una imagen poco clara del mecanismo supuesto de las reacciones de electrodo.

Jungner fue probablemente el primero en emplear una celda redox, que consistía de dos electrodos de carbón sumergidos en ácido sulfúrico concentrado y una pared porosa que separaba el ánodo del cátodo. Generalmente el cátodo era grafito y el aire era burbujeadado en el electrolito que contenía un portador de oxígeno como el óxido nítrico. El combustible y el ánodo eran de materia orgánica carbonizada con lo que se reducía el ácido sulfúrico a ácido sulfuroso. Estas celdas, sin embargo, no fueron muy exitosas. Tartelbaum también trabajó con celdas redox usando ácido sulfúrico concentrado como electrolito e introduciendo varios iones metálicos capaces de existir en dos estados de oxidación, por ejemplo, hierro, mercurio, cerio y vanadio prefiriendo, sin embargo, el vanadio en ambos compartimientos y temperaturas de operación de 200°C. Nernst hizo celdas de combustible similares operando de 40 a 60°C con iones de titanio, talio y cerio. Sugiriendo además el uso del gas cloro producido y regenerado por el proceso Deacon para resolver los problemas de los electrodos de oxígeno.

Rideal y Evans⁷ hicieron celdas de combustible redox con electrolitos fundidos de vidrio y utilizaron iones de manganeso y hierro en el electrolito en ambos compartimientos del ánodo y cátodo. Estas celdas no tuvieron éxito. Rideal y Evans tuvieron mejores resultados con un "electrodo regenerable de metal". La idea era utilizar un electrodo metálico (cinc o preferentemente estaño), que formara un hidróxido insoluble el cual fuera oxidado anódicamente en ácido clorhídrico diluido y pretendía reducir el estaño y regresarlo a la celda. El electrodo de aire empleaba un par redox hierro(II) hierro(III), a pesar de lo cual la celda resultó ineficiente.

Una planta eléctrica de celda combustible de 5kW fue construida y probada en 1952 por Bacon. Para estabilizar el gas y el electrolito con los electrodos, se empleó un electrodo con doble porosidad. La celda sencilla consistía de un ánodo sinterizado de níquel y cátodo de óxido de níquel con litio sinterizado y KOH 85%. La temperatura de operación era de 200 a 240°C y la presión de 30-40 atm

En los años 50 Bacon⁴ presentó en Cambridge celdas de combustible a altas presiones de hidrógeno-oxígeno con electrodos de difusión de gas de níquel poroso con una estructura de doble porosidad, la cual servía para mantener la zona de reacción gas-líquido-sólido a través de la presión del gas y las fuerzas balanceadas de capilaridad. Bacon introdujo el concepto de las baterías de combustible como remplazo de baterías secundarias, en lugar de convertidores de energía primarios. Él observó que la producción de electricidad se requería por períodos prolongados y que la batería de combustible de hidrógeno-oxígeno asociada con cilindros de almacenamiento de gas a altas presiones debía ser mucho más compacto que las baterías secundarias. Después, este sistema de celda de combustible fue la base para las plantas de poder de celdas de combustible de los vehículos espaciales Apolo desarrolladas por Pratt y Whitney.

K.V. Kordesch⁵ desarrolló las celdas de combustible a baja temperatura y presión de hidrógeno-oxígeno con electrodos hidrofóbicos porosos de carbón catalizados con rubí en el lado del aire y platino en el lado del hidrógeno. Estas celdas son la base para baterías híbridas de los vehículos eléctricos.

Después de 1960 las celdas de combustible se han desarrollado como agregados eléctricos funcionales utilizados con éxito por la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) para el proyecto Gemini, el alunizaje del Apolo y lanzamientos para orbitar en el espacio. Así, el programa NASA-Apolo y el proyecto Space Shuttle requieren más de 1000 personas y muchos cientos de millones de dólares para desarrollar las celdas combustibles que operan en el espacio. De la misma manera, el programa espacial europeo creó el vehículo espacial llamado "HERMES"

En la crisis de 1973 se impulsaron un gran número de programas de investigación y se desarrolló la tecnología de las celdas de combustible para aplicaciones terrestres.⁴ Así, en la actualidad los sistemas de celdas de combustible con electrolito de ácido fosfórico con una matriz encuentran varias aplicaciones comerciales. United Technologies (ahora celdas de combustible Internacionales) diseñó y operó 39 unidades con una potencia de 40kW en un programa a prueba de 3 años, y una planta de 4.8 MW en la ciudad de Nueva York. Estas celdas fueron diseñadas para funcionar con gas natural o nafta a una presión aproximada de 170 kPa (1.67atm) y 170°C. También hay una planta en Tokio de 5 MW con la misma tecnología.⁵

Actualmente se desarrollan celdas con electrolitos eutécticos fundidos, con una temperatura de operación de 600°C y con productos de una planta de gasificación de carbón con monóxido de carbono, dióxido de carbono y metanol.

Una planta eléctrica de celda combustible de 5kW fue construida y probada en 1952 por Bacon. Para estabilizar el gas y el electrólito con los electrodos, se empleó un electrodo con doble porosidad. La celda sencilla consistía de un ánodo sinterizado de níquel y cátodo de óxido de níquel con litio sinterizado y KOH 85%. La temperatura de operación era de 200 a 240°C y la presión de 30-40 atm

En los años 50 Bacon⁴ presentó en Cambridge celdas de combustible a altas presiones de hidrógeno-oxígeno con electrodos de difusión de gas de níquel poroso con una estructura de doble porosidad, la cual servía para mantener la zona de reacción gas-líquido-sólido a través de la presión del gas y las fuerzas balanceadas de capilaridad. Bacon introdujo el concepto de las baterías de combustible como remplazo de baterías secundarias, en lugar de convertidores de energía primarios. Él observó que la producción de electricidad se requería por períodos prolongados y que la batería de combustible de hidrógeno-oxígeno asociada con cilindros de almacenamiento de gas a altas presiones debía ser mucho más compacto que las baterías secundarias. Después, este sistema de celda de combustible fue la base para las plantas de poder de celdas de combustible de los vehículos espaciales Apolo desarrolladas por Pratt y Whitney.

K.V. Kordesch⁵ desarrolló las celdas de combustible a baja temperatura y presión de hidrógeno-oxígeno con electrodos hidrofóbicos porosos de carbón catalizados con rubi en el lado del aire y platino en el lado del hidrógeno. Estas celdas son la base para baterías híbridas de los vehículos eléctricos.

Después de 1960 las celdas de combustible se han desarrollado como agregados eléctricos funcionales utilizados con éxito por la Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) para el proyecto Gemini, el alunizaje del Apolo y lanzamientos para orbitar en el espacio. Así, el programa NASA-Apolo y el proyecto Space Shuttle requieren más de 1000 personas y muchos cientos de millones de dólares para desarrollar las celdas combustibles que operan en el espacio. De la misma manera, el programa espacial europeo creó el vehículo espacial llamado "HERMES"

En la crisis de 1973 se impulsaron un gran número de programas de investigación y se desarrolló la tecnología de las celdas de combustible para aplicaciones terrestres.⁴ Así, en la actualidad los sistemas de celdas de combustible con electrólito de ácido fosfórico con una matriz encuentran varias aplicaciones comerciales. United Technologies (ahora celdas de combustible Internacionales) diseñó y operó 39 unidades con una potencia de 40kW en un programa a prueba de 3 años, y una planta de 4.8 MW en la ciudad de Nueva York. Estas celdas fueron diseñadas para funcionar con gas natural o nafta a una presión aproximada de 170 kPa (1.67atm) y 170°C. También hay una planta en Tokio de 5 MW con la misma tecnología.⁵

Actualmente se desarrollan celdas con electrólitos eutécticos fundidos, con una temperatura de operación de 600°C y con productos de una planta de gasificación de carbón con monóxido de carbono, dióxido de carbono y metanol.

La Compañía General Electric construyó una celda de membrana a baja temperatura (90°C) con un electrólito sólido conductor de protones con hidrógeno o combustibles reformados y aire como oxidante.

Actualmente en el Laboratorio de Los Alamos National, Nuevo México, se diseñan y prueban diferentes tipos de sistemas de celdas de combustible para vehículos híbridos eléctricos y de batería¹.

1.4. Convertidor directo de energía eficiente.

El objetivo de la ciencia y la tecnología es crear dispositivos no mecánicos a los cuales sólo se les suministre calor o energía nuclear para generar energía eléctrica. Hasta ahora son necesarios pasos intermedios como "la energía cinética de un medio fluido" y "la energía mecánica" para convertir el calor en energía eléctrica. Estos dos pasos intermedios o al menos el paso de la energía mecánica puede evitarse con la conversión directa del calor. Por ejemplo, los convertidores termoelectrónicos y los procesos magnetohidrodinámicos.

En el caso de los procesos de conversión electroquímica, la energía química contenida en los reactivos es convertida directamente, sin pasos intermedios, en energía eléctrica. Las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas y otro tipo de baterías a temperatura ambiente son termodinámicamente más eficientes que los sistemas a altas temperaturas. Sin embargo, los requerimientos cinéticos y catalíticos frecuentemente requieren de operaciones a temperaturas elevadas.

A pesar de las investigaciones, la conversión directa de la energía nuclear en electricidad todavía no es posible, aún cuando se puede convertir la energía nuclear en energía química utilizando los productos de la radiólisis del agua o el oxígeno con elementos galvánicos bien diseñados.

La celda electroquímica demuestra ser una fuente de energía independiente muy prometedora, ya que la fuerza de estas celdas puede ser de unos pocos microwatts, como es requerido en electrónicos, y hasta de más de 10 megawatts, para plantas eléctricas de celdas de combustible.

Desafortunadamente, a pesar de una investigación substancial en los últimos 30 años desde que fueron reconocidas por primera vez las posibles aplicaciones de las celdas de combustible en la generación de electricidad y tracción de vehículos, el progreso no ha sido rápido en la operación de celdas de combustible con un combustible primario. En particular, no se ha podido probar la posibilidad de diseñar un catalizador para la oxidación de hidrocarburos, el cual es muy importante para obtener el funcionamiento requerido. Hasta a pH extremos y temperaturas elevadas, tales oxidaciones ocurren solo a bajas densidades de corriente y a sobrepotenciales con los materiales de electrodo investigados. Además, la corrosión de los materiales estructurales, la estructura de los electrodos no homogéneos, la degradación de los electrólitos y los problemas de transferencia de masa y calor hacen lento el desarrollo de celdas de combustible como una fuente de electricidad económicamente competitiva.

Por otro lado, la tecnología de los cátodos para reacciones de óxido-reducción está lejos de ser perfecta, es posible obtener electrodos catalíticos (basados en platino disperso sobre carbón) los cuales permiten la reducción del oxígeno con una densidad de corriente $>0.1 \text{ A/cm}^2$ y un sobrepotencial de 400 mV (a temperaturas elevadas)

Se pueden diseñar celdas de combustible con combustibles secundarios, principalmente hidrógeno y monóxido de carbono, los cuales requieren de varias consideraciones para su explotación comercial. También se han construido sistemas donde el combustible primario se transforma catalíticamente en hidrógeno y/o en monóxido de carbono, siendo estos productos alimentados a la celda de combustible. Otro tipo de celdas se basan en la oxidación del metanol^{3,7}.

Dos de los principales factores que limitan la duración de una celda de combustible es el manejo del agua y la corrosión de los componentes de la celda por un electrolito

1.5. Ventajas de las Celdas de Combustible.³

1.5.1. Eficiencia.

La energía química convertida directamente en electricidad, es decir, sin una conversión preliminar a calor, no está limitada por el ciclo de Carnot y las eficiencias térmicas, teóricamente, pueden alcanzar un 90%. Además en el paso de energía química a electricidad no se requiere una conversión mecánica como en los sistemas de calentador a turbina o turbina a generador, con sus pérdidas inherentes. Cabe destacar que la eficiencia de una celda no depende del tamaño de la misma, ya que una celda pequeña opera a la misma eficiencia que una grande. En comparación una celda de combustible tiene una eficiencia de 50-70% y se espera un 80% de eficiencia. A continuación se muestra una grafica de las eficiencias esperadas para diferentes sistemas convertidores de energía (fig.4)

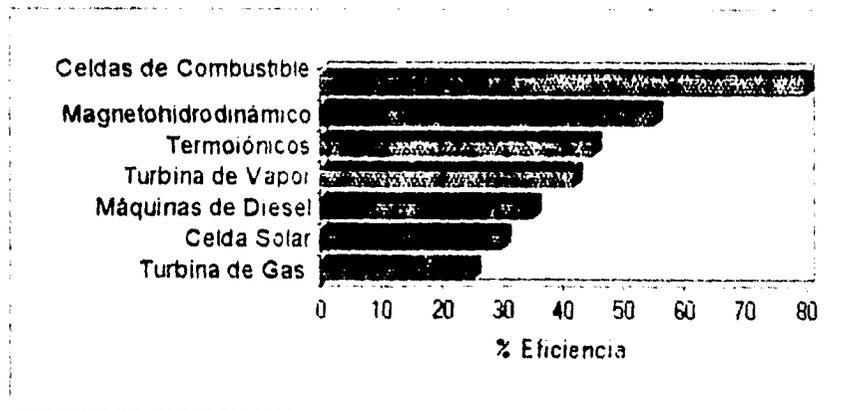


fig. 4 Eficiencia de convertidores de energía⁹

1.5.2. Flexibilidad en el Diseño de Plantas Eléctricas.

Para obtener un voltaje deseado es necesario conectar un número de celdas en serie debido a que el voltaje terminal de una celda individual es baja.

La corriente obtenida de una celda individual es proporcional al área geométrica del electrodo. por lo tanto, para incrementar la corriente, el electrodo debe incrementarse en tamaño, o alternativamente, muchas celdas deben estar conectadas en paralelo. Asimismo se pueden conectar grupos de baterías en serie o paralelo para obtener corrientes y voltajes muy altos. La flexibilidad en la capacidad de una planta eléctrica es muy importante en su diseño. Las baterías o grupos de baterías no necesitan ubicarse en un lugar como los compartimientos de máquinas de un vehículo. Las celdas pueden estar esparcidas alrededor del chasis de un vehículo, así proveen una mayor flexibilidad en la distribución del peso y utilización del espacio.

1.5.3. Producción.

Los costos de producción de celdas de combustible son bajos comparados con los de los generadores de electricidad (turbinas, generadores, etc.) en donde la tolerancia es muy estricta. En una celda no hay partes móviles, por lo tanto los problemas de sellado son mínimos y no existen problemas en las conexiones. En pocos casos la tolerancia es menor de 1/16 de pulgada. Todo el sistema de celdas y controles es accesible a los métodos de producción y manufactura.

1.5.4. Mantenimiento.

Debido a que no hay partes móviles, la mayoría de las celdas presentan solo pequeños o ningún problema de mantenimiento. Los problemas de desgaste, envejecimiento o corrosión, etc., no son más graves en las celdas de combustible que en sistemas de baterías. La corrosión en celdas de combustible a temperaturas altas es un problema serio, sin embargo, en celdas a temperaturas bajas el problema es menor. En celdas de combustible de sólido polimérico, el manejo del agua es un problema importante.

1.5.5. Peso y Volumen.

Frecuentemente se define el funcionamiento de unidades o sistemas de energía eléctrica en función de la fuerza por unidad de volumen ó por la fuerza por unidad de peso. Después de 50 horas, los parámetros del desempeño son afectados principalmente por el peso y volumen del combustible y del oxidante requerido para el ciclo de trabajo mecánico.

1.5.6. Ruido.

Una vez más, debido a que no hay partes móviles, las celdas proveen energía eléctrica silenciosa. Además, con componentes en estado sólido, la corriente alterna puede obtenerse exenta de ruido eléctrico. Esta propiedad es muy importante en aplicaciones militares y en comunicaciones.

1.5.7. Calor.

Las ineficiencias eléctricas en una celda de combustible se manifiestan en forma de calor, sin embargo, con un diseño apropiado de la celda, la eficiencia puede ser maximizada y el calor minimizado. En la aplicación militar es una gran ventaja minimizar las pérdidas de calor que pueden ser detectadas en las celdas de combustible.

1.5.8. Limpieza.

En las celdas con aplicaciones prácticas no hay humos tóxicos u otros productos de combustión peligrosos. Los productos finales son generalmente agua, dióxido de carbono o nitrógeno. El combustible y oxidante no utilizados pueden ser recirculados y los electrolitos están totalmente encerrados o aislados en los sistemas de escape. Las celdas de combustible son una fuente de energía limpia, debido a que producen una menor cantidad de CO₂ y no producen emisiones de SO_x y NO_x.

1.5.9. Capacidad.

Además de proveer corriente directa, la principal ventaja de las celdas de combustible para vehículos, es su gran capacidad de sobrecarga. Los sistemas generadores de energía eléctrica son capaces, en general, de soportar breves sobrecargas del 100% o más. Así, la clasificación de las celdas de combustible puede ser mucho menor para un vehículo que para una máquina de combustión interna la cual debe ser clasificada por su máxima demanda. La eficiencia es el único factor afectado por una breve sobrecarga.

1.5.10. Requerimientos en periodos de descanso.

Las celdas de combustible consumen combustible y oxidante solo cuando la electricidad se produce en el sistema. Por lo tanto, el combustible no se consume durante los periodos de descanso en vehículos o en otras aplicaciones donde no hay una demanda continua. Por esta razón, es obvio que los ciclos activos de trabajo mecánico de las celdas de combustible deben compararse con otros dispositivos de conversión de energía, particularmente con las máquinas de combustión interna.

1.5.11. Confiabilidad.

Aunque muchos tipos de sistemas son altamente refinados, se sabe de la experiencia con celdas de hidrógeno-oxígeno que el dispositivo tiene un potencial confiable equivalente al de las baterías de almacenamiento. Sin esta confiabilidad, las celdas de combustible no podrían ser consideradas para su uso en vehículos espaciales.

1.6. Clasificación de las Celdas de Combustible.¹

Las celdas de combustible se clasifican por las siguientes características:

- 1) Temperatura de operación.
- 2) Tipo de electrolitos.
- 3) Tipo de reactivos.
- 4) Materiales del electrodo
- 5) Materiales de catalizadores.

Esta clasificación fue realizada por Ismail¹, quien parte de la clasificación según la temperatura de operación, para posteriormente realizar una clasificación por tipo de electrolito, por lo que se refiere a tipo de reactivos, materiales de electrodo y materiales de catalizadores no se encuentran descritas en la literatura. La clasificación por electrolito también es descrita por Keith² y Mitchell³. Este último establece que el tipo de electrolito es el factor controlante para la configuración y tecnología de las celdas de combustible.

1.6.1. Temperatura de operación.^{2,3}

1.6.1.1 Celdas de combustible a baja temperatura.

Estos sistemas operan abajo de 100°C. Las celdas desarrolladas usan como combustibles: hidrógeno, hidracina y metanol. Pueden producir energía eléctrica a temperaturas menores, pero son más eficientes a temperaturas cercanas a los 100°C. Las celdas de hidrógeno deben operar con hidrógeno puro, hidrógeno producido por el rompimiento del amoníaco ó hidrógeno producido a partir de vapor y purificado por difusión a través de membranas de plata paladio. Las celdas de hidracina no requieren de catalizador y las celdas de metanol utilizan electrolito de ácido sulfúrico y pueden operar con aire.

1.6.1.2. Celdas de Combustible a mediana temperatura.

Operan a temperaturas entre 100 y 250°C con un electrolito acuoso a altas presiones para mantenerlo sin hervir. Las presiones varían de 414 a 1378 kPa (4.08 a 13.6 atm). La celda Bacon es el tipo más común de este grupo, cuyo combustible es hidrógeno puro, y utiliza como oxidante oxígeno o

aire. Otro tipo de celdas de combustible a mediana temperatura es la que utiliza hidrocarburos gaseosos como combustible, y requieren una temperatura de 120 a 200 °C para producirse las reacciones de electrodo. El electrolito debe ser ácido y el apropiado a estas temperaturas es el ácido fosfórico.

1.6.1.3. Celdas de Combustible de alta temperatura.

Estos sistemas operan en un intervalo de temperaturas arriba de 500°C, y pueden ser subdivididas en dos grupos: las de electrolitos fundidos y las de electrolitos sólidos. Los hidrocarburos y el hidrógeno son utilizados como combustibles y el carbón gasificado en las celdas de electrolito sólido.

1.6.2. Tipo de electrolito.⁵

1.6.2.1 Celdas de Combustible de electrolito acuoso.

1.6.2.1.1. Electrolitos líquidos.

El hidrógeno ó los iones hidroxilo juegan un papel importante tanto en los procesos de electrodo como en el transporte de corriente a través del electrolito. En estas celdas se utilizan electrolitos ácidos como el ácido sulfúrico o ácido fosfórico, o electrolitos alcalinos como hidróxido de potasio y se utilizan combustibles que no contengan carbón. También se pueden utilizar soluciones amortiguadoras fuertes como el carbonato/bicarbonato de potasio.

1.6.2.1.2. Electrolitos acuosos inmóviles.

No requieren un electrolito móvil por lo cual se utilizan varios métodos para retener los electrolitos ácidos o alcalinos en matrices o en forma de gel.

1.6.2.1.3. Electrolitos de intercambio iónico.

En vez de usar una solución de electrolito se puede utilizar una membrana de intercambio iónico para separar los electrodos de una celda de combustible. Es más común emplear membranas de intercambio catiónico debido a que son más estables y tienen conductividades más altas.

1.6.2.2. Celdas de combustible con electrolitos no acuosos

En celdas de combustibles a altas temperaturas hay dos grandes tipos de electrolitos los carbonatos metálicos alcalinos y los óxidos sólidos iónicamente conductores. Los carbonatos fundidos tienen una conductividad eléctrica más alta y permiten temperaturas más bajas (500°C) que los óxidos sólidos (1000°C).

En este trabajo monográfico de actualización se utiliza una clasificación basada en el tipo de electrólito, según se encontró en la bibliografía los diferentes tipos de celdas de combustible a las que se han dedicado los investigadores. Esta misma clasificación es empleada por Kinoshita¹¹ y aquí se añade un capítulo referente a otros sistemas poco estudiados.

La clasificación utilizada es la siguiente:

1. Celdas de Combustible Alcalinas. (AFC)
2. Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico. (PAFC)
3. Celdas de Combustible de Carbonato Fundido. (MCFC)
4. Celdas de Combustible de Óxido Sólido. (SOFC)
5. Celdas de Combustible de Sólido Polimérico. (SPFC)
6. Otros Sistemas.

FALTA PAGINA

No 14 a la.....

El voltaje de celda práctico, sin embargo, puede diferir del valor teórico debido a la mezcla de potenciales en los electrodos, resistencia interna o reacciones subsecuentes, (por ejemplo, el paso intermedio del peróxido en el caso de los electrodos de oxígeno), como ΔH_0 puede ser independiente de la temperatura. La ecuación de el voltaje E_0 es la siguiente:

$$\frac{dE_0}{dT} = \frac{\Delta S_0}{nF} \quad (4)$$

Esto indica que la fuerza electromotriz f.e.m. de una celda electroquímica se incrementa proporcionalmente con la temperatura; cuando la entropía de los productos de reacción es más alta que la de los reactivos (ΔS es negativa). La dependencia de la presión o la concentración esta caracterizada por la ecuación de Nernst.

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF} \log K \right) \quad (5)$$

R es la constante universal de los gases ($R=8.314$ joules $^{\circ}C/mol$)

K la constante de equilibrio de la reacción. $K=(a_L^l a_M^m)/(a_A^a a_B^b)$

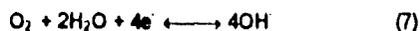
Las leyes teóricas de la termodinámica hacen posible calcular el equilibrio de las celdas de combustible en varias condiciones de operación, con diferentes mezclas de gases y con diferentes tipos de electrodos.

2.1.1. Potencial estándar de hidrógeno.⁵

Para la reacción: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (6)

Por convención, el potencial correspondiente al equilibrio reversible entre gas hidrógeno a una atmósfera de presión e iones de hidrógeno con una actividad unitaria es tomado como cero, esto define el potencial estándar de hidrógeno ($E_0=0.0$ V) al cual todos los potenciales son referidos.

Por ejemplo, el potencial del equilibrio:



se calcula en la escala del hidrógeno como:

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{OH^-}^4} \quad (8)$$

donde $p_{O_2}=a_{O_2}$, $a_{H_2O}=1$

CAPITULO 2

CONCEPTOS TEÓRICOS

2.1. Termodinámica y Electroquímica.¹¹⁵

Un elemento electroquímico es más eficiente que una máquina térmica, ya que en ésta última la eficiencia está limitada por el ciclo de Carnot. La máxima eficiencia de una celda de combustible es determinada por la energía libre de Gibbs (ΔG) de una reacción de celda y la entalpía de la reacción de combustión (ΔH). La diferencia entre estos valores está determinada por la diferencia en la entropía (ΔS) multiplicada por la temperatura absoluta en grados Kelvin (T).

La ecuación para la energía libre de Gibbs.

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (1)$$

El término $T \Delta S_0$ es la ganancia o pérdida de energía, la cual es liberada en forma de calor, aún en condiciones ideales. Esta cantidad de calor es considerablemente mayor si las condiciones no son ideales y solo una parte del calor de reacción ΔH_0 puede ganarse en forma de energía eléctrica.

La dependencia de la temperatura de la entalpía libre de reacción, a presión constante, se define por la ecuación modificada de Gibbs-Helmholtz.

$$\Delta G = \Delta H + \frac{T d(\Delta G)_p}{dT} \quad (2)$$

El voltaje (la fuerza electromotriz) producida puede ser calculada de la energía mediante la ecuación de Nernst.

$$E_0 = \frac{-\Delta G_0}{nF} \quad \text{ó} \quad \Delta G_0 = -nFE_0 \quad (3)$$

F es la constante de Faraday 96500 coulombs o 26.8 Ah

n es el número de electrones intercambiados de acuerdo a la estequiometría de la reacción.

E es el voltaje teórico de circuito abierto en una celda galvánica (volts).

De los datos de energía libre se calcula la E_0 como 0.401 volt a 25°C y si el oxígeno esta a una atmósfera de presión entonces.

$$E = 0.401 + \frac{RT}{F} \ln a_{OH^-} \quad (9)$$

$$E = 0.401 - 0.059 \log_{10} a_{OH^-}$$

$$E = 1.229 \text{ para } a_{OH^-} = 10^{-14} \quad \text{pH}=0$$

$$E = 0.401 \text{ para } a_{OH^-} = 1 \quad \text{pH}=14$$

El potencial de 1.229 Volts calculado es la diferencia teórica del potencial entre los dos equilibrios.



a 25°C con los gases a una atmósfera de presión cuando no hay corriente fluyendo en el circuito externo. El equilibrio del hidrógeno esta establecido pero se tienen precauciones especiales para asegurar que el oxígeno este en equilibrio con iones hidroxilo de acuerdo con la ecuación (7).

2.1.2. Efecto de la presión en los potenciales del electrodo y la f.e.m de la celda. ^{5.9.16}

Para la reacción (6), aplicando la ecuación de Nernst a dos diferentes presiones, tenemos:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{4F} \log \frac{p_2}{p_1} \quad (10)$$

La diferencia de potencial se mantiene pequeña a pesar de que la p_1 y la p_2 sean muy diferentes. Así, un electrodo alimentado con aire tiene un potencial teórico de unos pocos milivolts abajo en comparación con el potencial de un electrodo con oxígeno puro. A los electrodos de combustible y a un electrodo alimentado con hidrógeno diluido se les aplican consideraciones similares que tendrían un potencial de unos pocos milivolts más alto que con hidrógeno a presión de una atmósfera. Este hecho es importante pues indica que las celdas de combustible puede ser capaces de usar reactivos diluidos sin que la f.e.m de la celda sea seriamente afectada.

2.1.3. Efecto de la concentración del electrólito en la f.e.m. de la celda.⁵

Lee⁵ evaluó el efecto de la concentración del hidróxido de potasio en la f.e.m. teórica, cuando se considera un comportamiento de gas ideal, el cambio de volumen (Δv) para la reacción de hidrógeno-oxígeno es expresada a partir de sus observaciones como:

$$\Delta v = \left(\frac{2}{P_{H_2O}} - \left(\frac{2}{P_{H_2}} + \frac{1}{P_{O_2}} \right) \right) RT \quad (11)$$

donde la presión parcial del vapor de agua está en equilibrio con el electrólito. Cuando la concentración del electrólito se incrementa, la presión de vapor del agua disminuye y por lo tanto la f.e.m. aumenta.

2.2.4. Efecto de la temperatura de la celda en la f.e.m.^{5,16}

La f.e.m. estándar de la celda a cualquier temperatura es calculada a partir del cambio de energía libre estándar para la reacción de la celda a esa temperatura. Esto se calcula a partir de los coeficientes de las capacidades caloríficas (C_p^0) de las especies involucradas como función de la temperatura y el valor de ambas ΔS^0 y ΔH^0 a una temperatura en particular (generalmente 298 K).

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \quad (12)$$

Donde Δ representa la diferencia entre los valores de la función para los productos y reactivos involucrados en la ecuación estequiométrica.

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int \Delta C_p^0 dT \quad (13)$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \int \frac{\Delta C_p^0}{T} dT \quad (14)$$

Con los resultados de estas ecuaciones se resuelve la ecuación de Gibbs-Helmholtz, ec.(1) De esta manera se pueden calcular las f.e.m.s. estándar de la celda a cualquier temperatura. Cuando los reactivos y productos no presentan una actividad unitaria entonces debe usarse la ecuación de Nernst.

2.2. Eficiencia.^{5A}

En una celda de combustible se consideran cuatro tipos de eficiencia:

- 1) Eficiencia de voltaje.
- 2) Eficiencia de corriente o faradaica.
- 3) Eficiencia de la energía libre.
- 4) Eficiencia térmica comparativa.

2.2.1. Eficiencia de Voltaje. (ϵ_v)

Si una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno da un potencial de 1.23 volt al producir una corriente, entonces toda la energía libre de la reacción debe convertirse completamente en energía eléctrica y la celda opera a una eficiencia de voltaje del 100%. En la práctica las celdas operan a un potencial de 0.6 a 0.8 volts, así la eficiencia es definida por el voltaje.

$$\text{Eficiencia}(\epsilon_v) = \frac{\text{Voltaje de operación}}{\text{Voltaje teórico}} \quad (15)$$

Por lo tanto las celdas de combustible operan a una eficiencia de 50 a 65%. La eficiencia de voltaje es medida durante la operación de una celda de combustible y tienen una eficiencia de corriente del 100% cuando tiene el mismo valor que la eficiencia de energía libre.

2.2.2. Eficiencia de Corriente. (ϵ_c)

Si hay un solo producto en la reacción entonces toda la corriente de una celda de combustible se utiliza para formar el producto y la eficiencia de corriente es del 100%. Si algún subproducto o intermedio se forma, entonces el producto final se forma a una eficiencia menor. La eficiencia de corriente, se basa en una ecuación estequiométrica por lo que se define de las siguientes formas.

$$\epsilon_c = \frac{\text{número de electrones obtenidos por mol de reactivo}}{\text{número de electrones teóricos disponibles por mol de reactivo}} \quad (16)$$

$$\epsilon_c = \frac{\text{corriente observada}}{\text{corriente calculada a partir de la velocidad de consumo del reactivo}} \quad (17)$$

$$\epsilon_c = \frac{\text{número de coulombs equivalentes a la cantidad de producto final formado}}{\text{número de coulombs que pasan durante la electrólisis}} \quad (18)$$

La eficiencia de corriente siempre es menor al 100% debido a varias causas; sin tomar en cuenta fallas mecánicas como el goteo o evaporación de reactivos, hay varias razones químicas, por ejemplo:

- 1) Las medias reacciones pueden ocurrir con menos electrones por mol que los requeridos en la reacción.
- 2) Cuando la reacción se realiza a través de una serie de reacciones consecutivas hasta el producto final, pueden ocurrir algunas pérdidas o formación de intermediarios.
- 3) Puede ocurrir una descomposición no electroquímica del reactivo.
- 4) Puede ocurrir una reacción química entre el combustible y el oxidante; Esta es la causa más común en este tipo de celdas en donde el combustible se disuelve en el electrolito.

Muchas de las celdas utilizan como oxidante al aire por lo que se presenta la necesidad de tener una alta eficiencia de corriente. Si es alimentado aire bajo presión o circulado mecánicamente en lugar de oxígeno puro, entonces se requiere de más aire. Las eficiencias de corriente de 80 a 90% son adecuadas en electrodos de aire pero en el caso de combustibles costosos debe acercarse al 100%.

2.2.3. Eficiencia de Energía Libre. (ϵ_G)

La eficiencia de corriente puede ser diferente en cada electrodo de la celda por lo tanto para calcular la eficiencia de energía libre a partir de la eficiencia de corriente y la eficiencia de voltaje, el potencial de cada electrodo debe ser comparado directamente con el electrodo estándar de hidrógeno.

La eficiencia de energía libre para cada electrodo puede ser calculada por separado.

$$\text{Como} \quad \Delta G = -nFE \quad (19)$$

$$\text{y} \quad \Delta G' = -n'FE' \quad (20)$$

entonces

$$\epsilon_G = \frac{\Delta G'}{\Delta G} = \epsilon_v \cdot \epsilon_c \quad (21)$$

donde

$\Delta G'$ es la cantidad del cambio de energía libre para la reacción, la cual aparece como voltaje.

La eficiencia de energía libre puede ser definida como la fracción de la energía libre disponible que es convertida en energía eléctrica. Es preferible utilizar la ϵ_G que la eficiencia de voltaje debido a que la ϵ_G da una mejor medición de la energía química que es convertida en energía eléctrica. Esta eficiencia debe siempre ser marcada con respecto a la fuerza obtenida ya que varía con la corriente alimentada a un circuito externo.

La eficiencia de corriente siempre es menor al 100% debido a varias causas; sin tomar en cuenta fallas mecánicas como el goteo o evaporación de reactivos, hay varias razones químicas, por ejemplo;

- 1) Las medias reacciones pueden ocurrir con menos electrones por mol que los requeridos en la reacción.
- 2) Cuando la reacción se realiza a través de una serie de reacciones consecutivas hasta el producto final, pueden ocurrir algunas pérdidas o formación de intermediarios.
- 3) Puede ocurrir una descomposición no electroquímica del reactivo.
- 4) Puede ocurrir una reacción química entre el combustible y el oxidante; Esta es la causa más común en este tipo de celdas en donde el combustible se disuelve en el electrolito.

Muchas de las celdas utilizan como oxidante al aire por lo que se presenta la necesidad de tener una alta eficiencia de corriente. Si es alimentado aire bajo presión o circulado mecánicamente en lugar de oxígeno puro, entonces se requiere de más aire. Las eficiencias de corriente de 80 a 90% son adecuadas en electrodos de aire pero en el caso de combustibles costosos debe acercarse al 100%.

2.2.3. Eficiencia de Energía Libre. (ϵ_G)

La eficiencia de corriente puede ser diferente en cada electrodo de la celda por lo tanto para calcular la eficiencia de energía libre a partir de la eficiencia de corriente y la eficiencia de voltaje, el potencial de cada electrodo debe ser comparado directamente con el electrodo estándar de hidrógeno.

La eficiencia de energía libre para cada electrodo puede ser calculada por separado.

$$\text{Como} \quad \Delta G = -nFE \quad (19)$$

$$\text{y} \quad \Delta G' = -n'FE' \quad (20)$$

entonces

$$\epsilon_G = \frac{\Delta G'}{\Delta G} = \epsilon_c \cdot \epsilon_v \quad (21)$$

donde

$\Delta G'$ es la cantidad del cambio de energía libre para la reacción, la cual aparece como voltaje.

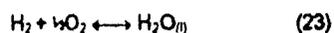
La eficiencia de energía libre puede ser definida como la fracción de la energía libre disponible que es convertida en energía eléctrica. Es preferible utilizar la ϵ_G que la eficiencia de voltaje debido a que la ϵ_G da una mejor medición de la energía química que es convertida en energía eléctrica. Esta eficiencia debe siempre ser marcada con respecto a la fuerza obtenida ya que varía con la corriente alimentada a un circuito externo.

2.2.4. Eficiencia Térmica Comparativa (ϵ_T)

Para facilitar la comparación de eficiencia de las celdas de combustible y máquinas térmicas, debe utilizarse la eficiencia térmica comparativa o eficiencia ideal. Esta es definida como;

$$\epsilon_T = \frac{\Delta G'}{\Delta H} = \epsilon_G \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (22)$$

la cual debe ser menor de 100%. Por ejemplo para la reacción:



$\Delta G^0 = -56.69$ kcal y $\Delta H^0 = -68.32$ kcal a 298 K por lo tanto una celda de combustible con una eficiencia de energía libre de 60%, es tan eficiente como un dispositivo que quema hidrógeno a una eficiencia térmica de $60 \times (56.69/68.32) = 50\%$. Esto debe recordarse cuando se comparan las máquinas térmicas con las celdas de combustible, y también debe tomarse en cuenta si se requiere energía eléctrica de un combustible en particular. Entonces la eficiencia de la celda de combustible debe compararse con la eficiencia total de la máquina térmica quemando el combustible y el generador convirtiendo la energía mecánica en electricidad.

2.2.5. Mediciones de la eficiencia de corriente.

Al seleccionar un combustible para una celda se mide la eficiencia de corriente a la cual el reactivo es convertido al producto final de la reacción.

Esta medición de eficiencia de corriente debe llevarse a cabo tanto en una media celda usando un método de electrólisis como en una celda de combustible completa. Cuando los productos son gaseosos como el nitrógeno es necesario añadir un equipo para medir el gas. Cuando se forma dióxido de carbono en el efluente gaseoso de la celda, este se pasa a través de tubos secos y un equipo de absorción de CO_2 . Si los productos son líquidos, debe analizarse una muestra del electrólito por métodos estándar. El número de coulombs que pasan durante la electrólisis debe medirse con un coulómetro; generalmente se emplean coulómetros de plata, cobre o gas. Si se usa una fuente constante de corriente para la electrólisis, se calcula fácilmente el número de coulombs a partir del producto de la corriente y la duración de la electrólisis.

El potencial del electrodo en estudio debe mantenerse constante durante la operación para asegurar que el mecanismo de la reacción del electrodo no varía. Un método estricto para conseguir esto es utilizando un potencióstato con lo cual el potencial del electrodo se mantiene automáticamente constante.

2.3. Cinética de las Celdas de Combustible.^{8,17}

2.3.1. Polarización por Activación

Se consideran procesos de electrodo reversibles en equilibrio cuando las velocidades de las reacciones en ambos sentidos son iguales. Cuando la corriente fluye en un circuito externo conectando dos electrodos de la celda, este estado de equilibrio reversible no se mantiene. Para que la corriente fluya, una reacción neta debe ocurrir en cada electrodo y la velocidad de reacción anódica y catódica no es igual. Si los procesos del electrodo son rápidos, o si la corriente es lo suficientemente pequeña, la separación del equilibrio será pequeña y la diferencia entre el voltaje de celda teórico y el voltaje, cuando la corriente fluye, también serán pequeñas.

Cuando se induce la corriente debe ocurrir una pérdida de voltaje mínima, para alcanzar los requerimientos (altas corrientes) de las celdas de combustible por unidad de volumen y peso.⁹

La energía libre de la reacción total es reducida en los pasos correspondientes a las reacciones elementales que pueden o no incluir transferencia de electrones. La caracterización de los parámetros que afectan la velocidad de estos pasos puede sugerir formas para minimizar la polarización y ayudar al desarrollo en el funcionamiento de la celda.

Muchas de las reacciones elementales en las celdas de combustible son heterogéneas; involucran varias fases, como el combustible gaseoso, el electrolito líquido, y el electrodo sólido. No es necesario cambiar químicamente todas las fases al final de la reacción. La mayoría de las celdas tienen electrodos con fronteras a tres fases pero también hay electrodos con solo dos fases con combustibles solubles y celdas de intercambio iónico.

Las reacciones en celdas de combustible con electrodos de difusión de gas siguen todos o algunos de los siguientes pasos:

- 1) Flujo y difusión de las moléculas del reactivo a través de los poros del electrodo.
- 2) Absorción de las moléculas del reactivo en la fase líquida del electrolito contenido en el poro
- 3) Difusión de la molécula a través del electrolito a la interfase sólido líquido.
- 4) Adsorción de las moléculas en los sitios de reacción.
- 5) Descarga de las especies iónicas desde o hacia el electrolito.
- 6) Reacciones de superficie entre las moléculas adsorbidas, iones descargados o radicales y iones en la doble capa.
- 7) Desorción de productos y transporte hacia el electrolito o hacia los poros como en los pasos

La energía de activación debe ser suministrada antes de que ocurran estos procesos. Las magnitudes de estas energías dependen de las propiedades de reactivos, productos e intermediarios para muchos de los procesos químicos y físicos, pero en el caso de los pasos electroquímicos uno debe además tomar en cuenta los efectos del campo eléctrico.(fig. 5)

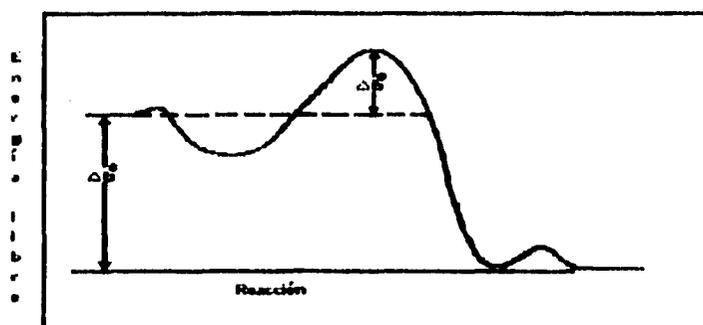


fig.5 Barreras de la energía de reacción en el electrodo.⁹

Si la reacción total es más lenta que la transferencia de electrones, el potencial no debe tener un efecto directo. Sin embargo, el control de la concentración de los reactivos por las reacciones electroquímicas permiten que el potencial afecte la reacción total. Si ninguna de las reacciones es más lenta que las otras, su activación, térmica y eléctrica, controlará las características de corriente-voltaje de la celda.

El término polarización de activación se aplica a la pérdida de voltaje que ocurre cuando las reacciones con alta energía de activación, adsorción, transferencia de electrones, y reacción superficial son lentas.

Cuando el proceso del electrodo es:



Se propone que el proceso ocurre en un solo paso, y las constantes de velocidad de reacción heterogéneas se expresan como donde los subíndices c y a indican catódico y anódico.:

$$k_c = k \exp \frac{-\Delta G_c^0 - \alpha n F E}{RT} \quad (25)$$

$$k_a = k \exp \frac{-\Delta G_a^0 + (1-\alpha)n F E}{RT} \quad (26)$$

ΔG^0 Energía libre estándar de activación.

α Coeficiente de transferencia.

Las velocidades de las reacciones se pueden expresar como densidades de corriente.

$$j_c = n F a_c k \exp \frac{-\Delta G_c^0}{RT} \exp \frac{-\alpha n F E}{RT} \quad (27)$$

$$j_a = n F a_a k \exp \frac{-\Delta G_a^0}{RT} \exp \frac{(1-\alpha)n F E}{RT} \quad (28)$$

Cuando la corriente fluye en un circuito externo, el potencial del electrodo es considerado como la suma del potencial reversible y el sobrepotencial de activación o polarización η por esta razón, las ecuaciones (27) y (28) se pueden escribir de la siguiente forma:

$$j_c = n F a_c k \exp \frac{-\Delta G_c^0}{RT} \exp \frac{-\alpha n F E_r}{RT} \exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} \quad (29)$$

$$j_a = n F a_a k \exp \frac{-\Delta G_a^0}{RT} \exp \frac{(1-\alpha)n F E_r}{RT} \exp \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \quad (30)$$

Así, la densidad de corriente neta de oxidación cuando $\eta \neq 0$ es

$$j = j_a - j_c = j_0 \left[\exp \frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} - \exp \frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right] \quad (31)$$

donde j_0 se utiliza para indicar que el proceso neto es catódico.

j_0 es la densidad de corriente de intercambio definida como la densidad de corriente que fluye igual en cualquier dirección cuando $\eta = 0$ entonces $j = j_a = -j_c$

Con estas ecuaciones se observa la dependencia de j en η para procesos controlados por la transferencia lenta de electrones.

2.3.1.1. Significado de la corriente de intercambio⁵.

La corriente de intercambio se define como la magnitud de la corriente que fluye igual en ambas direcciones, a un potencial en que el sistema es reversible. Dependiendo del material del electrodo j_0 tiene valores entre 10^{-3} y 10^{-16} A/cm² para la producción del hidrógeno

Un aspecto importante de la magnitud de j_0 , es que indica la facilidad con la cual se establece el potencial de equilibrio. Si su valor es bajo, es improbable obtener un potencial de equilibrio. Esto sucede hasta en sistemas puros convencionales, donde permanecen suficientes impurezas para sostener una corriente mayor de 10^{-7} A/cm². Así, el potencial establecido se debe a las impurezas más que al equilibrio requerido. El uso de preelectrólisis prolongada con un electrodo secundario puede remover las impurezas y ayudar a que se establezca el equilibrio requerido.

En conclusión, la corriente de intercambio es generalmente alta para procesos sencillos de un intercambio de un electrón que involucra arreglos no estructurales. Para intercambios multielectrónicos, particularmente cuando más de un ion reactivo o molécula están involucrados en la reacción o cuando no hay diferencias estructurales significativas entre reactivo y producto, entonces la j_0 es baja y por lo tanto la rapidez de reacción disminuye.

2.3.1.2. Efecto de la aspereza de la superficie.

El área utilizada en la densidad de corriente debe ser un área real del electrodo y no el área geométrica, la cual no toma en consideración la aspereza de la superficie del electrodo. Los factores de aspereza en la superficie (la razón del área superficial real con la aparente) varía de una superficie de mercurio en aproximadamente 2000 con respecto a una superficie de platino platinado y hasta valores más altos para electrodos porosos de carbón.

2.3.1.3. Reacciones consecutivas electroquímicas.

Se asume que la reacción se lleva a cabo en un solo paso pero lo más seguro es que existan varios pasos intermedios en la reacción, sin embargo, se considera que uno es el paso controlante de la velocidad de la reacción y las otras reacciones se mantienen en equilibrio, pero en el caso de que el paso determinante utilice menos electrones que la reacción total, se debe modificar la ecuación con la incorporación de un " n_2 " en lugar de n , donde n_2 es el número de electrones involucrados en el paso determinante de la velocidad de la reacción y debe ser menor o igual a n .

Conclusión

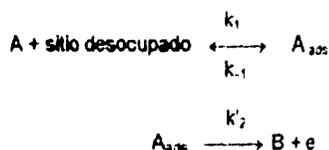
Los efectos de la transferencia lenta de electrones son:

- 1) Una baja energía libre de activación (o una alta corriente de intercambio) esto significa que la catálisis es eficiente y que el equilibrio está establecido.
- 2) La baja energía libre de activación, reduce la polarización.
- 3) Al incrementar el área efectiva del electrodo la polarización disminuye a una corriente dada.

2.3.1.4. Quimisorción controlante.

En el proceso del electrodo en una celda de combustible, el reactivo es adsorbido en un sitio activo del electrodo, anterior a la transferencia de electrones o a la reacción superficial. En un catalizador (típico de una celda de combustible de platino, mientras que la energía de activación suele ser baja para gases, la adsorción de un hidrocarburo requiere como 10 kcal, de modo que se presente una barrera a corrientes altas. Si la superficie está cubierta de productos difíciles de desorber o venenos que reducen los sitios activos se presentan otras limitaciones. Por estas causas, es posible que la velocidad de quimisorción sea el paso de reacción más lento, por lo tanto, la única fuente de polarización.

Una aproximación simple es considerar la siguiente secuencia de reacciones.



Si se considera una adsorción del tipo de Langmuir

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 p (1-\theta) - k_{-1} \theta - k_2 \theta \quad (33)$$

donde θ es la fracción de superficie cubierta por A adsorbido disponible
 p presión de A en el electrodo.

En condiciones de estabilidad $d\theta/dt=0$ y como $j = Fk_2\theta$ y $k_2 = k_2 \exp((1-\alpha)F\eta/RT)$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{j}{Fk_1 p - j} + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{k_{-1} + k_1 p}{k_2} \quad (34)$$

la η se incrementa más rápidamente con la corriente para quimisorción lenta que para transferencia lenta de electrones.

2.3.1.5. Mecanismo Múltiple.⁹

La dependencia de la densidad de corriente en el potencial para la producción de hidrógeno en platino liso tiene tres diferentes regiones (fig. 6). Estas tres pendientes representan los cambios de una reacción controlante a otra, además de que hace posible observar un control simultáneo por varios pasos.

El control simultáneo aparente en reacciones con dos pasos determinantes puede ocurrir en dos formas; La primera con un mecanismo dual y la segunda como un mecanismo en par.

El mecanismo dual ocurre cuando dos reacciones, consecutivas o alternantes, tienen igual o casi igual energía de activación con respecto al estado inicial.

El mecanismo par ocurre cuando en dos reacciones consecutivas, las reacciones en un sentido son lentas en comparación con las reacciones en sentido contrario.

La transición desde un paso de velocidad controlante sencillo a uno dual o par dependen del efecto del potencial en la barrera de activación de los pasos sucesivos. Si el paso inicial es la reacción de descarga, un incremento en la polarización no puede causar un cambio en el mecanismo a uno electroquímico o catalítico. La energía de activación en un control de descarga es reducido por la polarización, más que por las energías de activación de los otros mecanismos. Es posible que la reacción que sigue la descarga no permanezca en equilibrio y resulte un mecanismo par.

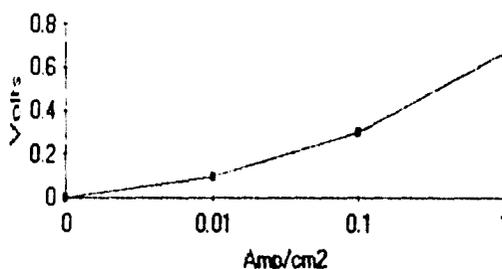


fig. 6. Cambios del mecanismo durante la formación de hidrógeno en platino.⁹

2.3.2. Polarización por Concentración.

Consideramos que las actividades del reactivo y el producto en el electrodo son constantes e independientes de la velocidad de los procesos, a pesar de que esto no sea verdad debido a que el reactivo se utiliza para formar el producto. Para que la reacción electroquímica pueda continuar, el reactivo debe llegar al electrodo para reemplazar el utilizado y el producto debe alejarse del electrodo.

El reactivo llega al electrodo por difusión o por suministro directo al electrodo, o en el caso de un reactivo iónico por transporte iónico. La velocidad a la cual las especies difundidas llegan al electrodo se puede incrementar por agitación (tanto térmica como mecánica) de la solución. El suministro directo al reactivo del electrodo es controlado por factores externos, (y solo en ciertos casos por difusión) y el transporte iónico está relacionado con el flujo de corriente. Si las velocidades de llegada de los reactivos y las velocidades de salida de productos son inadecuados, puede ocurrir una polarización por concentración, que se manifiesta con un cambio notorio de potencial. La corriente a la cual ocurre este cambio en el potencial es la corriente limitante para los procesos del electrodo y en el caso de una celda de combustible completa el efecto será que el potencial de la celda cae hasta cero.

En las celdas de combustible, la polarización por concentración se debe al transporte lento del gas a través de los electrodos porosos o de los iones a través del electrólito.

2.3.2.1. Transferencia de masa por difusión.

Muchas corrientes limitantes son controladas por difusión, por ejemplo, cuando la velocidad de la reacción electroquímica es igual a la velocidad de difusión del reactivo, no ocurre un incremento de corriente adicional sin un segundo proceso de electrodo. El potencial cambia a un valor al cual otros procesos son posibles.

En soluciones agitadas se considera que la vecindad del electrodo es una capa delgada de electrólito y que existe un gradiente de concentración lineal en la capa de difusión.

La ecuación de velocidad de difusión es:

$$\frac{\text{velocidad}}{\text{unidad área}} = \frac{D}{\delta} (C_o - C_s) = \frac{i}{nFA} \quad (35)$$

donde C_o = Concentración de especies O en el electrodo ; en moles/cm³

C_s = Concentración en el bulbo en moles/cm³

i = Corriente en amperes

D = Coeficiente de difusión de O en cm² / seg.

δ = grosor de la capa de difusión en cm (soluciones agitadas 0.03cm, muy agitadas 0.001 cm)

A = área del electrodo en cm²

Cuando se alcanza la corriente llmite el valor de $C_s=0$, de tal forma que se obtiene la densidad de corriente llmite j_l en A/cm se expresa de la siguiente forma

$$j_l = \frac{nFD}{\delta} C_o \quad (36)$$

Para procesos controlados por difusión, la j_L es proporcional a la concentración del reactivo en el seno de la solución.

El sobrepotencial debido a la polarización por concentración es:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_L}{i_L - i} \quad (37)$$

con esta ecuación, es clara la relación entre la concentración y el sobrepotencial

Este tipo específico de polarización ocurre en celdas de combustible en las cuales el reactivo se disuelve en el electrolito. Para lograr altas densidades de corriente, la concentración del reactivo en el seno de la solución debe ser alto. Esto significa que una alta concentración de combustible puede afectar la eficiencia de corriente con respecto al combustible cerca del electrodo de oxígeno.

La eficiencia de corriente se mantiene alta y es mínimo el efecto del combustible en el electrodo de oxígeno si se controla la temperatura, circulación del electrolito y reactivo y concentración del reactivo.

La polarización por transporte del gas se produce en el caso de que el reactivo sea gaseoso y se alimente en el electrodo, si la alimentación se encuentra entre la zona de reacción y la estructura porosa del electrodo.

2.3.2.2. Transferencia de masa por difusión y transporte iónico.

Cuando los reactivos llegan al electrodo por difusión y migración iónica la ecuación es modificada de la siguiente forma:

$$j_L = \frac{nFD}{(1-t_0)\delta} C_0 \quad (38)$$

donde t_0 es el número de transporte del ion

En el caso de polarización por concentración del electrolito en celdas de combustible hidrógeno-oxígeno, los valores teóricos concuerdan cuando el electrolito es un ácido fuerte, base fuerte, o carbonato de potasio. En electrolitos de ácidos fuertes los iones hidrógeno formados en el electrodo de hidrógeno son utilizados en el electrodo de oxígeno y en éste se observa la polarización por concentración del electrolito y la corriente limitante. En electrolitos de bases fuertes o carbonato de potasio el proceso del electrodo de hidrógeno está limitado por el suministro de los iones hidroxilo. Por lo tanto para alcanzar densidades de corriente de operación altas a bajas polarizaciones es necesario usar tanto electrolitos de ácidos fuertes como de bases fuertes.

2.3.3. Polarización Óhmica

Mientras que las polarizaciones por activación y por concentración pueden reducirse con catalizadores activos y un diseño efectivo, el paso de grandes corrientes a través de la celda de combustible puede provocar grandes pérdidas de voltaje causadas por la resistencia óhmica del electrólito y electrodo. Se forman óxidos con una alta resistencia en la superficie del electrodo e impiden el flujo de electrones de lugares activos a terminales. El mínimo contacto entre electrodos y electrólito puede ser la causa de la polarización óhmica en celdas con electrólitos fundidos a altas temperaturas.

Como el electrólito tiene una resistencia finita ocurre una pérdida interna de potencial η_r ,

$$\eta_r = I r$$

donde la resistencia del electrólito r , puede ser expresada en términos de la distancia l entre los dos electrodos de área geométrica A y la conductancia específica K .

$$\eta_r = l \frac{I}{A K} \quad (39)$$

K varía con la naturaleza, concentración y temperatura del electrólito.

2.3.4. Polarización en electrodos de difusión de gas porosos.

Uno de los principales problemas en las celdas de combustible es entender el comportamiento de los electrodos porosos de difusión de gas.

Para determinar la velocidad de decaimiento del sobrepotencial después de una interrupción de corriente se especifican las siguientes propiedades en la estructura de los poros.

- 1) El poro está en forma de un tubo estrecho.
- 2) Toda la caída de potencial óhmico ocurre en la parte estrecha.
- 3) La reacción electroquímica ocurre solo en la zona de tres fases donde el contacto entre las fases gas/electrólito/sólido existe.
- 4) El área disponible para la reacción es pequeña en comparación con la superficie total del poro.

En un electrodo poroso la cinética total es controlada por dos pasos no importando si la difusión y velocidad de reacción son diferentes, en cambio en el caso de electrodos planos el paso más lento es el que controla la velocidad de la reacción.

Para la investigación de los electrodos de las celdas de combustible, las curvas corriente-voltaje proporcionan información sobre el mecanismo.⁹

2.4. Electrodo poroso.^{18,19,20,21,22}

El corazón de cada celda de combustible es el electrodo poroso. Un ejemplo para un electrodo de difusión de gas repelente al electrolito de H_2 u O_2 , es el siguiente: (fig. 7.)

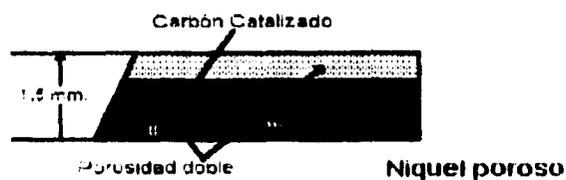


fig. 7. Dibujo de electrodo de difusión de gas.¹

2.5. Curvas Corriente-Potencial.

Las curvas corriente-potencial pueden ser clasificadas como reversibles o irreversibles dependiendo de las características de la reacción estudiada. (fig.8) Debido a que la forma de las curvas depende de las contribuciones de todos los tipos de polarización pueden ser difíciles de interpretar:

a) Curvas corriente-potencial para reacciones reversibles.

El término reversible se refiere a que si la corriente no es muy alta, la reacción reversible alcanza rápidamente el equilibrio. El gráfico debe ser lineal y simétrico. Además, no debe existir un cambio de pendiente cuando la dirección de la corriente neta sea invertida.

Conforme aumenta la densidad de corriente el gráfico corriente-potencial se vuelve curvo, debido a una disminución de las especies que reaccionan en la cercanía del electrodo. Cuando no se toma en cuenta la polarización óhmica la curva es más recta.

b) Curvas corriente voltaje para reacciones lentas:

En las reacciones lentas irreversibles la j_0 es pequeña. Por lo tanto, a menos que la corriente sea muy pequeña, el η es alta y la ecuación de Tafel probablemente se mantenga. Las curvas corriente potencial son ahora marcadamente curvas

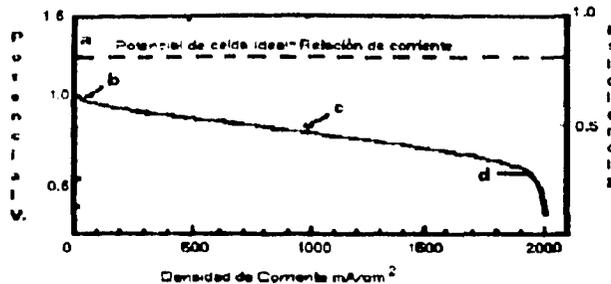


fig.8 Típica curva corriente-potencial para celdas de combustible se muestran las 3 regiones de polarización. a) Potencial en que el sistema es reversible termodinámicamente; b) pérdidas de potencial por polarización por activación, c) caída lineal en el potencial de celda por pérdidas de polarización óhmica en solución entre los electrodos; d) pérdidas por transporte de masa que causan la disminución del potencial.

2.6. Aparatos para investigaciones en celdas de combustible.

2.6.1. Celdas completas y media celda .

Son aparatos utilizados para estudios preliminares de catalizadores, combustibles, oxidantes y electrólitos para celdas de combustible.

Las medias celdas se utilizan comúnmente para pruebas del equipo en donde solo se utiliza un electrodo. Las medias celdas pueden ser de diferentes tipos dependiendo de la fase del combustible y del oxidante.

Las celdas completas se utilizan para estudiar el tiempo de vida de las celdas y para estudiar el funcionamiento combinado de los electrodos del combustible y del oxidante en largos periodos.

2.6.2. Medias celdas con electrodos de gas.

La celda debe ser construida con materiales como plástico o metal que soporten la temperatura de operación y el electrólito. En celdas de metal debe tenerse cuidado con el aislamiento eléctrico para prevenir un corto circuito. El electrólito debe ser un ácido fuerte, una base fuerte o una membrana de intercambio aniónico o catiónico. La celda tiene un puente en el electrólito donde se extiende dentro de un capilar, un agitador o un electrodo el cual debe ser una hoja de platino platinado y un diafragma

poroso para separar los compartimientos del ánodo y del cátodo. El puente se conecta al recipiente que contiene el electrodo de referencia y todo el aparato es colocado en un baño termostático (fig. 9).

Para estudiar a los electrodos es necesario suministrar una corriente de una fuente externa. Si el electrodo de combustible es estudiado (oxidación), la polaridad del electrodo de prueba es positiva y negativo si el electrodo del oxidante es probado (reducción).

Es posible simular las condiciones de una celda completa construyendo únicamente una media celda.

En estas celdas se desea seguir la variación de la densidad de corriente conforme al incremento del potencial del electrodo o estudiar la variación de la densidad de corriente con el tiempo, cuando el potencial del electrodo de trabajo se mantiene constante con respecto al electrodo de referencia.

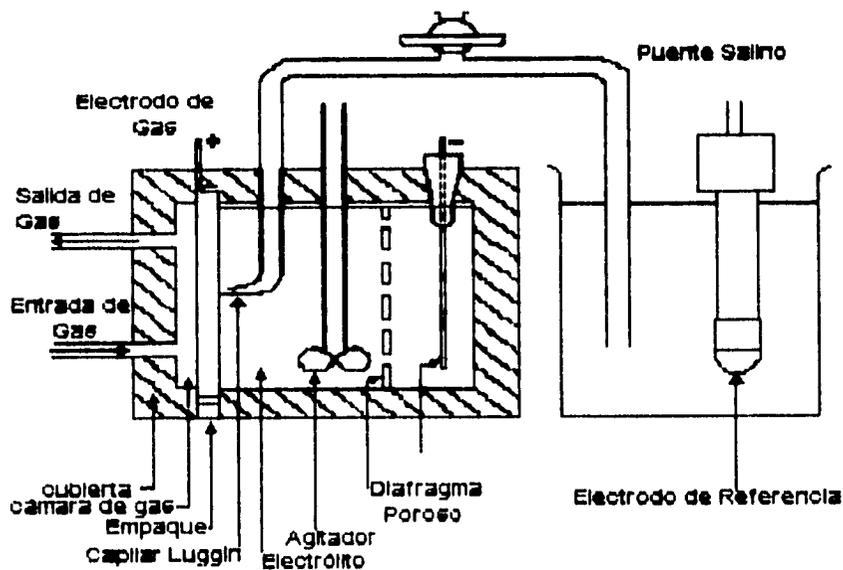


fig.9 Media Celda para mediciones de polarización con electrodos de gas.

2.6.3. Medias celdas utilizadas con combustibles líquidos u oxidantes

Las celdas de pruebas son generalmente construidas con un agitador, un dispositivo para burbujear nitrógeno o argón y el electrodo a prueba. La corriente se pasa a través de la prueba y el electrodo de medición y las mediciones de potencial correspondientes se hacen entre los electrodos de prueba y los electrodos de referencia.

2.6.4. Celdas completas.

Cuando se utilizan electrólitos líquidos se debe de hacer fluir el electrólito a través de la celda, ya que el electrólito puede diluirse en un período largo de operación. El combustible líquido se añade normalmente al electrólito circulante cuando el electrólito es soluble en éste. La polarización de los electrodos individuales en una celda completa debe ser tomado en cuenta para proveer las dimensiones de la celda que permitan la introducción de un sistema de referencia (fig. 10).

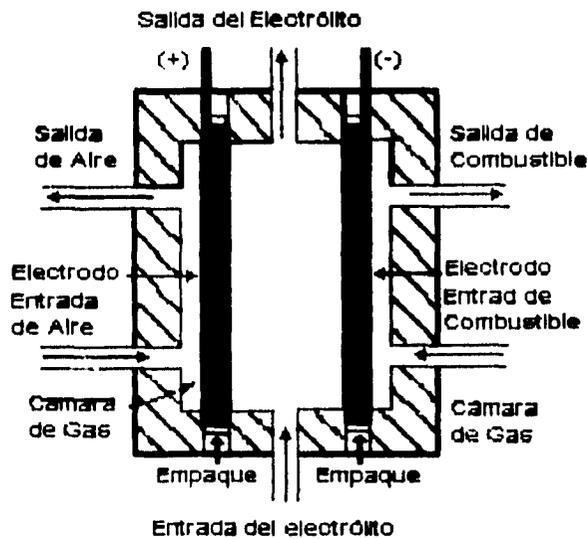


fig.10 Celda de Combustible completa para usarse con reactivos gaseosos.

Simbología

A	Área del electrodo en cm^2
a_{OH^-}	Actividad del ion hidroxilo
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	Constantes de capacidad calorífica
C_0	Concentración de especies O en el electrodo ; en moles/ cm^3
Ce	Concentración en el bulbo en moles/ cm^3
D	Coefficiente de difusión de O en cm^2 / seg .
E	Voltaje teórico de circuito abierto en una celda galvánica (volts).
E_0	Potencial estándar, voltaje (volts)
ΔE	Diferencia de potencial coeficientes de las capacidades caloríficas (C_p^0)
F	Constante de Faraday 96500 coulombs o 26,8 Ah
ΔG	Energía libre de Gibbs energía libre estándar de activación
$\Delta G_0'$	Cambio de energía libre para la reacción
ΔH	Entalpía de la reacción de combustión.
I	Corriente en amperes
I_L	Corriente límite. A
j	Densidad de corriente
j_c	Densidad de corriente catódica, A/ cm^2
j_a	Densidad de corriente anódica, A/ cm^2
j_0	Densidad de corriente de intercambio
K	Constante de equilibrio de la reacción. $K=(a_L^l a_M^m)/(a_A^a a_B^b)$
K	Conductancia específica
k_c	Constante de velocidad para la reacción catódica
k_a	Constante de velocidad para la reacción anódica
k	Constante de velocidad total
k_1	Constante de velocidad de la reacción directa
k_{-1}	Constante de velocidad de la reacción inversa
k_2	Constante de velocidad de la reacción de desorción.
l	Distancia entre los dos electrodos. cm
n	Número de electrones intercambiados de acuerdo a la estequiometría de la reacción.
n_s	Número de electrones intercambiados en el paso determinante de la velocidad
p_{O_2}	Presión del oxígeno
R	Constante universal de los gases ($R=8.314 \text{ joules}^\circ\text{C}/\text{mol}$)
r	Resistencia del electrolito (ohm)
ΔS	Diferencia en la entropía
T	Temperatura absoluta en grados Kelvin
t_0	Número de transporte de ion.
α	Coefficiente de transferencia.
δ	Grosor de la capa de difusión en cm
ϵ_c	Eficiencia de Corriente.
ϵ_G	Eficiencia de Energía Libre.
ϵ_T	Eficiencia Térmica Comparativa
ϵ_v	Eficiencia de Voltaje.
η	Sobrepotencial
η_i	Sobrepotencial óhmico
θ	Fracción disponible de superficie cubierta por A adsorbido

Símbología

A	Área del electrodo en cm^2
a_{OH^-}	Actividad del ion hidroxilo
$\Delta a, \Delta b, \Delta c$	Constantes de capacidad calorífica
C_0	Concentración de especies O en el electrodo ; en moles/ cm^3
Ce	Concentración en el bulbo en moles/ cm^3
D	Coefficiente de difusión de O en cm^2 / seg .
E	Voltaje teórico de circuito abierto en una celda galvánica (volts).
E_0	Potencial estándar, voltaje (volts)
ΔE	Diferencia de potencial coeficientes de las capacidades caloríficas (C_p^0)
F	Constante de Faraday 96500 coulombs o 26.8 Ah
ΔG	Energía libre de Gibbs energía libre estándar de activación
$\Delta G_0'$	Cambio de energía libre para la reacción
ΔH	Entalpía de la reacción de combustión.
I	Corriente en amperes
I_L	Corriente llmite. A
j	Densidad de corriente
j_c	Densidad de corriente catódica, A/ cm^2
j_a	Densidad de corriente anódica, A/ cm^2
j_0	Densidad de corriente de intercambio
K	Constante de equilibrio de la reacción. $K=(a_L^l a_M^m)/(a_A^a a_B^b)$
K_c	Conductancia específica
k_c	Constante de velocidad para la reacción catódica
k_a	Constante de velocidad para la reacción anódica
k	Constante de velocidad total
k_1	Constante de velocidad de la reacción directa
k_{-1}	Constante de velocidad de la reacción inversa
k_2'	Constante de velocidad de la reacción de desorción.
l	Distancia entre los dos electrodos. cm
n	Número de electrones intercambiados de acuerdo a la estequiometría de la reacción.
n_s	Número de electrones intercambiados en el paso determinante de la velocidad
p_{O_2}	Presión del oxígeno
R	Constante universal de los gases ($R=8.314 \text{ joules}/^\circ\text{C}/\text{mol}$)
r	Resistencia del electrolito (ohm)
ΔS	Diferencia en la entropía
T	Temperatura absoluta en grados Kelvin
t_0	Número de transporte de ion.
α	Coefficiente de transferencia.
δ	Grosor de la capa de difusión en cm
ϵ_c	Eficiencia de Corriente.
ϵ_G	Eficiencia de Energía Libre.
ϵ_T	Eficiencia Térmica Comparativa
ϵ_v	Eficiencia de Voltaje.
η	Sobrepotencial
η_i	Sobrepotencial óhmico
θ	Fración disponible de superficie cubierta por A adsorbido

2.7. Investigaciones recientes.

En las celdas de combustible encontramos que en las investigaciones recientes se desarrollan varios proyectos en donde se estudian métodos para predecir su funcionamiento y condiciones de operación, por ejemplo D.N. Patel¹⁵ desarrolló un método de prueba de perturbación para predecir el funcionamiento de las celdas de combustible, este método involucra la aplicación de pequeños cambios en las condiciones de operación de una secuencia predeterminada, a partir de las experimentaciones se observa un fuerte efecto con la variación de la temperatura de la celda y el potencial del cátodo. Otro método¹⁷ desarrollado es uno in situ para determinar la resistencia interna aparente, el voltaje de la celda y la corriente de operación, este método se lleva a cabo sin perturbaciones ni interrupciones en la operación de la celda. Además de los métodos de predicción se realizan métodos¹⁹ con el objeto de optimizar las estructuras de los electrodos de carbón.

Para el estudio de las reacciones en celdas de combustible a presiones y temperaturas elevadas McBreen¹⁶ y sus colaboradores desarrollaron un aparato de electrodo de disco rotatorio.

En lo que se refiere a electrodos, la postcatalización¹⁸ por metalizado por bombardeo iónico en carbón con sustratos de difusión de gas es un proceso exitoso en la fabricación de electrodos de celdas de combustible en donde se requieren mejorar las técnicas de mojado para incrementar la repencia del electrólito en el sustrato poroso de los diversos teflones disponibles.

Podemos observar un gran interés en el empleo de métodos de impedancia los cuales se están utilizando para estudiar a los electrodos porosos²¹ en donde se describen modelos simples de poros y se pueden extender a casos con transferencia de carga y transporte de masa. También se emplean para estudiar la interfase electrodo/electrólito en celdas de combustible de carbonato fundido y ácido fosfónico y para los sistemas de óxido sólido y electrólito sólido polimérico donde se estudian la conductividad iónica electrónica del electrólito y las características de las mezclas con electrocatalizadores de interés.²²

En las celdas de combustible se involucran tres fases: la fase sólida del catalizador, la líquida del electrólito y la gaseosa del combustible. Sakaguchi y Ota²⁰ estudiaron la estabilidad de la interfase en un electrodo poroso de carbón mediante el método de radioisótopos, ellos concluyeron que la vida de operación del electrodo depende de la cantidad de vapor de agua que es permeada desde la solución acuosa del electrólito al electrodo y la actividad decrece rápidamente cuando el vapor de agua excede la cantidad crítica.

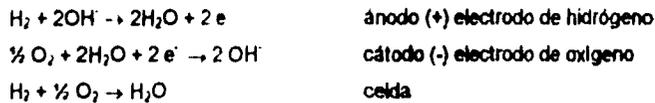
CAPITULO 3

CELAS DE COMBUSTIBLE ALCALINAS. (AFC)

3.1.Reacción.¹

En una celda de combustible hidrógeno-oxígeno la reacción de producción del agua es altamente exotérmica, la reacción que se lleva a cabo en medio básico es la siguiente:

Reacciones



En un medio básico el agua se produce en el electrodo positivo. El agua producida debe ser removida porque puede diluir el electrolito.

3.2. Ventajas.⁵

La reacción hidrógeno-oxígeno tiene la ventaja de proceder a una velocidad apreciable aún a condiciones atmosféricas, además en la práctica puede ser reversible y no necesariamente en la misma celda, por lo cual, se puede usar como una combinación de electrolizador y celda de combustible o como un sistema para almacenar electricidad.

Otra ventaja es que en la reacción hidrógeno-oxígeno, el agua producto de la reacción, puede desecharse a la atmósfera después de utilizar el calor sensible.⁹

3.3. Desventajas.

Una desventaja para su aplicación a gran escala es el costo del hidrógeno puro y el oxígeno. Puede utilizarse aire en lugar de oxígeno puro para disminuir los costos pero tal vez el volumen requerido compense el ahorro.⁷

Debido a la difusión del gas a través del electrolito de un electrodo al otro, la pequeña pérdida de corriente que ocurre en un circuito abierto, se incrementa con el aumento de la presión, y más gas se disuelve, pero este efecto es contrarrestado por el incremento de la temperatura.

Otro problema es la oxidación del electrodo de oxígeno a las temperaturas de operación.

Un problema en el diseño es el de sellado, el cual se complica por la inestabilidad de los materiales en presencia de oxígeno o soluciones alcalinas calientes y el efecto de envenenamiento de los productos de descomposición en la reacción del electrodo.

Las celdas de combustible alcalinas tienen las siguientes ventajas sobre las celdas de combustible de ácido fosfórico¹.

a) Capacidad de alto poder, alta eficiencia de energía debido a las altas velocidades de reducción de oxígeno.

b) Temperatura de operación menor y por lo tanto mayor tolerancia de los materiales.

c) Arranque rápido, y mejor funcionamiento, que ofrece la posibilidad de operar un vehículo eléctrico sin el auxilio de una batería.

3.4. Desempeño.^{23,24,25}

La eficiencia de voltaje de la celda utilizando hidrógeno puro es del 60%.

Los efectos de incrementar la temperatura y presión y de variar la concentración del electrolito, en varios tipos de polarización son los siguientes:

Se espera que la polarización por concentración se reduzca con un incremento de la temperatura debido a que hay una menor difusión.

La polarización óhmica se reduce cuando la temperatura se incrementa, pero no hay una reducción por el incremento de la presión.

La polarización por activación es la más afectada por el aumento de la temperatura y la presión.

El voltaje de la celda se ve afectado únicamente por los cambios de la f.e.m. producida por la condiciones atmosféricas. Dado que el cambio en la energía libre para esta reacción es menor a 200°C que a 20°C, el efecto en la f.e.m. por el aumento de la temperatura es desfavorable. Para un incremento de la presión, la f.e.m. puede caer desde 1.23 volts hasta 1.087 volts; por otro lado, la presión puede tener un efecto ventajoso a 200°C usando un electrolito KOH al 27%. un incremento en la presión a 40.82 atm. puede elevar la f.e.m. a 1.19 volts, así se gana gran parte de la pérdida debida a la temperatura. La ganancia en el voltaje se debe al gasto de la energía mecánica requerida para comprimir los gases, pero el voltaje más alto por celda representa aproximadamente el 10% de ahorro en el número de celdas requeridas para alcanzar los voltajes necesarios en aplicaciones prácticas.

3.5. Condiciones de operación.

3.5.1. Combustible y oxidante.

Las celdas de combustible alcalinas utilizan como combustible hidrógeno puro o hidrógeno producido por el rompimiento del amoníaco. Se puede usar el hidrógeno producido por la reformación del vapor y después purificado por difusión a través de una membrana de plata-paladio.⁸

Se puede obtener el hidrógeno a partir de hidruros por reacción con agua en un generador de gas a baja presión.²²

Como oxidante se puede utilizar oxígeno puro, pero también se puede utilizar aire, removiendo el dióxido de carbono debido a que en el electrólito alcalino reacciona con los óxidos de carbono produciendo carbonato de potasio.^{8,9}

Una celda de combustible con electrodos de carbón opera a presiones parciales bajas, por esta razón, puede utilizar combustibles a partir de la conversión incompleta de hidrocarburos como metano, propano, kerosene, y alcoholes.¹¹

3.5.2. Electrólito.²⁶

Se utilizan soluciones de electrólitos fuertes debido a la baja presión de vapor que se puede obtener, además de que se pueden utilizar altas temperaturas con presiones moderadas.

La alta corrosividad de la mayoría de los electrólitos ácidos, especialmente a elevadas temperaturas, y los efectos de polarización de los electrodos de oxígeno en soluciones ácidas son los principales factores para preferir a los electrólitos alcalinos. Además la reacción de reducción del oxígeno es más rápida en electrólitos básicos que en los ácidos a temperaturas abajo de 100°C.⁹

Se escoge al hidróxido de potasio por la alta conductividad de sus soluciones comparado con el hidróxido de sodio y su costo comparado con otros hidróxidos alcalinos.

La variación de la concentración afecta la f.e.m. de la celda y la polarización óhmica, conforme aumenta la concentración, la presión de vapor es menor por lo que se sugiere utilizar altas concentraciones, pero se debe tomar en cuenta que la polarización por concentración puede ser alta en operaciones prolongadas, debido a que el agua en el electrodo de oxígeno puede disminuir hasta niveles en los cuales el electrólito se solidifique, impidiendo la difusión del gas a los sitios de reacción.⁹

La concentración óptima parece ser del 45% a pesar de que se pueden utilizar concentraciones mayores con electrodos de oxígeno más porosos.

3.5.3. Electrodos.⁵

Los metales considerados como material de electrodo son los que tienen bajo sobrevoltaje en electrólitos alcalinos para la formación del hidrógeno y oxígeno gaseosos.

El hierro, plata, y níquel se utilizan para el electrodo de hidrógeno; y níquel, plata, cobalto y hierro para el electrodo de oxígeno. Debido a los efectos de polarización en el electrodo de oxígeno es más importante determinar el material del cátodo.¹¹

Es preferible utilizar níquel en ambos electrodos debido a que muestra una menor corrosión y es más barato, el único problema que presenta es su tendencia a oxidarse en presencia de KOH y oxígeno a temperaturas de 100°, que causa un deterioro en el electrodo y el óxido formado es un mal conductor.

Los electrodos de níquel separados por diafragmas de tela de asbesto a temperaturas arriba de 240°C no se deterioran. Con electrodos porosos, no se utiliza el diafragma y es notoria la corrosión del

electrodo de oxígeno, el deterioro se reduce por la disolución de varios inhibidores de corrosión como silicato y aluminato de potasio, pero esto disminuye el desempeño de la celda. Con la adición de pequeñas cantidades de óxido de cobre se forma un óxido negro adherente en lugar del óxido verde de níquel.

Además de los metales se utilizan carbones o compuestos de carbón con plástico, telas de grafito o fibras.

3.5.3.1. Electrodo de hidrógeno^{27,28,29}

En electrodos activos de platino, rodio e iridio se observa una limitante en la corriente debido a la lenta difusión del hidrógeno en el electrodo⁵.

En electrodos de níquel, la disociación en la superficie de las moléculas de hidrógeno a átomos limita la velocidad de la reacción.

Se reporta al boruro de níquel tan activo como el paladio para la oxidación anódica del hidrógeno.

3.5.3.2. Electrodo de oxígeno.

En los electrodos de carbón poroso con catalizadores para descomponer el peróxido, se utilizan nitratos de cobalto y aluminio mezclados y otras mezclas con nitratos de manganeso, cobalto, cobre, plata y aluminio. También se pueden impregnar los electrodos con plata, platino o paladio. Además se proponen el osmio y el iridio.

3.5.3.3. Electrodo de doble poro de Bacon.

El electrodo está formado por dos capas porosas de níquel sinterizado. Una capa con poros gruesos en el lado del gas y una capa de poros finos adyacente al electrolito. El gas es alimentado a una presión ligeramente más alta que la del electrolito, el tamaño de los poros se escoge de modo que el electrolito suba por la capa gruesa pero que se retenga por tensión superficial en la capa fina. El electrodo de hidrógeno es de níquel sinterizado impregnado con nitrato de níquel para mejorar las propiedades catalíticas, el nitrato aumenta el área superficial. El electrodo de oxígeno tiene la misma estructura pero la superficie se oxida y el óxido de níquel con litio mejora su conductividad.

3.5.3.4. Electrodo metálico sinterizado de poro homogéneo.

En estos electrodos llamados "electrodos de burbujeo" se utiliza solo un tamaño de poro y se circula el gas a través de ellos. Es necesario una bomba para circular el gas, y un diafragma para prevenir la mezcla de los gases. El electrodo de hidrógeno se forma con polvo de níquel sinterizado y polvo de aleación Raney de níquel-aluminio. Estos electrodos son capaces de operar a altas

temperaturas y en condiciones apropiadas pueden dar altos voltajes y extender la vida de las celdas de hidrógeno-oxígeno.

3.5.3.5. Electrodo de carbón de difusión de gas.¹⁰

Debido a que el carbón adquiere una superficie hidrofóbica en su fabricación, el electrólito no debe penetrar los poros. El electrodo tubular es sumergido en el electrólito y el gas es suministrado al interior del tubo. El carbón está activado por lo cual tiene una área superficial de muchos cientos de metros cuadrados por gramo y poros interconectados por los cuales el oxígeno e hidrógeno se difunden. El carbón por sí mismo no cataliza la oxidación electrolítica, por lo tanto el electrodo es normalmente impregnado con platino o paladio.

El efecto hidrofóbico dura poco tiempo, por lo cual se aplica una cera a la solución para mejorar esta propiedad y evitar la oxidación del electrodo. El polietileno y politetrafluoroetileno son agentes a prueba de agua.

Estos electrodos tienen un bajo desempeño como electrodos de oxígeno cuando se utiliza aire debido al blanqueado por el nitrógeno. El blanqueado se produce por la tortuosidad entre la cara del electrodo en la cual se suministra el aire y la interfase del nitrógeno con el aire con lo cual se impide la difusión externa.

3.5.3.6. Electrodo de microporos delgados.¹¹

La zona de reacción de electrodos de gas a presión atmosférica está limitada por el área de la delgada película del electrólito en donde el catalizador está confinado. Los primeros electrodos fueron de oro perforado o placas de platino cubiertas con platino negro. Después se prepararon con la evaporación del metal (oro o plata) en un plástico con microporos y el catalizador era colocado por electrodeposición. El gas aplicado a la cara cubierta del electrodo y el electrólito en la interfase se mantienen con una diferencial de presión entre el gas y el electrólito en cloruro de polivinilo con microporos.

3.5.3.7. Electrodo con membrana de difusión

Como el hidrógeno se difunde a través de paladio, es posible usar una membrana delgada de paladio como electrodo de hidrógeno. También se utiliza una membrana de aleación paladio-plata con propiedades mecánicas superiores. Ya que el hidrógeno se difunde solo a través del electrodo, el combustible es purificado y las celdas de combustible alcalinas pueden sin dificultad utilizar combustibles que contengan óxidos de carbono. Estos electrodos operan mejor a temperaturas entre 100 y 200°C.

3.5.3.8. Electrodo redox de ácido nítrico.

Este tipo de electrodo es utilizado como electrodo de oxígeno (aire) en celdas de combustible, en donde el aire es burbujado en una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. El electrodo de carbón es sumergido en el católito, el cual está separado del anólito con un diafragma poroso.

3.5.4. Catalizador.³⁷

Ambos electrodos necesitan un catalizador de alta actividad, lo que incrementa el costo de las celdas. Los catalizadores para la reducción del oxígeno en electrólito alcalino son metales nobles como Pt, Rh, Ir o Ag, Ni, varios óxidos metálicos, perovskita basado en Fe y Co, macromoléculas orgánicas como Co-ftalocianinas, tetrametoxifenil porfirinas, tetraazanulenos y hasta carbón.

Los mejores catalizadores para la reacción del electrodo en electrólitos alcalinos son pequeños pedazos de platino y paladio que tienen altas corrientes de intercambio. El platino es menos propenso a la oxidación que el paladio.¹¹

Un excelente electrocatalizador para la reducción de oxígeno es la tetrafenilporfirina de cobalto, tratada con calor y soportada en carbón con gran área superficial. Últimamente se está desarrollando un electrocatalizador mezclado con perovskita.¹²

3.5.5. Temperatura

La temperatura de operación óptima es de 200°C

El efecto desfavorable en la f.e.m. de un incremento en la temperatura es contrarrestado por la reducción de polarización en la carga. El uso de temperaturas arriba de 200°C está restringido por la corrosión del electrodo de oxígeno.

En estas celdas es necesario evitar la condensación del gas en el lado de los electrodos para que la transferencia de gas no esté limitada por la película de agua.

Una ventaja de operar a altas temperaturas, es que el agua formada durante la reacción de la celda puede ser removida circulando hidrógeno sobre los electrodos y después es posible condensarla fuera de la celda.¹

3.5.6. Presión.

La presión de operación debe ser entre 300 y 600 psi (20 a 40 atm).

Al operar a altas presiones se reducen los efectos de polarizaciones.³

3.8 Ejemplos de Celdas de Combustible construidas¹

Tipo de Celda	Hidrógeno/ oxígeno	Hidrógeno/ oxígeno	Hidrógeno/ oxígeno	Metano/ aire
Electrólito	38 % peso KOH	85 % peso KOH	27% peso KOH	40 % peso KOH
Ánodo	Electrodo de Carbón (PFTE) con platino	Níquel sinterizado Raney Níquel	Electrodo de Níquel con Paladio Electrodo de carbón con Paladio	Electrodo de Níquel Sinterizado con platino
Cátodo	Electrodo carbón (PFTE) con platino	Níquel sinterizado Raney Plata	Electrodo de plata con Níquel Electrodo de Carbón sin Catalizador	Electrodo de carbón con paladio hidrofóbico
Temperatura de Operación (°C)	20 a 65	180 a 260	40 a 50	5 a 30
Densidad de Corriente mA/ cm ²	100	200	100	10
(Voltaje de celda)	(0.9 V)	(0.9 V)	(0.8 V)	(0.4 V)
Durabilidad en horas	8,000	10,000	3,000	10,000

3.7. Diseño de la celda.¹¹

En el diseño de celdas de combustible alcalinas se utilizan plásticos tales como el metacrilato, polietileno, polipropileno polisulfónicos y politetrafluoroetileno (PTFE).¹¹

Celda de Electrodo de Difusión: Los electrodos de difusión de doble poro son de menos de 1/16 de pulgada y consiste en una capa de níquel poroso con poros de 30 micrómetros expuestos a los gases pero en el lado del electrólito cubierto con una capa delgada de material con un tamaño de poro más pequeño. (fig. 11)

La ventaja de esta construcción es que un diferencial de presión entre los dos lados del electrodo, es suficiente para expedir el electrólito de los poros sin dañar el burbujeo del gas en el electrólito y una gran proporción de la superficie interna de la capa de poros más grandes es cubierta por una película delgada del electrólito para difundir el gas a una velocidad suficiente y mantener la densidad de corriente. Estas densidades de corriente altas se puede atribuir a la superficie de difusión de los gases adsorbidos.

Si se utilizan electrodos más grandes, estos son soportados en una hoja de metal y se observa que la capa de electrodo poroso puede reducirse a la mitad del grosor sin afectar el desempeño.

El material de construcción de una celda completa es níquel puro o acero cubierto de níquel.

El material de la carcasa es una hoja de fibra de asbesto comprimido el cual solo actúa como aislante. Los medidores de presión del agua permiten observar el diferencial de presión a través de cada electrodo para ser controlado con precisión

Para alcanzar la temperatura de operación se colocan los dispositivos de calentamiento.

El agua formada en el electrodo de hidrógeno es removida circulando hidrógeno en la superficie por una acción termosifónica y es condensada fuera del sistema. Se utiliza una bomba para recircular el hidrógeno.

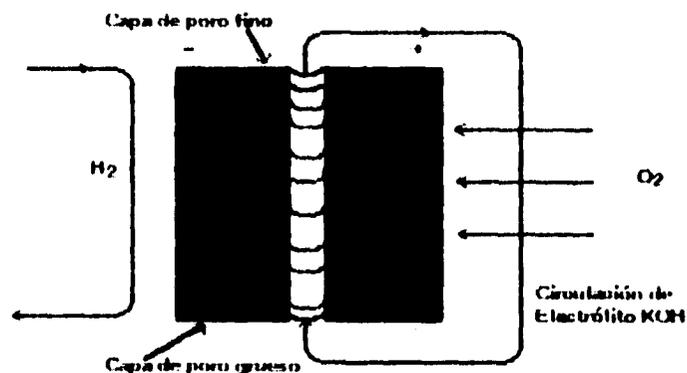


fig. 11 Celda de Combustible Alcalina.

3.8. Investigaciones recientes.

Kimble²³ desarrolló un modelo matemático de una celda de combustible alcalina hidrógeno/oxígeno para predecir el comportamiento de la polarización a varias cargas de potencial. Con el modelo se pueden investigar las interacciones de los transportes de masa y carga y las resistencias cinéticas, además se observó que la fase sólida y la resistencia difusional del oxígeno disuelto son las mayores limitaciones para alcanzar un alto desempeño en potenciales de celda bajos y a potenciales altos es la resistencia óhmica en los electrodos sólidos. Posteriormente²⁴ desarrolló otro modelo matemático que predice los parámetros de sensibilidad y los parámetros de diseño óptimos para construir un celda de combustible alcalina. Los parámetros de transporte y cinética tienen una gran influencia sobre la densidad de corriente y el intervalo de potenciales que afectan el funcionamiento de las celdas. Estos parámetros son útiles para desarrollar mejores electrodos de tres fases. Tanaka³³ construyó una celda de combustible con lecho fluidizado a tres fases con electrodos poroso planos con los cuales se obtienen un contacto íntimo entre las tres fases.

Para simular la operación de una celda de combustible alcalina se utiliza en el transporte del agua la "Teoría de transporte de soluciones de electrólito concentrado"²⁶, tomando en consideración el efecto de la combinación de la fase gaseosa y el transporte de la fase líquida, en el transporte de la fase gaseosa se toman en cuenta la difusión molecular y la difusión de Knudsen.

La morfología del electrodo influye en el comportamiento electrocatalítico efectivo. Jensen²⁵ utilizó electrodos de carbón con PTFE activados con platino, estos mostraron que el grado de inundación de los poros cambia con el tiempo y el catalizador se deteriora por el lento envenenamiento. Con ánodos esponjosos de níquel Raney unidos con PTFE y cátodos de NiO se observa un cambio drástico en la morfología debido a la porosidad y el mojado del electrólito en ambos electrodos.

Dependiendo del método empleado para preparar electrodos de níquel Raney esponjosos se pueden obtener diferentes características. por ejemplo: buena conductividad térmica, eléctrica y fuerza mecánica; Tomida²⁷ desarrolló un método en el cual se rocía aluminio en ambos lados de la placa de níquel como sustrato con una flama de acetileno-oxígeno. En otras investigaciones²⁹ observó que la temperatura en las aleaciones y el peso del aluminio con respecto al níquel en el sustrato influyen en las características de polarización en conexión con la composición de la aleación formada y la superficie con microestructura en el catalizador. Jensen²⁸ añadió óxido de cobre para mejorar la conductividad eléctrica y utilizó una emulsión acuosa de PTFE como unión hidrofóbica.

Los electrodos de níquel Raney mejoran su actividad catalítica alterándolos con metales de transición como el titanio, hierro o molibdeno. se encontró que con un 10% de Cromo³² se mejora marcadamente la actividad con respecto a los demás metales.

Como se ha mencionado las impurezas de dióxido de carbono contenidas en la alimentación de O_2 reducen el funcionamiento de las celdas de combustible alcalinas pues al reaccionar con el electrólito se producen carbonatos, Sato³⁰ realizó un estudio del efecto del CO_2 en la estabilidad electroquímica de electrodos de difusión de gas. Él observó que se producía una pérdida por polarización en electrodos con alto contenido de carbón activado y una disolución de dióxido de carbono en la solución electrolítica. Estos efectos se reducen con electrodos de carbón negro de tipo furnace. En electrodos de Ag/PFTE³¹ no se observa un efecto de degradación, solo descende la densidad de corriente debido a la formación de K_2CO_3 en los microporos. Al añadir el carbonato al hidróxido de potasio no se produce ninguna pérdida de corriente en electrodos observados por 48 horas.

CAPITULO 4

CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÁCIDO FOSFÓRICO. (PAFC)

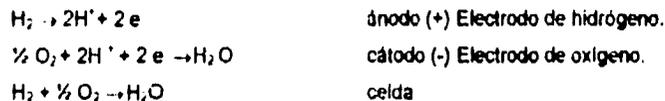
Las celdas de combustible de ácido fosfórico son celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno con electrólito ácido, en especial ácido fosfórico,⁵ y son las más factibles para la comercialización, además de ser las más desarrolladas para aplicaciones terrestres.⁴

Desde mediados de los 80 inició con éxito en Japón la operación de una planta de energía eléctrica que utiliza una celda de combustible de ácido fosfórico de 4.5MW ac. El funcionamiento de la planta es de 0.65 V por celda a 250 mA/cm² a 190°C y a una presión de 8 atm con una eficiencia del 37% con gas natural.^{7,11}

4.1 Reacción.^{1,11}

Las reacciones que se llevan a cabo en una celda de combustible de ácido fosfórico son las siguientes en donde el agua se produce en el electrodo negativo.

En medio ácido



4.2. Ventajas.¹⁴

El ácido fosfórico ofrece muchas ventajas como electrólito de celda de combustible:

- 1) Tienen una excelente estabilidad térmica, química y electroquímica a las condiciones de operación.
- 2) Volatilidad relativamente baja a temperaturas arriba de 150°C
- 3) No se humedece con politetrafluoroetileno (PFTE).

El electrólito de ácido fosfórico es muy estable, el ácido concentrado mantiene baja la presión de vapor del agua y en un estado estático se puede remover el agua con los gases reaccionantes que se producen a la misma velocidad que el agua

4.3. Desventajas.

El ácido fosfórico presenta una acidez débil, es fuertemente adsorbido en platino y el oxígeno es poco soluble en el ácido.³

Todos los sistemas catalíticos y transportadores de platino en carbón o metales se deterioran lentamente a altas temperaturas y las PAFC's trabajan a una temperatura arriba de 150°C.

El funcionamiento del cátodo es muy pobre en medio ácido. La cinética del electrodo en la reducción del oxígeno es de primer orden con respecto a la concentración del oxígeno y un cambio en que puede reducir el sobrepotencial de aproximadamente 100 mV a la densidad de corriente de operación.

4.4. Desempeño.^{35 36}

La mayor polarización ocurre en el cátodo y se observa una polarización más grande con aire (560mV a 300 mA/cm²), que con oxígeno puro (480mV a 300 mA/cm²) debido a la dilución del reactivo.

El ánodo tiene una baja polarización en hidrógeno puro la cual se incrementa cuando el Pt es envenenado con CO del combustible.

La polarización óhmica en las celdas de combustible de ácido fosfórico es relativamente pequeña, aproximadamente de 12mV/100 mA/cm².

La presión parcial del agua y el equilibrio resultante de la concentración del ácido afectan la cinética de reducción del oxígeno. La densidad de corriente de intercambio en Pt disminuye con el incremento en la concentración del ácido fosfórico de 88% a 100%.¹¹

4.5 Condiciones de operación.

4.5.1. Combustible y oxidante.

Estas celdas son las que tienen un mejor desempeño con combustibles altos en óxidos de carbono. Entre las celdas a bajas temperaturas, las PAFC's muestran una relativa tolerancia en el uso de hidrocarburos reformados. El monóxido de carbono se cambia por dióxido de carbono por una reacción alterna y el electrolito ácido no es compatible con el dióxido de carbono.

4.5.2. Electrolito.^{39 47}

Se utilizan electrolitos ácidos como ácido fosfórico, ácidos sulfúricos^{48,49}, ácidos sulfónicos perfluorados, por ejemplo ácido trifluorometil sulfónico.⁷

Principalmente se utiliza ácido fosfórico al 98% debido a que es inerte y a su capacidad de operar a temperaturas arriba de 200°C. Esta temperatura es necesaria para perder la menor cantidad de calor y tolerar el monóxido de carbono del combustible.

Utilizando ácidos sulfónicos perfluorados la cinética de reducción del oxígeno es muy lenta, por la razón de que la adsorción del anión y la baja solubilidad del oxígeno en el electrolito.

4.5.3. Electrodo.^{50 58}

El desempeño de los electrodos de hidrógeno es mejor en electrolitos ácidos que en alcalinos.⁵

El Carburo de Titanio es un material alternativo que muestra una buena estabilidad y el problema que presenta el TiC es la dificultad de reproducir los electrodos desde el punto de vista electroquímico. Otro material de soporte es el Carburo de silicio, el cual es un aislante electrónico muy estable en ácido fosfórico. El platino se deposita en las partículas del carburo mediante la reducción del ácido cloroplatínico con metanol en presencia del polvo de SiC y un agente activo. Estas partículas son mezcladas con acetileno negro para mejorar la conductividad eléctrica y con PTFE. Esta mezcla se esparce en una capa delgada en un electrodo poroso. ¹¹

Los electrodos porosos descritos para las celdas de combustible alcalinas son los mismos que los empleados en las celdas de combustible de ácido fosfórico. ⁹

Existe otro tipo de electrodos que contienen una mezcla de electrocatalizador soportado en carbón negro y un polímero, generalmente PTFE al 30-50% peso. El PTFE une las partículas de carbón para formar una estructura porosa que es soportada en papel carbón poroso. El papel carbón sirve de soporte estructural para la capa de catalizador y como colector de corriente.

Se proponen electrolitos mezclados con la estructura del electrodo para formar una película de electrolito con los poros y el seno del electrolito en los poros y en la matriz.

4.5.4. Catalizador. ^{10,66}

Se han disminuido las cargas de catalizador de platino en más de un orden de magnitud, utilizando carbón negro que tiene gran área superficial. La carga de platino en el ánodo es de 0.25 mg/cm² y en el cátodo de 0.5 mg/cm². También puede utilizarse paladio como catalizador pero es susceptible a oxidación y disolución. ¹¹

Se utilizan metales de transición (hierro, cobalto) macromoléculas orgánicas de las familias de las tetrametoxifenilporfirinas. Italo-cianinas, tetraazulenos y tetrafenilporfirinas se han probado como electrocatalizadores en la reducción del oxígeno, el problema con estos catalizadores es su baja estabilidad en ácido fosfórico concentrado caliente, pero mediante un tratamiento térmico se logra mejorar su funcionamiento. ¹¹

También se utilizan aleaciones de platino con metales de transición como Titanio, Cromo, Vanadio, Circonio y Tantalio y aleaciones ternarias con Pt (Pt-Fe-Co).

Se utilizan como soportes de catalizador el carbón Vulcan XC-72 y el acetileno negro donde se obtienen altas dispersiones de Pt, pero estos carbones son oxidados fácilmente a potenciales de óxido reducción altos y particularmente a potenciales de circuito abierto. Para solucionar estos problemas se debe operar a densidades de corriente altas en el electrodo de oxígeno o prevenir potenciales de electrodo altos donde la oxidación se lleva a cabo.

4.5.5. Temperatura.

Estas celdas operan entre 150 y 220°C. ¹¹

A temperaturas menores, el ácido fosfórico no es un buen conductor iónico. A temperaturas elevadas el funcionamiento del ánodo es excelente hasta con un combustible que contenga un 5% de monóxido de carbono.

Un incremento en la temperatura provoca un efecto benéfico en el desempeño de la celda debido a que se reducen la polarización por activación, por transferencia de masa y óhmica.

4.5.6. Presión.

En los sistemas actuales se utilizan presiones de más de 5 atm y se planean sistemas de servicios eléctricos comerciales de 8 atm¹¹

Un incremento en la presión de operación mejora el funcionamiento de las celdas. Esta mejora se puede atribuir a una baja polarización por difusión en el cátodo y un incremento en el potencial de la celda reversible. Además, el aumento de la presión baja la concentración del ácido con lo que se incrementa la conductividad iónica, obteniéndose una reducción en la polarización óhmica de la celda.

4.6. Ejemplos de celdas construidas con electrolito ácido.¹

Tipo de Celda	Hidrógeno/aire	Hidrógeno/aire	Hidrógeno/aire
Electrolito	36% peso H ₂ SO ₄	98% peso H ₃ PO ₄	Matriz de Silicio H ₃ PO ₄
Ánodo	Electrodo de Tungsteno Carburo hidrofóbico C-PTFE	Electrodo de Carbón PTFE con platino hidrofóbico	Electrodo de platino soportado en carbón con unión de Teflon
Cátodo	Electrodo de carbón (PFTE) con platino	Electrodo de carbón (PFTE) con platino	Electrodo de platino soportado en carbón con unión de Teflon
Temperatura de Operación (°C)	80 a 90	140 a 180	180 a 205
Densidad de Corriente en mA/cm ²	20	200	325
Voltaje de Celda	0.5 V	0.7 V	0.7 V
Durabilidad en horas	10,000	15,000	

4.7. Diseño de Celda.⁶⁷⁻⁶⁹ (fig. 12)

Como materiales de celda se utiliza carbón negro y grafito, los cuales son suficientemente estables para reemplazar la costosa ferretería de tantalio recubierto con oro.

Para evitar la corrosión se pretende estabilizar la aleación del electrocatalizador con la adición de un tercer componente como Zr o Ti, que son metales refractarios altamente estables y que estabilizan las aleaciones de metales de transición, además estos metales forman óxidos con una conductividad eléctrica alta, que pueden contribuir en la actividad electrocatalítica.¹²

También se investigan materiales de soporte alternativos que se puedan utilizar en lugar del carbón Vulcan-X72 R. Los materiales de carbón son buenos, pero la corrosión del carbón ocurre cuando el potencial de la celda se aproxima al potencial de circuito abierto. El carbón es tratado a altas temperaturas (2700°C) para mejorar su resistencia a la corrosión en ácido fosfórico.¹¹

Al incrementar la temperatura y la presión, la estabilidad a la corrosión de los componentes que contienen carbón es mayor, los componentes de la celda son capaces de operar por 40,000 horas.¹¹

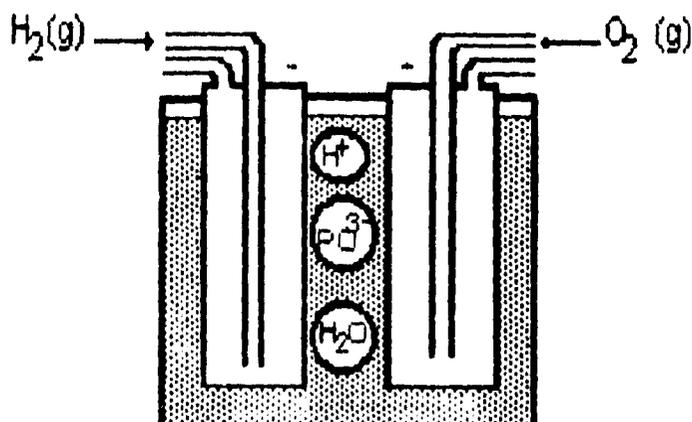


fig. 12 Celda de combustible de Ácido Fosfórico

4.8. Investigaciones recientes.

Ratcliff³⁴ realizó un estudio de operación de una celda de combustible de ácido fosfórico con hidrógeno y metanol/vapor en donde se inyectó vapor de metanol-agua, simulando una falla en la unidad reformadora de vapor. Se produce un compuesto orgánico carcinogénico en los efluentes gaseosos por lo cual no es viable la reformación de metanol in situ en PAFC's.

Después de una investigación con diversas configuraciones de flujo del gas para celdas se observó que el voltaje de celda se incrementa y la desviación de potencial disminuye en el siguiente orden: flujo cruzado < flujo de retorno = flujo paralelo > flujo a contracorriente. un tipo especial llamado E2 el cual cubre los requerimientos para un buen funcionamiento y estabilidad de una celda de combustible.

Un factor que afecta el desempeño del electrodo es la ocupación de un porcentaje de ácido en la capa electrocatalizadora, la cual controla la polarización por activación. También se producen pérdidas por polarización³⁵ debidas a la presencia de CO₂ y CO en el H₂ en ánodos PVC por envenenamiento, difusión y dilución de los óxidos en el electrolito. Dhar³⁶ derivó una relación general para dV_{act} con temperatura, concentración de CO y densidad de corriente en el envenenamiento del ánodo. Mitsuda³⁶ observó un incremento en la polarización del cátodo debido a una convergencia en la corriente dentro del área de entrada del combustible cuando se utiliza gas reformado.

Yang³⁹ aplicó un modelo matemático para entender el manejo del contenido de humedad durante la operación de un electrodo, su modelo toma en consideración una capa de suministro de gas y otra capa de reacción catalíticamente activa, además considera los procesos de difusión múltiple del gas en ambas capas, transporte multicomponente en el electrolito concentrado de la capa catalítica, el equilibrio de fase del agua en el gas y la fase líquida de la capa catalítica, el transporte de gas reactante tanto en la película del electrolito como en la capa de aglomerados catalíticos, la reacción electroquímica del oxígeno en el catalizador y la conducción eléctrica en la fase sólida de la capa catalítica.

Con la adición de perfluorosulfonimida⁴¹ se observa un mejoramiento en la cinética de reducción del oxígeno causado por una capa adsorbida físicamente en el catalizador con fluorocarbón en la superficie. La capa adsorbida crea un ambiente llamado "Cueva Seca" adyacente a la superficie del electrodo la cual favorece la adsorción del oxígeno en la superficie del catalizador. Otros aditivos⁴² útiles para un mejor desempeño de la celda son el perfluorhexanosulfonato de potasio, el nonafluorobutansulfonato de potasio, el perfluorotibutilamino y los polimetilsiloxanos, sin embargo se concluyó que este mejoramiento no se debe a un incremento en la conductividad del electrolito.

La introducción de H₂S⁴⁴ en la corriente del hidrógeno causa una rápida disminución en la corriente anódica debido a la adsorción del ácido en el platino, este envenenamiento disminuye con el incremento de la temperatura y aumenta con un incremento del potencial. El H₂S bloquea los sitios activos para la adsorción/desorción retardando la velocidad de oxidación.

Se investigan los ácidos perclorosoborados⁴¹ como nuevas opciones de electrólitos para celdas de combustibles ácidas. Los aniones de estos ácidos son adsorbidos en las superficies electrocatalíticas de platino. Zelenay⁴² realizó una comparación de las propiedades del ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y el H_2PO_4 y encontró que la solubilidad del oxígeno es más de dos veces mayor en el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{F}$ y su coeficiente de difusión 24 veces mayor. Sin embargo, el área libre para la reducción del oxígeno en ambos medios es similar en las mismas condiciones de operación. Con un electrólito de ácido perfluorado bis(trifluorometil) sulfonil metano⁴³ se incrementa en un orden de magnitud la velocidad de reducción del oxígeno en platino.

Los ácidos perfluoroalcanos disulfónicos ($\text{HSO}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$)⁴⁴ también fueron investigados observando que la solubilidad en agua y la conductividad disminuyen con el incremento de n además de incrementar la adsorción a pH constante y la velocidad de reducción disminuye.

En el electrólito de ácido fosfórico Sugishima⁴⁵ observó la aparición de impurezas anódicas debidas a la oxidación del ácido fosforoso en los voltamogramas cíclicos de electrodos de platino. Posteriormente estudió los efectos de añadir ácido fosforoso a la reacción de reducción del oxígeno en los electrodos de platino donde las corrientes de reducción disminuyen debido a que tienden a competir con la corriente de oxidación.

Doudoba⁴⁶ probó que es posible utilizar un cátodo de polianilina para la reducción del oxígeno en ácido sulfúrico acuoso. aquí se efectúa una oxidación intermedia de leucoemeraldina a emeraldina con la formación de peróxido de hidrógeno. Según los experimentos de impedancia ac⁴⁷ de electrodos de difusión de gas porosos en ácido sulfúrico la reducción del oxígeno sigue diferentes caminos de reacción dependiendo del potencial de electrodo aplicado.

En operaciones a largo plazo en electrodos de celdas de combustible de ácido fosfórico se estudiaron algunas modificaciones morfológicas⁵⁰ y la unión adhesiva tomando en consideración la resistencia y el tratamiento de preparación, se encontró que la corrosión de estos electrodos afecta el contacto eléctrico y adhesivo entre el politetrafluoroetileno y el carbón activo. Se observó que la corrosión⁵¹ en varios electrodos de carbón se debe a los grupos de oxígeno presentes en la superficie. La corrosión⁵² provoca modificaciones severas en la morfología de los electrodos, las cuales se manifiestan mediante una pérdida de peso. El uso de placas bipolares con resinas fenólicas muestran una buena resistencia a la corrosión en ácido fosfórico caliente.⁶⁷

En las celdas de combustible de ácido fosfórico se utilizan electrodos de difusión de gas porosos como cátodos. Cutlip⁴⁸ presentó una aproximación sistemática para la aplicación de modelos reales de electrodos. Este modelo determina los parámetros que describen una estructura del electrodo específica a través de un proceso de optimización, el modelo final se utiliza para interpretar las mayores limitaciones en el funcionamiento del un electrodo particular, además se puede realizar un análisis predictivo del electrodo a diferentes condiciones de operación. Un año después desarrolló un modelo⁵³ que incorpora los pasos elementales y los procesos de velocidad electroquímica que ocurren durante la

Se investigan los ácidos perclorosoborados⁴¹ como nuevas opciones de electrolitos para celdas de combustibles ácidas. Los aniones de estos ácidos son adsorbidos en las superficies electrocatalíticas de platino. Zelenay⁴² realizó una comparación de las propiedades del ácido $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ y el H_3PO_4 y encontró que la solubilidad del oxígeno es más de dos veces mayor en el $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{F}$ y su coeficiente de difusión 24 veces mayor. sin embargo, el área libre para la reducción del oxígeno en ambos medios es similar en las mismas condiciones de operación. Con un electrolito de ácido perfluorado bis trifluorometilsulfonil metano⁴³ se incrementa en un orden de magnitud la velocidad de reducción del oxígeno en platino.

Los ácidos perfluoroalcanos disulfónicos $(\text{HSO}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H})$ ⁴⁴ también fueron investigados observando que la solubilidad en agua y la conductividad disminuyen con el incremento de n además de incrementar la adsorción a pH constante y la velocidad de reducción disminuye.

En el electrolito de ácido fosfórico Sugishima⁴⁵ observó la aparición de impurezas anódicas debidas a la oxidación del ácido fosforoso en los voltamogramas cíclicos de electrodos de platino. posteriormente estudió los efectos de añadir ácido fosforoso a la reacción de reducción del oxígeno en los electrodos de platino donde las corrientes de reducción disminuyen debido a que tienden a competir con la corriente de oxidación.

Doudoba⁴⁶ probó que es posible utilizar un cátodo de polianilina para la reducción del oxígeno en ácido sulfúrico acuoso. aquí se efectúa una oxidación intermedia de leucoemeraldina a emeraldina con la formación de peróxido de hidrógeno. Según los experimentos de impedancia ac⁴⁷ de electrodos de difusión de gas porosos en ácido sulfúrico la reducción del oxígeno sigue diferentes caminos de reacción dependiendo del potencial de electrodo aplicado

En operaciones a largo plazo en electrodos de celdas de combustible de ácido fosfórico se estudiaron algunas modificaciones morfológicas⁵⁰ y la unión adhesiva tomando en consideración la resistencia y el tratamiento de preparación, se encontró que la corrosión de estos electrodos afecta el contacto eléctrico y adhesivo entre el politetrafluoroetileno y el carbón activo. Se observó que la corrosión⁵¹ en varios electrodos de carbón se debe a los grupos de oxígeno presentes en la superficie. La corrosión⁵² provoca modificaciones severas en la morfología de los electrodos, las cuales se manifiestan mediante una pérdida de peso. El uso de placas bipolares con resinas fenólicas muestran una buena resistencia a la corrosión en ácido fosfórico caliente.⁵⁷

En las celdas de combustible de ácido fosfórico se utilizan electrodos de difusión de gas porosos como cátodos. Cutlip⁵³ presentó una aproximación sistemática para la aplicación de modelos reales de electrodos. este modelo determina los parámetros que describen una estructura del electrodo específica a través de un proceso de optimización. el modelo final se utiliza para interpretar las mayores limitaciones en el funcionamiento del un electrodo el particular, además se puede realizar un análisis predictivo del electrodo a diferentes condiciones de operación. Un año después desarrolló un modelo⁵³ que incorpora los pasos elementales y los procesos de velocidad electroquímica que ocurren durante la

oxidación de hidrógeno catalizado en presencia de monóxido de carbono e incluye varios procesos de transporte. Este modelo permite la simulación y correlación del funcionamiento del ánodo.

Qingfeng⁵⁸ considera que los modelos de electrodos de difusión porosos son inexactos en el grosor de la película de ácido en el cual son basados. Con la medición de la densidad de corriente límite se puede estimar el grosor de la película

Para el buen funcionamiento de una celda de combustible uno de los parámetros más importantes es el catalizador empleado y sus características. El soporte de carbón Vulcan XC-72R es el más común en la catálisis del platino, el cual facilita la dispersión del platino y la fabricación del electrodo; se estudiaron diversos carbones que pueden sustituir al Vulcan XC-72R encontrando al carbón Regal 660R⁵⁹ como el mejor sustituto que tiene un bajo contenido de volátiles y pH neutro con una alta dispersión del platino, un buen funcionamiento del electrodo, un intervalo pequeño de sinterizado y una alta resistencia a la corrosión. Aragane⁵⁷ evaluó el área superficial efectiva del platino metálico en una celda de combustible de ácido fosfórico que opera en periodos largos y concluyó que el bajo valor obtenido se produce por el aislamiento de partículas de platino soportado en carbón y se demostró la producción de fluoruros eliminados de la superficie del PTFE, esta degradación del PTFE produce la disminución en el área superficial. Mucho del trabajo reciente en electrocatálisis se dedica al desarrollo de varias combinaciones de aleaciones binarias y terciarias (Pt-Pd, Pt-Co-Cr)⁶⁰ con microdimensiones cristalinas que favorezcan la oxidación del hidrógeno en presencia de venenos. Watanabe⁶¹ estudió la aleación Co-Pt en detalle obteniendo aleaciones ordenadas y desordenadas con el mismo tamaño de partícula dependiente del tratamiento térmico empleado. Giordano⁶² investigó la influencia del tamaño de partícula del electrocatalizador confirmando que la actividad molar y la específica cambian con el tamaño de partícula que corresponde al cambio en la fracción relativa de los átomos superficiales. Otro aspecto estudiado⁶³ es la influencia de la cantidad de platino, los resultados obtenidos indican que la velocidad de corrosión se incrementa con el incremento del contenido de Pt a un potencial de 0.6 V, sin embargo a potenciales más altos el Pt se coloca en el electrodo y nada del metal está disponible para catalizar. En una investigación del cambio en la distribución del Pt⁶³ en componentes activos durante una larga operación se observó no solo una pérdida de Pt en el cátodo sino también una migración de platino al ánodo durante la operación. Este comportamiento está asociado a las condiciones de operación y la distribución del ácido fosfórico.

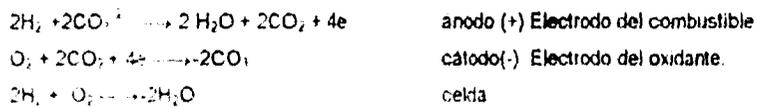
Honji⁶⁴ demostró que el electrodo de platino, altamente disperso en acetileno negro por la reducción del ácido cloroplatinico con metanol y que contiene monolaurato de sorbitan, muestra un mejor desempeño en la reducción del oxígeno.

Se realizaron pruebas de caracterización física⁶⁵ en componentes sin probar, como el catalizador de platino soportado en carbón, el papel carbón, las capas de catalizador con unión de Teflón. La investigación se centra en la morfología y distribución del tamaño del platino y la morfología y aspectos estructurales del Teflón en las capas de catalizador

CAPITULO 5 CELIDAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO. (MCFC)

Las reacciones químicas proceden más rápidamente a altas temperaturas por lo que las celdas de combustible a altas temperaturas facilitan la oxidación electroquímica de combustibles que no reaccionan a bajas temperaturas.^{5,11}

5.1. Reaccion.



Las celdas de combustible de carbonato fundido operan generalmente a 0.7 V y 140 mA/cm².¹¹

Se espera obtener una eficiencia de voltaje del 60 % en la conversión de electricidad.

Las desventajas de esta celda son su naturaleza altamente corrosiva y la necesidad de alimentar dióxido de carbono con el gas oxidante para regenerar los iones carbonato requeridos para mantener el electrolito sin variación.⁴

5.2. Desempeño.^{5,7,14}

El CO₂ debe considerarse tanto producto como reactivo porque las presiones parciales en el anodo y cátodo son diferentes y ambas contribuyen a la f.e.m

La polarización por concentración aumenta con la disminución de la presión parcial del reactivo en el electrodo. Para minimizar la polarización por concentración es necesario agregar dióxido de carbono en la corriente de aire.

La mayor limitante en el funcionamiento de las celdas de combustible de carbonato fundido es la polarización óhmica producida por el contacto discontinuo entre el electrodo y el electrolito, (resistencia específica del electrolito), para minimizar esta polarización es necesario disminuir la densidad del electrolito e incrementar la porosidad del diafragma de óxido de magnesio.

En la polarización por activación no se observa un incremento por el uso de las temperaturas altas las cuales aumentan la velocidad de reacción.

5.3. Diferencias entre celdas de combustible de ácido fosfórico y las de carbonato fundido.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico operan a 200°C. Las de carbonato fundido operan a temperaturas arriba de 500°C, lo que permite una mayor eficiencia y una gran flexibilidad en el uso de otros combustibles en las MCFC's.¹

Por otro lado debido a altas temperaturas es necesaria una mayor estabilidad a la corrosión y mayor duración de los componentes de la celda, en especial las que se encuentran en contacto con el ambiente agresivo del electrólito fundido.¹¹

Otra diferencia es el método empleado para retener el electrólito, en las de ácido fosfórico el Politetrafluoroetileno (PTFE) sirve como agente de unión y evita el mojado para mantener la integridad de la estructura del electrodo y establece una interfase estable con el electrólito. Por otro lado, no hay un material disponibles para las celdas de combustible de carbonato fundido, lo único que se puede hacer para establecer una interfase estable en los electrodos porosos es balancear las presiones capilares.¹¹

5.4. Condiciones de operación.

5.4.1. Combustible y oxidante.^{4,7,9,16}

Las celdas de combustible de carbonato fundido son ideales para utilizar gas natural reformado o carbón gasificado como combustible. Se ha investigado la reformación interna del gas natural. El monóxido de carbono producido es el reactivo y no envenena el sistema de carbonato fundido como en las celdas de combustible de ácido fosfórico.⁵

Se utiliza hidrógeno como combustible y aire como oxidante a temperaturas entre 800 y 900°C. Cuando se mezclan el hidrógeno con monóxido de carbono se evitan cambios químicos irreversibles que causan un incremento en la resistencia de la celda.

5.4.2. Electrólito.^{77,98}

Baur⁵ utilizó carbonatos de sodio y potasio y electrodos de fierro con polvos o barras de óxido de magnesio.

Davyan⁵ utilizaba un electrólito sólido de 43% en peso de carbonato de sodio calcinado, 27% en peso de arena monazite, 20% en peso de óxido de tungsteno, 10% en peso de vidrio de sosa. Operando a 700°C no era un electrólito sólido, pero tenía una estructura sólida porosa de alto punto de fusión de óxidos de tierras raras, los cuales eran mezclas eutécticas de carbonatos, fosfatos, tungstatos y silicatos fundidos que formaban el electrólito.

El electrólito ideal es un óxido iónico, los iones óxido transportan el oxígeno del electrodo de aire hasta el electrodo de combustible. Los óxidos solos no se utilizan debido a sus altas temperaturas de fusión (arriba de 1000°C) por lo que se utilizan sales que contienen oxígeno y que son buenas

conductoras a temperaturas inferiores. Las mejores sales son los carbonatos ya que los sulfatos nitratos y cloruros reaccionan con el dióxido de carbono producido en la oxidación anódica del carbón contenido en el monóxido de carbono convirtiéndose en carbonatos. Con carbonatos, el dióxido de carbono producido en la reacción anódica puede alimentarse al aire u oxígeno en el cátodo y mantener así al electrolito sin variar.¹¹

Los electrolitos empleados en las celdas prácticas son mezclas de carbonatos de sodio y litio o carbonato de sodio y potasio, con estas mezclas la temperatura se mantienen entre 400 y 800°C. La mezcla 45% Li_2CO_3 y 55% Na_2CO_3 y la mezcla ternaria de Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 a 380°C son las más comunes.⁵

5.4.3. Electrodo.

Los electrodos⁹⁹⁻¹⁰⁴ son fabricados del material que se va a emplear como catalizador y son de metales como hierro, cobre, níquel, acero inoxidable y metales preciosos, por ejemplo, Pt, Au, Ag.

El material del cátodo⁹¹⁻¹⁰² debe poseer una conductividad eléctrica aceptable, fuerza estructural, y baja disolución en el electrolito de carbonato fundido.¹¹

Las celdas de combustible de carbonato fundido utilizan como material del ánodo⁸⁵⁻⁹⁰ níquel poroso y como cátodo óxido de níquel poroso, los carbonatos se mezclan con aluminato de litio, por lo que el cátodo se transforma en óxido de níquel con litio con la interacción del electrolito, este óxido de níquel con litio es un mejor conductor eléctrico además es más resistente a la corrosión, sin embargo, la corrosión del cátodo sigue siendo uno de los problemas más grandes en este tipo de celdas.⁴

El uso de aleaciones Ni-Cr o Ni-Cu como ánodo eliminan la necesidad de sinterizar el níquel, y en presencia de Cr reduce el envenenamiento por azufre. Se realizan intentos para encontrar espinelas (MgAl_2O_4) y perovskitas, para sustituir los cátodos de óxido de níquel con litio, de los cuales se espera que sean menos corroídos en el electrolito. Las perovskitas son del tipo $\text{Ln} \cdot \text{M}_2\text{M}'\text{O}_7$ donde Ln es un lantánido, M un metal alcalino térreo o de transición y M' un metal de transición. Las perovskitas más prometedoras como material de electrodo son LiFeO_2 alterado con manganeso y Li_2MnO_3 alterado con magnesio, las cuales tienen muy baja solubilidad en el electrolito.¹¹

Para prevenir una inundación de los electrodos se emplea un diafragma poroso de óxido de magnesio y polvo de magnesio formando una pasta dura. El tamaño de poro de la matriz o el tamaño de partícula del polvo de óxido de magnesio se escoge para que la sal fundida sea retenida por las fuerzas de tensión superficial y no penetre al electrodo. Otro método es el de Bacon el cual utilizaba dos tipos de poro uno fino y otro grueso.⁵

Se utiliza en estas celdas un electrodo de referencia. Los sistemas usados son Pt-O_2 - CO_2 y Au-O_2 - CO_2 . En las celdas con diafragma de óxido de magnesio se utiliza el sistema Ag o Au-O_2 - CO_2 , y en las de matriz de óxido de magnesio se utilizó una parte aislada del electrodo de trabajo en donde no hay corriente.

5.4.5. Temperatura.

Las celdas de combustible de carbonato fundido operan a temperaturas arriba de los 500°C.

5.4.6. Presión.

La presión utilizada en las celdas de combustible de carbonato fundido es de 7 atm (690 kPa).

5.5. Diseño de la celda.¹⁰⁵

Hay tres tipos de disposición del electrolito en las celdas de carbonato fundido

- Celdas de Matriz en las cuales el electrolito es sostenido en un diafragma poroso de óxido de magnesio sinterizado.
- Celdas con el electrolito libre, en donde el electrolito se encuentra libre entre los electrodos.
- Celdas de pasta, en donde el electrolito forma una pasta dura con polvo de óxido de magnesio (fig.13)

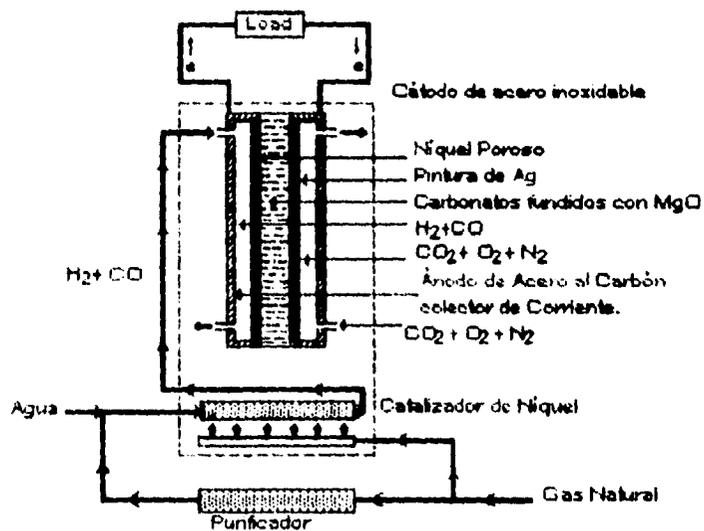


fig. 13 Celda de combustible de Carbonato Fundido.

5.6. Investigaciones recientes.

En las celdas de combustible de carbonato fundido se observa un decaimiento en el funcionamiento debido a la pérdida del electrolito. éste se desliza y la corrosión es el mecanismo pivote en el consumo del electrolito. el decaimiento se produce por el incremento de la resistencia de la celda. el incremento en la polarización del cátodo.⁷¹ Otra causa por la cual se produce un decaimiento es la fractura de las estructuras del electrodo permitiendo la mezcla de los gases del ánodo y cátodo, es posible solucionar este problema incorporando una capa barrera llena de electrolito o una barrera de burbujas a presión.⁷²

Bychin⁷³ examinó el mecanismo de reducción del oxígeno en un electrodo de oro liso con la mezcla eutéctica $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ a diferentes atmósferas y observó que el ion superóxido predomina en una relación alta de presiones parciales O_2/CO_2 mientras que para composiciones de relaciones bajas el proceso de reacción esta dominado por la difusión y precedido con el mecanismo del superóxido. En una celda real se llevan a cabo ambos procesos simultáneamente.

Podemos observar en las investigaciones de Yamada⁷⁴ que al aumentar la presión del oxígeno además de incrementar la concentración de las especies reactivas se incrementa la densidad de corriente y el proceso esta dominado por la difusión del superóxido.

Se realizaron estudios teóricos y experimentales⁷⁵ para determinar el efecto de la composición del oxidante en el sobrepotencial de cátodos, en los cuales se encontró que el sobrepotencial se incrementa debido a un incremento en la resistencia difusional de la fase gaseosa en el cátodo y su colector de corriente.

Mori⁷⁶ realizó una reacción de reformación de vapor de metano internamente en celdas de combustible de carbonato fundido.

Fue desarrollado por Kunz⁷⁸ un modelo de cátodo que hace posible la estimación del desempeño como función del contenido del cátodo en el electrolito e involucra el cálculo del diámetro efectivo de aglomerado porosidad, tortuosidad, espectro de los poros del electrodo y contenido del electrolito.

Las celdas de combustible de carbonato fundido utilizan matrices de LIAIO_2 para sostener el electrolito. Se ha evaluado la posibilidad de una deposición electroforética⁷⁷ como una técnica para prepararlas. Otra técnica⁷⁸ empleada es a bajas temperaturas. Lacovangelo⁸⁰ desarrolló el laminado en caliente para preparar matrices porosas con una distribución controlando el tamaño de poro, grosor uniforme, facilidad de manejo y disponibilidad para impregnar con carbonato de sodio sin fracturas.

Un método novedoso⁸¹ para la fabricación de celdas de carbonato fundido es la fabricación de cintas combinadas electrodo/electrolito donde éstas son quemadas para subir la temperatura. Por otro lado, la cinta del ánodo y la cinta del cátodo son sinterizadas u oxidadas para formar placas porosas.

Según Kunz⁷⁷ el electrólito migra desde el final de la celda en donde el potencial es más positiva hasta el final donde es más negativo debido al movimiento relativo de las especies iónicas en el electrólito y se encontró que la movilidad del ion potasio es más alta que la del ion litio, resultando un agotamiento de la concentración del potasio en el polo positivo.

Se demostró que con la adición de óxido de aluminio a los electrodos porosos de Ni + Ag y Ni se incrementa la superficie interna específica⁸⁵ y mejora las características de polarización. Xie⁸⁶ consideró a las aleaciones de Ni-Cr, Ni-Co o Ni-Cu como posibles materiales del ánodo y reconoció las características catalíticas de los metales de tierras raras como elementos para modificar la superficie mediante la electrodeposición de ytrio y mejorar la polarización del níquel.

En las propiedades de los electrodos cabe destacar las de mojado¹⁰¹, las cuales tienen una gran importancia en el desempeño de los electrodos porosos. Cuando se reforma el gas combustible internamente, estas propiedades influyen en la eficiencia del proceso de reformación.

Jewuiski⁸² propone un modelo isotrópico unidimensional para el ánodo poroso donde el único parámetro ajustable sería el grosor de la película del electrólito en los poros. Este modelo muestra que la corriente es generada en una zona de reacción delgada del electrodo. Además propone un modelo de poros adecuado para la electroquímica de las celdas con una estructura de capilares en paralelo del mismo radio. Después realiza el modelo³⁰ unidimensional isotrópico del cátodo poroso de NiO con las mismas suposiciones del ánodo y propone un mecanismo de reacción. El LaNiO_3 y $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ ⁸⁷ satisfacen los criterios de conductividad eléctrica y estabilidad del carbonato para ser aceptados como materiales de cátodo.

Se ha observado que el mejor método⁶³ para estabilizar la estructura del ánodo plateado de Ni y/o Cu es añadiendo óxidos refractarios de Al_2O_3 , SrTiO_3 y LiAlO_2 ; adicionalmente provee de flexibilidad en el diseño de la morfología del electrodo.

Frankie⁹¹ indica un factor por el cual los electrodos de NiO son mejores que los de perovskita. Se observa que las partículas más pequeñas de perovskita no alteran la porosidad o resistividad significativamente por lo que resulta una estructura del electrodo muy similar a la del NiO. Anteriormente identificó un material cerámico⁹³ altamente conductor y estable en el electrólito fabricado por sinterizado del polvo cerámico con un desempeño cinético equivalente al del NiO. Este material es compatible en pruebas a largo plazo.

Se realizó un cátodo de LiFeO_2 ⁹⁴ alterado para obtener una mejor conductividad eléctrica, sin embargo, se concluyó que presentan un mal funcionamiento atribuido a una cinética lenta, y no presentan posibilidades de mejorar, por el contrario, los cátodos de LiCoO_2 ofrecen mejores perspectivas. El método de preparación de estos últimos fue desarrollado por Lagergren⁹⁶ sinterizando el polvo a partir de carbonato de litio y carbonato de cobalto calcinado con aire. Recientemente Makkus⁹⁷ realizó un estudio comparativo entre NiO, LiFeO_2 y LiCoO_2 como materiales de cátodo y

observó que el mecanismo de reacción es el mismo para los cátodos involucrando tanto la reducción del carbonato peroxi o la reducción del oxígeno disociado.

Como materiales de ánodo se prepararon óxidos de cationes mezclados¹⁰⁰ con técnicas de procesamiento de resinas-gel para incrementar la conductividad electrónica y se observó que los sistemas basados en titanatos presentan bajas resistividades, estos materiales no se pueden emplear como materiales de cátodo debido a que incrementan la resistencia en la oxidación.

Yuh⁹⁹ desarrolló un modelo de porosidad dual de tipo aglomerado para ánodos y cátodos que sirve para predecir el desempeño de los electrodos en una pequeña celda con conversión diferencial.

Los datos experimentales obtenidos por Kunz⁹⁵ son una prueba de que el contenido de níquel en las matrices está correlacionado con la teoría excepto por un efecto en la densidad de corriente .

Los pasos limitantes de la velocidad de electrodos porosos son caracterizados por Yuh^{102,103} sus investigaciones indican que el ánodo siempre está bajo un fuerte control por la transferencia de masa y el cátodo se encuentra controlado por transferencia de masa y transferencia de carga.

Freni¹⁰⁵ realizó modificaciones estructurales de una celda de carbonato fundido y concluyó que el contenido original de electrolito es un factor determinante en la disminución del funcionamiento. las tejas presentaron un gran sensibilidad al efecto de la temperatura. En largos periodos de operación se producen modificaciones en la distribución del tamaño de poroso de los compuestos usados, resultando una distribución final del electrolito que está lejos de la óptima.

CAPITULO 6

CELAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO. (SOFC)

Un electrólito de óxido sólido ideal no tiene ninguna de las desventajas de los electrólitos de carbonatos fundidos y debería ser un sistema estable capaz de operar continuamente por un largo tiempo sin fallar en la generación de energía.⁵

En las celdas de combustible de óxido sólido se observa un sistema de dos fases (gas/sólido), evitando las dificultades que presentan otras celdas con tres fases, por ejemplo, la inundación de los electrodos.¹²

Nernst⁵ descubrió que la resistencia eléctrica de óxidos sólidos puros puede reducirse con la adición de otros óxidos. Los óxidos mezclados poseen la característica de incrementar rápidamente la conductividad conforme aumenta la temperatura asociada con los conductores iónicos.

La mezcla más prometedora consiste principalmente en Circonia (ZrO_2) con pequeñas cantidades de óxido de Ytrio (Y_2O_3) u óxido de Cerio (CeO_2), la mezcla de Nernst finalmente usada llamada "Masa de Nernst" contenía 85% en peso de ZrO_2 y 15% en peso de Y_2O_3 .⁵

Esta mezcla puede operar por largos periodos tanto en corriente alterna como en corriente directa, es posible que a corriente directa no haya pérdidas de oxígeno, liberado en el ánodo, sea balanceada por una cantidad igual de oxígeno difundándose en el óxido sólido del cátodo, Nernst observó que se necesitaba oxígeno en pequeñas cantidades para operar en corriente directa.⁶

6.1.Reacción.¹⁰⁶



En el equilibrio, el voltaje de circuito abierto es igual a la f.e.m. a una concentración de oxígeno a una atmósfera de presión del oxígeno en el cátodo y una pequeña presión de equilibrio en el ánodo.

La celda Preis⁵ consiste en un crisol cerámico, que actúa como electrólito sólido, alimentado con combustible como coque, sumergido en un crisol de hierro conteniendo óxido de hierro como oxidante. A temperaturas de 1000°C se variaba la composición del crisol cerámico, tomando especial atención a la resistencia del electrólito sólido como función de la temperatura y el flujo de corriente.

Los óxidos sólidos más importantes son ZrO_2 , $\{(ZrO_2)_{0.9}(MgO)_{0.1}\}$ y $\{(ZrO_2)_{0.85}(Y_2O_3)_{0.15}\}$

6.2. Ventajas.

En las celdas de óxido sólido no se observan los problemas de manejo de electrolito líquido como en los otros tipos de celdas de combustible.⁵

Otra ventaja es que no se requiere recircular CO_2 , como en el caso de las celdas de combustible de carbonato fundido.⁶

6.3. Desempeño.^{107,111}

La polarización por concentración está en función del suministro de combustible y oxidante, lo cual no es importante en celdas a altas temperaturas. La producción de energía eléctrica está limitada principalmente por la resistencia del electrolito en las celdas de combustible de óxido sólido.⁵

Para obtener mayores densidades de corriente el grosor del electrolito debe ser minimizado.

La polarización óhmica se presenta más alta por el arreglo tubular de este tipo de celdas, se observa un 65% del cátodo, 25% del ánodo, 9% del electrolito y 1% de la interconexión.¹¹

Las celdas de combustible de óxido sólido operan a 0.65 V y 150 mA/cm².⁽⁴⁾

6.4. Condiciones de operación.

6.4.1. Combustible y oxidante.^{112,113}

En las celdas de combustible de óxido sólido se obtiene un mejor funcionamiento utilizando oxígeno puro en lugar de aire, con un combustible con la siguiente composición: 67% H_2 , 22% CO_2 , 11% H_2O a un 85% de utilización.¹¹

Estas celdas también se han operado con hidrocarburos como combustible por ejemplo gas natural, metano, propano y metanol, mezclados con agua, su desempeño es similar al obtenido con hidrógeno puro. La presencia de 5 ppm de azufre en el gas natural no produce efectos negativos en el funcionamiento de la celda.¹¹

La duración de la celda no solo está influida por las propiedades fisicoquímicas del electrolito sólido, sino también por las propiedades de los electrodos y de la interconexión de la celda. Muchos procesos como la reacción química, la interdifusión a través de varios componentes de la celda y los cambios morfológicos debidos al sinterizado, contribuyen a un decaimiento en el desempeño del cátodo en pruebas a largo plazo.

6.4.2. Electrolito.¹¹⁴⁻¹¹⁸

Las propiedades ideales de un electrolito de óxido sólido son:⁵

- a) Debe ser químicamente estable en condiciones oxidantes y reductoras.
- b) Debe ser físicamente estable, fuerza mecánica.
- c) Debe ser impermeable a los gases a elevadas temperaturas (1000°C).

d) Debe permitir la rápida migración de los iones óxido a través de la transferencia del óxido.

El electrólito de óxido sólido más utilizado se basa en circonia (ZrO_2). La circonia pura es químicamente estable hasta a condiciones oxidantes severas y reductoras. Su gran debilidad es su tendencia a fracturarse con cambios de temperatura.

Los electrólitos basados en circonia tienen una conductividad aniónica pura sobre un amplio intervalo de presiones parciales de oxígeno. El electrólito tiene que tener un número de transporte para iones O^{2-} tan cercano a la unidad como se pueda.¹¹

En celdas de combustible de óxido sólido, las velocidades de difusión de los iones óxido y, por lo tanto, la conductividad iónica del electrólito, debe ser tan alta como sea posible para obtener densidades de corriente útiles. La velocidad de difusión alta se favorece por la disminución en el grosor del electrólito, el incremento en la temperatura y el gradiente de concentración. El mayor gradiente de concentración que puede lograrse está limitado por la concentración de oxígeno en la superficie del cátodo y la concentración del oxígeno en el ánodo es mínima.¹²

6.4.3. Electroodos.^{11, 12}

Para seleccionar los materiales del cátodo de celdas de combustible de óxido sólido se debe tomar en consideración los siguientes requerimientos fisicoquímicos.¹¹

- 1) Estabilidad química en presencia de aire.
- 2) Estabilidad de fase a las temperaturas de operación.
- 3) Baja presión de vapor (mínimas pérdidas por volatilización)
- 4) Un estado inerte con respecto a la reactividad química con el electrólito y el colector de corriente.
- 5) Conservación de la porosidad y área superficial electroquímicamente activa (sinterizado mínimo).
- 6) Conservación de contacto físico y eléctrico con el electrólito y el colector de corriente (las propiedades termomecánicas deben ser compatibles con los componentes de la celda en contacto).

Se han estudiado una gran cantidad de materiales de electrodo pero muchos de estos materiales presentan inconvenientes por su reactividad química con la circonia.

Dos materiales del tipo perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 < x < 0.5$) y $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($0 < x < 0.6$) son los mejores candidatos como material del cátodo, el problema que se observa en el $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ es la lenta difusión del manganeso en el electrólito. Recientemente son utilizados óxidos a altas temperaturas basados en $In_2O_3 \cdot ZrO_2$ estabilizado con óxidos de tierras raras (PrO_2).¹⁴

Una serie de compuestos de tipo perovskita de composición general $La_{1-x}M'_xMO_3$ ($0 < x < 1$) Ln =lantánidos, M' = Metales alcalino térreos y M =Co ó Cr) son preparados por rociado de plasma. Se observó que el $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ es el mejor material para electrodos de aire con respecto a sus propiedades eléctricas y mecánicas. Los óxidos cerámicos rociados con plasma de $LaNiO_3$

d) Debe permitir la rápida migración de los iones óxido a través de la transferencia del óxido.

El electrólito de óxido sólido más utilizado se basa en circonia (ZrO_2). La circonia pura es químicamente estable hasta a condiciones oxidantes severas y reductoras. Su gran debilidad es su tendencia a fracturarse con cambios de temperatura.

Los electrólitos basados en circonia tienen una conductividad aniónica pura sobre un amplio intervalo de presiones parciales de oxígeno. El electrólito tiene que tener un número de transporte para iones O^{2-} tan cercano a la unidad como se pueda.¹¹

En celdas de combustible de óxido sólido, las velocidades de difusión de los iones óxido y, por lo tanto, la conductividad iónica del electrólito, debe ser tan alta como sea posible para obtener densidades de corriente útiles. La velocidad de difusión alta se favorece por la disminución en el grosor del electrólito, el incremento en la temperatura y el gradiente de concentración. El mayor gradiente de concentración que puede lograrse está limitado por la concentración de oxígeno en la superficie del cátodo y la concentración del oxígeno en el ánodo es mínima.¹²

6.4.3. Electroodos.¹¹³⁻¹⁷⁸

Para seleccionar los materiales del cátodo de celdas de combustible de óxido sólido se debe tomar en consideración los siguientes requerimientos fisicoquímicos.¹¹

- 1) Estabilidad química en presencia de aire.
- 2) Estabilidad de fase a las temperaturas de operación.
- 3) Baja presión de vapor (mínimas pérdidas por volatilización)
- 4) Un estado inerte con respecto a la reactividad química con el electrólito y el colector de corriente.
- 5) Conservación de la porosidad y área superficial electroquímicamente activa (sintetizado mínimo).
- 6) Conservación de contacto físico y eléctrico con el electrólito y el colector de corriente (las propiedades termomecánicas deben ser compatibles con los componentes de la celda en contacto).

Se han estudiado una gran cantidad de materiales de electrodo pero muchos de estos materiales presentan inconvenientes por su reactividad química con la circonia.

Dos materiales del tipo perovskita $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 < x < 0.5$) y $La_{1-y}Ca_yMnO_3$ ($0 < y < 0.6$) son los mejores candidatos como material del cátodo, el problema que se observa en el $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ es la lenta difusión del manganeso en el electrólito. Recientemente son utilizados óxidos a altas temperaturas basados en $In_2O_3ZrO_2$ estabilizado con óxidos de tierras raras (PrO_2).¹⁴

Una serie de compuestos de tipo perovskita de composición general $La_{1-x}M'_xMO_3$ ($0 < x < 1$) $Ln = \text{lantánidos}$, $M' = \text{Metales alcalino térreos}$ y $M = \text{Co ó Cr}$ son preparados por rociado de plasma. Se observó que el $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ es el mejor material para electrodos de aire con respecto a sus propiedades eléctricas y mecánicas. Los óxidos cerámicos rociados con plasma de $LaNiO_3$

contaminado y LaMnO_3 que tienen una estructura de perovskita como el PrCoO_3 , satisfacen los requerimientos (conductividad eléctrica, estabilidad térmica y química, compatibilidad con el electrolito sólido) para el cátodo.¹¹

Los materiales de electrodo en uso son ánodos de níquel con circonia estabilizada con óxido de ytrio (YSZ) que sirve para inhibir el sinterizado de las partículas metálicas y cátodos de manganeso de lantano contaminado con estroncio $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $x=0.010-0.15$, el cual tiene una estructura de perovskita.¹²

6.4.4. Catalizador.^{129,130}

En el estudio de la cinética de reducción del oxígeno se obtuvo que el Rh es el material del cátodo más activo y el Au el menos activo. de estos se observa que la velocidad de reducción está relacionada con la catálisis de la reacción del oxígeno por el material del cátodo. Para metales como Rh, Pd, Os y Au, la corriente específica obtenida con electrodos con un contacto único disminuye en el mismo orden en el que disminuye en el calor inicial de adsorción del oxígeno.¹¹

6.4.5. Temperatura.^{131,132}

Las celdas de combustible de óxido sólido operan a 1000°C .⁶

Con una disminución en la temperatura de operación el funcionamiento de la celda puede verse afectada severamente debido a un incremento en la resistencia específica de la circonia estabilizada con óxido de ytrio. La disminución en la temperatura incrementa la polarización óhmica.¹¹

6.4.6. Presión.

Las celdas de combustible de óxido sólido operan a presiones arriba de 1 atm (0.1 MPa).¹¹

Se espera un aumento en el voltaje de operación con el incremento de la presión del oxidante.

6.5. Ejemplo de celda de combustible de óxido sólido construida.

Tipo de Celda	Electrolito	Ánodo	Cátodo	Temperatura de operación	Densidad de Corriente	Voltaje de celda
Carbohidrato aire	$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ conductor sólido de iones	Níquel	Platino	$700\text{-}1000^\circ\text{C}$	$100\text{mA}/\text{cm}^2$	0.5V

6.6. Diseño de la celda.¹³³⁻¹³⁸

Con el óxido cerámico se forman discos delgados y planos o tubos delgados como electrodos metálicos porosos.

En los años 60 se utilizaban celdas de combustible de óxido sólido con una geometría plana. Esta geometría presentaba problemas debido a la dificultad de obtener los sellos adecuados para el gas. Se adoptó una configuración tubular (cilíndrica) (fig. 14), la cual parece disminuir los problemas con los sellos para el gas. Este diseño tubular consiste en encimar los componentes (electrodos, electrólito, interconexión de celda) en capas delgadas, las cuales se depositan en un soporte poroso de circonia estabilizada con óxido de calcio. En este diseño tubular, las celdas de combustible individuales se arreglan en bandas a lo largo del tubo de soporte y son conectadas en serie por un material interconector cerámico.⁵

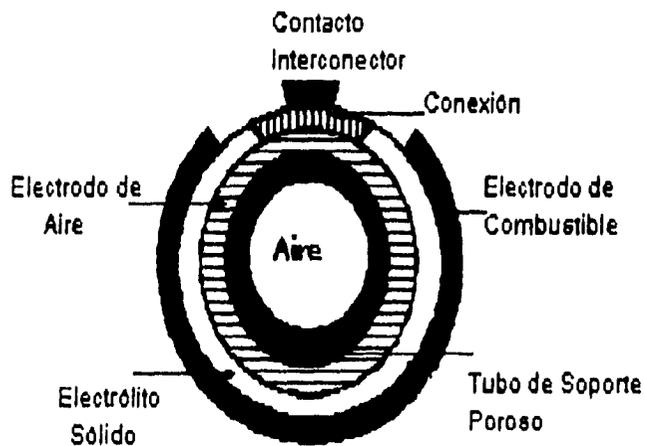


fig. 14. Celda de combustible de Óxido Sólido.

6.7. Investigaciones recientes.

Las celdas de combustible de óxido sólido han alcanzado la más alta densidad de generación de energía eléctrica. Se obtienen un máximo nivel de densidad de corriente¹⁰⁶ en celdas con una capa depositada de electrólito de circonia estabilizada con óxido de ytrio (YSZ) en un cátodo poroso de $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ y un ánodo de Ru/YSZ . Para este tipo de celdas se estudian numerosos óxidos para mejorar su funcionamiento. Iwahara¹¹⁸ estudió un tipo de perovskita basado en BaCeO_3 que presenta una conducción mezclada de protones e iones oxígeno. El desempeño de esta celda está limitado por la resistencia óhmica del electrólito sólido. Además del platino, el níquel poroso puede ser un material de ánodo. Posteriormente realizó investigaciones con SrCeO_3 ¹⁵⁰ con combustibles de mezclas de vapor de agua y otros gases como vapor de metanol o reformación de metano. En otra investigación Iwahara¹¹⁰ estudió la conducción iónica de la cerámica $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-y}\text{Y}_2\text{O}_3$.

Watanabe¹¹¹ propuso una reacción catalizada de alto desempeño a una temperatura de operación media y encontró que la resistencia a la polarización anódica y su energía de activación son disminuidos por una pequeña cantidad de catalizador. Se proponen nuevos óxidos conductores mezclados, como el samario contaminado con cerio, como material del ánodo con catalizador de metal noble altamente disperso en la superficie; y como material del cátodo, Sr contaminado con partículas de LaMnO_3 catalizadas con Pt microcristalino.

Otro electrólito sólido de perovskita investigado¹¹⁵ es el $\text{BaTh}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$. Con este óxido se incrementa la conductividad iónica progresivamente por un 30% arriba de la corriente en un día. Yahiro¹¹⁷ encontró que en un sistema $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ + $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ es un excelente cátodo comparado con el electrodo de platino. Una capa delgada de circonia estabilizada por bombardeo iónico es efectiva en la protección de la superficie anódica.

Mogensen¹²⁹ preparó muestras de CeO_2 contaminado con óxidos como CaO y Gd_2O_3 a las cuales les midió la conductividad y su expansión en reducción. Observó que la conductividad electrónica es independiente del radio del óxido en contraste con el iónico, el cual es altamente dependiente.

De Haart¹²¹ investigó la influencia de la microestructura en las propiedades eléctricas y el comportamiento de polarización de un electrodo delgado de cerámica porosa ($\text{Sr}_{0.15}\text{La}_{0.85}\text{MnO}_3$) recubierto con YSZ a partir de suspensiones de lo que resultan capas empacadas con una porosidad homogénea y distribución del tamaño de poro. La conductividad específica disminuye con el incremento de la porosidad y el tamaño del poro.

Un modelo matemático¹⁰⁷ se desarrolló para simular la electroquímica y la hidráulica térmica en las celdas con flujo cruzado. La celda tiene una estructura en forma de panal con capas alternantes de ánodo, electrólito, cátodo e interconector. Kanamura¹²² obtuvo una ecuación empírica para la dependencia del cambio de entropía en la reacción del electrodo de hidrógeno en la presión parcial del hidrógeno a partir de los cambios de entropía observados en el electrodo de oxígeno y el cambio de

entropía total. La dependencia observada del cambio de entropía en la reacción del electrodo de hidrógeno en la presión parcial del hidrógeno resulta de acuerdo a lo obtenido con la ecuación empírica.

Kawada¹²⁰ y sus colaboradores estudiaron las características de polarización de los electrodos de níquel y circonia estabilizada con óxido de ytrio para encontrar la condición adecuada de fabricación de una celda plana. Además investigaron los efectos de la temperatura de fabricación, el contenido de níquel y el polvo del material.

Hirano¹³⁴ introdujo un nuevo sistema con celda tubular y desarrolló un programa de computadora que permite estimar la distribución de la densidad de corriente, la densidad del gas y la distribución de la temperatura en el seno y los gases.

Los cátodos de $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ son investigados¹²⁷ como electrodos a alta temperatura para reducción de oxígeno en las celdas. este tipo de cátodo tiene una frontera de fase extremadamente larga y una capacitancia interfacial grande la cual es aproximadamente proporcional a la presión parcial del oxígeno. Wang¹²⁸ logró disminuir la resistencia interfacial aire/electrodo a menor temperatura con capas delgadas interfaciales de $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}$ interpuestas entre electrodos de Ag y YSZ y su resistencia media en aire usando un análisis complejo de impedancia.

Además del material para electrodos son importantes los materiales electrónicamente conductores interconectores para conectar a los ánodos y cátodos consecutivos. Se preparan compuestos de vidrio de Nb contaminado con TiO_2 ¹²⁵ por presión en frío y sinterizados en aire a altas temperaturas. Estos compuestos poseen una adecuada conductividad y resistencia a atmósferas reductoras oxidantes, además de ser compatibles con los materiales del electrólito. Otro tipo de interconectores¹³⁶ son fabricados con PtSi.

Se realizó un análisis teórico¹¹⁴ usando dos capas y mezclas de electrólitos que tienen una mejor conductividad comparados con los de una capa delgada de circonia estabilizada con óxido de ytrio y se observó que la estabilidad termodinámica del electrólito depende de las características de transporte del electrólito mezclado. en particular la conductividad electrónica en el lado del aire del electrólito la cual es más grande que la presión parcial del oxígeno en la interfase y mayor que la estabilidad termodinámica. Recientemente Ishii¹³³ describió la operación de una celda a baja temperatura con circonia cúbica estabilizada en el sistema $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ostergard¹⁰⁸ estudió la cinética de reacción en la reducción del oxígeno en el electrodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ y observó que hay tres constantes de tiempo presentes en este sistema. cada uno corresponde a un paso limitante de la velocidad. Mizusaki¹²³ observó que la velocidad de la reacción es proporcional a la longitud de la frontera de las tres fases mientras la capacitancia del electrodo es proporcional al área de contacto. Sin embargo, la velocidad de reacción depende de la morfología del electrodo, y la velocidad de la cinética determinante de la reacción para sobrepotenciales pequeños es igual en diferentes morfologías de la capa de óxido.

Se utiliza al H_2S como combustible en celdas con conductores iónicos y protónicos y las membranas tienen óxido de cerio. Se reportan resultados a temperaturas de operación entre 650 y 750°C con óxido de ytrio contaminado con óxido de cerio, samario contaminado con óxido de cerio y terbio contaminado con cerato de estroncio¹¹⁶. Pujar¹¹² investigó la oxidación directa del H_2S en una celda de combustible de óxido sólido con $CuFe_2S_4$ como ánodo electrocatalítico para promover la oxidación. A partir de sus resultados se observa una tolerancia de azufre en estas celdas. Otro combustible¹¹¹ empleado es el metano se lleva a cabo la oxidación electroquímica parcial del metano usando un ánodo electrocatalítico. Varios óxidos de tierras raras, incluyendo el Sm_2O_3 , muestran ser activos para promover la dimerización oxidativa del metano a partir de mezclas metano-oxígeno. Gu¹²² propone la posibilidad de la conversión directa electroquímica del carbón a energía eléctrica en celdas de combustible de óxido sólido.

Se hizo un reactor con YSZ ¹¹³ que sirve como una celda de electrolito sólido conductor de iones oxígeno con electrodos de Fe y Pt. Este reactor se utiliza para reformar gas metano, se sugiere que la operación del reactor celda como celda de combustible debe ser tan buena como los métodos industriales existentes para producir energía eléctrica.

Satoguchi¹²⁴ evaluó las propiedades anódicas en varios sistemas ánodo/electrolito, estas propiedades son influenciadas por el material óxido mezclado con Ni. Se midieron¹²⁵ con éxito las presiones de vapor del agua en el ánodo durante la descarga se observó que la presión de vapor del agua tiene un incremento cuando aumenta la descarga de corriente y mucho del potencial anódico se debe al sobrevoltaje de la concentración del hidrógeno. También se observó que el cátodo de óxido de manganeso, lantano y estroncio presenta buenas características para disminuir el sobrevoltaje. Kenjo¹²⁶ derivó una ecuación de decaimiento asumiendo un mecanismo de difusión en el cual el oxígeno se difunde a través de la plata sólida y es reducido a un ion óxido de Ag/YSZ .

Para depositar el electrocatalizador en los electrodos se utiliza la deposición sin corriente eléctrica¹³⁰. las películas de Ni, Pd y Ag producidas con esta técnica están en contacto íntimo con el electrolito, sin embargo se observa una vida de operación corta debida a la aglomeración del ánodo y densificación del cátodo. A temperaturas intermedias esta técnica es una alternativa para preparar electrodos.

Van Herle¹³¹ construyó un laboratorio para celdas de combustible de óxido sólido donde se describen los materiales requeridos para las técnicas de medición y diseño de equipos, además menciona los detalles de varias técnicas de electrodeposición y la forma de hacer contacto con los electrodos.

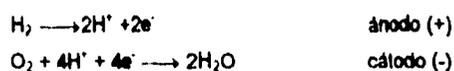
CAPITULO 7

CELAS DE COMBUSTIBLE DE SÓLIDO POLIMÉRICO. (SPFC)

La celda de combustible de sólido polimérico (SPFC) también es conocida como celda de combustible de electrólito sólido polimérico (SPEFC) o celda de combustible de electrólito de membrana polimérica (PEM).

El electrólito de sólido polimérico debe ser un conductor de iones, específicamente conductor de protones, para que ocurra la reacción de la celda. Los protones producidos en el electrodo de hidrógeno (ánodo) migran a través del electrólito, al electrodo de oxígeno (cátodo). Los protones se combinan con el oxígeno a lo largo de la celda con los electrones transportados a través de una carga externa desde el ánodo hasta el cátodo para producir agua. Para que la migración de protones ocurra a través del electrólito polimérico lo más reciente, son las membranas de intercambio protónico.¹⁴

7.1. Reacción¹³⁹



7.2. Ventajas.¹⁴⁰

Una de las ventajas de las celdas de combustible de sólido polimérico es que son totalmente sólidas y las condiciones de operación son suaves además su diseño es sencillo, rechazan el CO₂, tienen voltajes de celda moderados a altas densidades de corriente, y no contiene líquidos corrosivos libres en la celda.¹¹

Las celdas de combustible de sólido polimérico soportan grandes diferenciales de presión y son mínimos los problemas de corrosión en materiales además de tener una larga duración.¹¹

El agua producida por la reacción de la celda es removida en forma líquida, no como en los sistemas a altas temperaturas, en donde el agua es removida en forma de vapor y posteriormente condensada.

7.3. Desventajas.¹⁴¹

El principal problema que presentan estas celdas es el alto costo del electrólito de membrana polimérica y el alto contenido de Pt para el cátodo y ánodo que hace aún más costosa la celda.¹¹

Es necesario utilizar hidrógeno con bajo contenido de CO (1ppm) para obtener una operación satisfactoria.¹¹

Debido a que la celda opera a bajas temperaturas no es posible utilizar el calor generado para procesar el combustible y producir el hidrógeno necesario.

El problema que se observa en la tecnología de las SPFC's es el manejo del calor y del agua. La celda de combustible no opera si la membrana se seca ya que no se produce la transferencia de protones entre electrodos. Por el contrario, un exceso de agua puede producir la inundación de los electrodos.

Hay una tendencia en el ánodo para deshidratarse, resultando una reducción de la conductividad iónica y una disminución en la producción de electricidad. Para solucionar esto se humidifican los reactivos y se opera la celda con un diferencial de presión, utilizando una presión más alta en el lado del cátodo. La adición de un exceso de agua puede ser perjudicial debido a que se forma una película líquida en el electrocatalizador y se evita la oxidación rápida del hidrógeno. En el cátodo el agua es producida y debe ser removida rápidamente para evitar la inundación del electrodo. Los problemas de manejo de agua en las celdas puede ser anulados manteniendo un diferencial de temperatura entre el ánodo y el cátodo. En el lado del ánodo la membrana se mantiene a una temperatura menor que la del cátodo. La diferencial de temperatura evita el secado del lado del ánodo y la difusión del agua del cátodo caliente al ánodo (lo compensa la pérdida de agua en el lado del ánodo).¹¹

7.4. Desempeño¹⁴²⁻¹⁴⁸

La cantidad de polímero conductor de protones para impregnar los electrodos porosos tiene un papel importante para mejorar la utilización del catalizador. Se produce una polarización óhmica cuando hay capas delgadas de polímero en el catalizador y con capas gruesas se obtiene una disminución en la polarización por activación y óhmica.⁹

7.5. Condiciones de operación.

7.5.1. Combustible y Oxidante.

Como combustible se utiliza hidrógeno el cual puede ser reemplazado por gases reformados y como oxidante oxígeno o aire. Las dos corrientes gaseosas son alimentadas a diferente presión. El hidrógeno reformado contiene un diluyente como el CO₂ y un veneno del catalizador como el CO. El envenenamiento por CO incrementa las pérdidas con la disminución de la temperatura ya que una pequeña cantidad de CO en el ánodo puede ser intolerable.

Se han realizado experimentos con otros combustibles como hidrocarburos, alcoholes y otros compuestos orgánicos parcialmente oxidados.

7.5.2. Electrólito.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

Las membranas probadas incluyen al tipo de hidrocarburos poliméricos como el poliestireno, los ácidos divinilbencen sulfónicos y el fenolformaldehído sulfonado.

Utilizando poliestirenos sustituidos con flúor, por ejemplo, el ácido politrifluoroestireno sulfónico la vida de las celdas se extiende de 4 a 5 veces.

El Nafion fue la membrana usada en las primeras celdas de combustible y todavía es la membrana de intercambio iónico más utilizada.

Las membranas de Nafion, que son polímeros completamente fluorados, exhiben una estabilidad química y térmica excepcionalmente alta, por lo que son estables a ataques químicos de bases fuertes, oxidantes fuertes, y ácidos reductores, peróxido de hidrógeno, cloro, hidrógeno y oxígeno a temperaturas arriba de 125°C. además de poseer una conductividad iónica muy grande.¹³

7.5.3. Electroodos.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

Los electroodos empleados son los de difusión de gas. El carbón tienen una capa hidrofóbica en la parte de enfrente tiene una capa de catalizador de Pt en Carbón con una proporción balanceada de un agente hidrofóbico.¹⁴

Los electroodos porosos son unidos a la superficie de la membrana de intercambio iónico, mediante prensado en caliente a una temperatura entre la de la transición del vidrio y la de la degradación térmica de la membrana. Estas condiciones proveen el ambiente necesario para producir un contacto íntimo entre las superficies del catalizador y la membrana.⁴

7.5.4. Catalizador.¹⁵⁷⁻¹⁶³

Se intenta disminuir la cantidad de platino como catalizador, por esto se desarrolló un nuevo método para ensamblar la membrana y el electrodo depositando una capa de la mezcla platino en carbon directamente en la membrana electrolito.¹⁴

El paladio se emplea como catalizador en la reducción del oxígeno en las celdas de combustible de electrolito sólido polimérico, pero tiende a corroerse a temperaturas de operación de 85°C. El platino, a pesar de ser más costoso, reemplaza el paladio y provee una mejor catálisis y un desempeño de electrodo estático.¹¹

7.5.5. Temperatura.¹⁷⁶

La temperatura para las celdas de combustible de sólido polimérico es la más baja que utilizan las celdas de combustible y estas son entre 50 y 90°C.⁵

La temperatura de operación óptima es de 75°C con una presión cercana a la atmosférica. Es posible operar a temperaturas arriba de 150°C con membranas de ácido perfluorosulfónico cuando el oxidante el oxígeno puro.

7.5.6. Presión .

La presión de operación común en las celdas de combustible de sólido polimérico es de 3 a 6 atmósferas (304-606 kPa).³

7.6. Ejemplo de una celda de sólido polimérico construida. (fig. 15)^{1,167-169}

Tipo de Celda	Electrolito	Ánodo	Cátodo	Temperatura de operación	Densidad de Corriente	Voltaje de celda
Hidrógeno/aire	Membrana de intercambio iónico	Platino	Platino-Paladio	20-40°C.	20-100 mA/cm ²	0.8V 0.5V

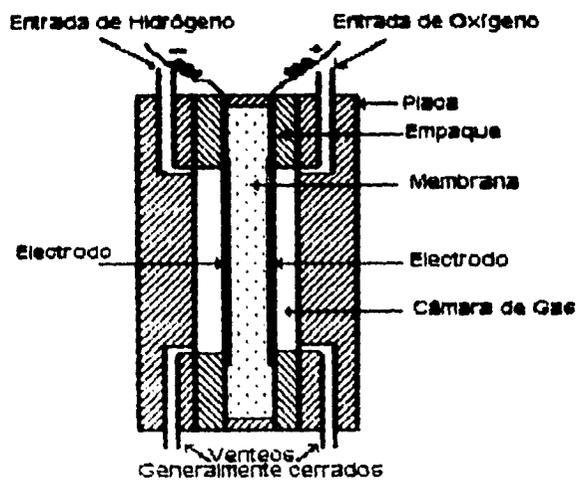


fig. 15. Celda de combustible de Sólido Polimérico.

7.7. Investigaciones recientes.

En las celdas de combustible de electrólito sólido polimérico es muy importante el manejo del agua. Por lo tanto es necesario realizar un balance entre la producción de agua y lo que se remueve, con el desequilibrio entre las velocidades de producción y evaporación puede resultar una inundación de los electrodos o una deshidratación en la membrana. Ambos pueden limitar el funcionamiento. Bernardi¹⁴¹ presenta un modelo matemático que identifica las condiciones de operación resultantes de un balance de agua, el modelo es unidimensional y está derivado de los principios básicos del transporte de gases.

Fuller y Newman¹⁶⁵ hicieron un modelo matemático de transporte de agua con un electrodo de membrana de dos dimensiones y examinaron el manejo del agua, el manejo térmico y la utilización de electrólito, ellos consideran como un parámetro crítico la rapidez de remover el calor de la celda. Nguyen y White¹⁶⁷ consideran que el manejo del agua y del calor es esencial para obtener un funcionamiento de alta densidad de energía y una alta eficiencia, además consideran que para minimizar las pérdidas óhmicas la corriente del ánodo debe ser humidificada y cuando se utiliza aire en lugar de oxígeno puro la corriente del cátodo también debe ser humidificada. Springer¹⁶⁸ presenta un modelo que considera en detalle pérdidas causadas por la cinética interfacial en interfase PT/iómero, por el transporte de gas, limitaciones de conductividad iónica en el catalizador y por las limitaciones de transporte de gas en el cátodo.

Se determinaron las características de adsorción de agua¹⁴⁷, coeficiente de difusión del agua, frenado electroosmótico y conductividad protónica para diferentes membranas, también se compara el agua removida y los parámetros de transporte. Pottarzewski¹⁵⁶ investigó la posición del Nafion en los electrodos y sus efectos en el funcionamiento de la celda.

Springer¹⁴⁵ presentó un modelo isotérmico, unidimensional, estacionario para una celda de combustible de electrólito polimérico con una membrana de Nafion, para esto empleó los coeficientes de difusión de agua, coeficientes de frenado electro osmótico, isoterma de adsorción de agua y conductividades de las membranas. Otro modelo matemático es presentado por Bernardi¹⁴⁶ el cual se aplica para los factores que limitan el funcionamiento de la celda y aclara el mecanismo de transporte de las especies en una red compleja de fases de las celdas.

Se asume un modelo unidimensional¹⁴⁸ para la difusión del gas en capas activas para obtener la contribución del sobrepotencial en el transporte de masa y se observa que las limitaciones en el transporte de masa en la capa de difusión son causadas por el agua o por películas delgadas en esta capa. Alternado el contenido del Teflón, porosidad y grosor de la capa, los sobrepotenciales pueden ser disminuidos. Para reducir la limitación del transporte de masa se incrementa la concentración del oxígeno a más del 40%.

Yamaguti¹⁴⁹ investigó las características de carga en un sistema prototipo de una celda de combustible de metanol con una membrana de intercambio aniónico, el propósito de la membrana era

prevenir la disminución de la actividad electrocatalítica de los ánodos en una solución alcalina débil incrementando los iones OH^- de un católito fuerte a través de la membrana que debe estar en fase con la operación de la celda.

Para el diseño de una celda¹⁴² se toma en cuenta el flujo de oxígeno e hidrógeno del ánodo al cátodo, los parámetros de flujo de gas para el sistema dinámico, los efectos de los gases estáticos y dinámicos.

Ticianelli¹⁴³ buscó las correlaciones entre el funcionamiento de estas celdas de combustible y la morfología de electrodos con baja carga de catalizador tomando en cuenta el grosor de las capas del catalizador, el tamaño de los cristales de platino soportado en carbón y el incremento de la catálisis del platino contenido en los electrodos. Llegó a la conclusión de que el uso de electrodos con capas delgadas de catalizador hechos de platino en carbón con mayor cantidad de platino en peso y con más platino localizado cerca de su superficie frontal tienen el efecto de disminuir los sobrepotenciales de las celdas de combustible. El electrocatalizador de platino¹⁵⁷ colocado por medio de un bombardeo iónico de capa fina en la superficie frontal de un electrodo mejora el funcionamiento de las celdas de combustible en comparación con los electrodos sin película. Paik¹⁵⁸ investigó la cinética de reducción del oxígeno y la oxidación del hidrógeno en electrodos de platino cubiertos con un polímero conductor de protones. Otro método¹⁵⁹ para colocar el catalizador en la membrana de electrolito polimérico es la aplicación directa de una película delgada de la solución del catalizador suspendido Pt/C e iónomero de Nafion solubilizado. Con este método se observa que el desempeño es superior en comparación con otras técnicas. Wilson¹⁶⁰ sugirió un mecanismo creciente de migración de las partículas cristalinas de catalizador por el tamaño de la partícula en curvas de distribución y concluyó que la pérdida en el área superficial no afecta la actividad catalítica de estos electrodos.

Tamizhmani¹⁶¹ encontró que el catalizador Pt-Cr-Cu/C es relativamente más activo que el catalizador de platino soportado en carbón hasta una operación de 300 h. También estudió el efecto de óxidos metálicos¹⁶² como catalizador de la aleación Pt-Cr-Cu, la actividad electrocatalítica mayor para este material puede ser debido a los efectos combinados de la aleación y la base del óxido metálico.

Otra investigación realizada por Tamizhmani¹⁶⁴ es un estudio de correlación entre los electrodos de disco rotatorio y electrodos y observó la actividad del electrocatalizador soportado en carbón para la reducción de oxígeno usando el electrodo rotatorio cuando se usa el material apropiado para unir y mantener el catalizador en el electrodo.

Ticianelli¹⁶⁹ reportó mejoras utilizando electrodos con solo una décima parte de platino por: i) extensión en la zona de reacción tridimensional mediante la incorporación de un conductor protónico en la estructura del electrodo; ii) optimización de la cantidad de Nafion impregnado en la estructura del electrodo; iii) presión en caliente de los electrodos impregnados en la membrana de Nafion; iv) humidificación óptima de los gases de reacción a temperaturas arriba de las de la celda; y v) operación a temperaturas y presiones elevadas.

Se hizo un arreglo con los electrodos de referencia y la membrana de ácido poliperfluorosulfónico para ver la distribución de corriente-voltaje en un ánodo y se observó que la no homogeneidad en la distribución del voltaje es atribuida a la humidificación no uniforme en el electrodo resultando una disminución en el funcionamiento de la media celda.

En la celda de electrólito sólido polimérico se realiza la síntesis de HCN¹⁴⁰ cogenerando energía eléctrica. Kiratzin estudió el sobrepotencial y las características de selectividad del producto de una celda a alta temperatura de NH₃, HCN, CO, N₂.

Con el uso de una membrana sólida polimérica de electrólito¹³⁹ se evita el uso de materiales orgánicos, la electricidad y la mezcla de oxígeno-hidrógeno altamente explosiva, con materiales menos activos como el grafito o las redes de Au son mejores electrodos en la síntesis del H₂O₂.

En un esfuerzo por disminuir los costos de las membranas se han investigado¹⁵¹ membranas copoliméricas colocadas mediante radiación, se obtuvo que la membrana hecha de politetrafluoretileno/ácido poliestirensulfónico son candidatas para ser electrólitos de celdas de combustible. Otras membranas¹⁵³ son sintetizadas como cadenas lineales poliméricas de bis sulfonamidas perfluoradas las cuales son estables en ácidos fuertes, estos polímeros requieren de agua para tener una conductividad iónica significativa. Verbrugge¹⁵² investigó el equilibrio y las características de transporte de electrólitos de ácidos perfluorosulfónicos mediante técnicas electroanalíticas y con radiaciones.

Wang¹⁵⁴ empleó la teoría de electrodos porosos macro homogéneos para desarrollar un modelo que describe la capa de catalizador del electrodo de hidrógeno formada por partículas de catalizador unidas a la membrana. Son examinados los efectos de los parámetros de la capa catalítica tales como la fracción en volumen de polímero, el grosor de la capa de catalizador, la carga de platino y la humedad del gas, así también como el veneno de CO en el comportamiento del electrodo de hidrógeno.

Taylor¹⁵⁵ evaluó una técnica de caracterización electroquímica para preparar electrodos de gas de difusión, esta técnica deposita las partículas de platino en regiones del electrodo en contacto iónico con la membrana y contacto eléctrico con el carbón soportado.

CAPITULO 8

OTROS SISTEMAS.

8.1. Combustibles solubles en el electrólito.³

En las celdas de combustible con combustibles gaseosos es necesario emplear electrodos de difusión de gas, pero en el caso de que el combustible sea líquido es más sencilla la construcción de la celda. Otra ventaja de este tipo de combustibles es su facilidad de transportarse y almacenarse, por estas razones se han investigado sistemas que empleen combustibles líquidos.

Un combustible líquido debe tener las siguientes propiedades: debe ser barato, disponible y su punto de ebullición y de congelación deben ser tales que el compuesto se mantenga en estado líquido en un intervalo amplio de temperatura. Debe ser químicamente estable y soluble, pero inerte con los ácidos o bases fuertes. Debe tener una baja viscosidad y un poder calorífico alto. Debe ionizarse rápidamente en el ánodo con un mínimo de potencial y convertirse en los productos finales de oxidación como dióxido de carbono y agua. Al mismo tiempo debe ser inerte al cátodo.

Ninguno de los combustibles reúne todas las propiedades requeridas, pero se ha observado que los alcoholes son los más adecuados, por ejemplo, metanol, formaldehído, etanol, isopropanol, y acetaldehído, de los cuales los mejores son el metanol y el formaldehído.

El metanol es la sustancia orgánica más apropiada para una celda de combustible, sus propiedades físicas se acercan a lo ideal y puede ser oxidado electroquímicamente a dióxido de carbono y agua. No se ha podido comercializar su uso debido a que no se conoce un catalizador con el cual se obtenga una densidad de corriente alta y un grado de polarización aceptable.

Una gran cantidad de compuestos inorgánicos solubles en agua puede ser oxidados electroquímicamente, pero solo algunos de ellos, como el amoníaco y la hidracina, se han considerado para emplearse en celdas de combustible. El amoníaco es un compuesto barato, además está disponible y no es peligroso, por otro lado la hidracina es más reactiva que el amoníaco, y es más costosa y más tóxica.

8.1.1. Celda de combustible de Metanol.^{2,3,179-180}

Los investigadores trabajan en una celda de combustible que electro oxide combustibles orgánicos directamente, de preferencia metanol, en lugar de procesarlo para obtener hidrógeno. El metanol es el combustible electro orgánico más activo, pero su actividad es tres ordenes de magnitud menor que el hidrógeno. Durante el envenenamiento del catalizador de platino en la oxidación del metanol se lleva a cabo la formación de intermediarios, lo cual es la principal forma de degradación. Los efectos de envenenamiento son menores con una aleación Pt-Ru o Pt-Sn como catalizador.⁴

En una celda construida con metanol y peróxido de hidrógeno disuelto en hidróxido de potasio, los electrodos consistían en hojas de níquel platinadas por un lado y plateadas por el otro. Otra celda fue construida con los compartimientos del ánodo y el cátodo separados por una membrana de diálisis, en la cual celda se empleó el metanol y clorato de potasio en solución de hidróxido de potasio como anolito y catolito. Se utilizó como ánodo una aleación de níquel aluminio, en donde el catalizador de platino era electrodepositado en un electrodo Raney Níquel, el cátodo era similar pero sin platinado. Esta celda operaba a 55°C con una densidad de corriente de 100mA/cm² y un voltaje de 0.7 V

En otra celda de metanol con electrólito alcalino, el ánodo consistía en una hoja de níquel con catalizador Pt-Pd depositado, en donde el metanol es oxidado electroquímicamente en la solución alcalina a formato, a partir del cual se da la oxidación completa a carbonato y como consecuencia se alcanza una alta eficiencia de corriente. El cátodo es de níquel poroso impregnado con plata a prueba de agua y es alado a la cara contraria del ánodo de forma que quede un espacio de gas para el suministro del oxígeno.

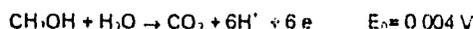
Para evitar la polarización por concentración es necesario emplear electrólitos ácidos o básicos fuertes. Se observa generalmente que en sistemas alcalinos, el metanol es oxidado anódicamente solo a formato, el cual es no sufre otra oxidación. La eficiencia de la celda disminuye debido al incremento de la polarización por concentración en la superficie del electrodo y a la disminución de la conductividad del electrólito.

Las celdas de metanol requieren de un catalizador de alta actividad en ambos electrodos con un electrólito de ácido sulfúrico y pueden operar con aire. La velocidad de reacción disminuye a temperaturas normales. El combustible puede ser alimentado en el electrólito cuando circula a través de la celda o puede ser almacenado mezclado con el electrólito.

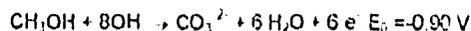
El metanol es oxidado con un catalizador de platino y en carburo de tungsteno en electrólitos ácidos, y en sistemas alcalinos, primero se forma formaldehído y luego ácido fórmico y por último a dióxido de carbono.

Las reacciones son:

En un electrólito ácido



En un electrólito básico



8.1.2. Celda de combustible de Hidracina.³

La hidracina es un combustible excelente para celdas de combustible y reacciona indirectamente después de la descomposición catalítica en hidrógeno y nitrógeno. Una solución de hidracina muy débil (1%) en contacto con un electrodo de níquel cubierto con paladio a temperatura ambiente produce hidrógeno que sirve como un combustible real.¹

La actividad electroquímica de la hidracina es más alta y en muchas formas puede ser un combustible ideal debido a que es fácil de almacenar (generalmente se almacena en forma de hidracina hidratada $N_2H_4 \cdot H_2O$, de esta manera es más fácil de manejar)⁴ y transportar como solución acuosa, tiene un punto de ebullición alto y es electroquímicamente oxidado a potenciales en la región en la cual el hidrógeno es oxidado, sin embargo, es cáustico, tóxico y costoso.

La hidracina es más fácilmente oxidada en electrólito básico que en uno ácido.

Las reacciones son:

En el electrodo de hidracina:



En el electrodo de oxígeno:



Se ha observado que la hidracina envenena al platino. también se ha encontrado que el platino utilizado como cátodo en el electrólito se desactiva en la oxidación anódica de la hidracina.

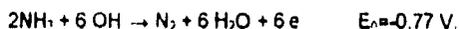
Se ha observado que se produce amoníaco por la descomposición de la hidracina en superficie de platino negro, el cual puede envenenar la superficie debido a que no está oxidado electroquímicamente en el platino.

La celda de hidracina no requiere de un catalizador costoso, se utiliza un electrólito alcalino operando a temperatura ambiental. Estas celdas pueden producir energía eléctrica a temperaturas menores de cero, además pueden operar con oxígeno o aire sin dióxido de carbono.⁵

8.1.3. Celdas de combustible de Amoníaco.⁵

El amoníaco es relativamente barato y está disponible. Las desventajas que presenta es que es gaseoso (pero puede licuarse fácilmente), es tóxico (a través de su olor se previene su presencia) y no es electroquímicamente oxidado a bajos sobrepotenciales con catalizadores conocidos.

Una celda completa de amoníaco oxígeno usa un electrólito alcalino. La eficiencia de corriente en estas celdas amoníaco-oxígeno es del 100 % para la reacción.



El amoníaco puede descomponerse catalíticamente a 400°C.⁷ Los productos de reacción son hidrógeno y nitrógeno como con la hidracina.⁸

8.2. Celdas de combustible Regenerables.^{5,107,102}

Una celda de combustible regenerable se define como una celda de combustible en la cual los reactivos son regenerados a partir de los productos y reciclados. La regeneración puede ser dentro o fuera de la celda de combustible, aunque generalmente se realiza externamente debido a que los requerimientos del regenerador y la celda de combustible son incompatibles.

Los métodos de regeneración son varios: 1) Térmico, 2) Fotoquímico, 3) Eléctrico, 4) Radioquímico y 5) Químico.

Las celdas llamadas redox son celdas químicamente regenerables. Las aplicaciones potenciales de estos dispositivos son numerosas, por ejemplo, las celdas térmicamente regenerables encuentran su aplicación donde hay una fuente abundante de calor y en la cercanía de plantas nucleares. Las celdas eléctricamente regenerables se utilizan como dispositivos de almacenamiento de energía. Los dispositivos fotoquímicamente regenerables se utilizan para aplicaciones en satélites terrestres, donde la luz solar provee la forma de energía más barata y abundante. Las celdas radioquímicamente regenerables también encuentran su aplicación en satélites y pueden ser eficientes en dispositivos nucleares utilizando algo de las radiaciones de deshecho. Las celdas químicamente regenerables son diseñadas para utilizar la energía de combustibles convencionales en particular aquellos que ofrecen poco o nada de utilidad directa en una celda de combustible.

8.2.1. Regeneración Térmica.^{3,183}

El ciclo de regeneración térmica comprende una reacción isotérmica del combustible y del oxidante a una temperatura, el producto es alimentado al regenerador a una temperatura más alta donde se descomponen en los reactivos. El sistema debe ser considerado como una máquina de calor, la cual convierte parte de la energía absorbida a una alta temperatura en trabajo útil y el calor restante a baja temperatura es desechado. Su eficiencia está regida por el ciclo de Carnot. La máxima eficiencia se obtiene cuando la reacción es reversible.

8.2.1.1. Celda regenerable de litio-hidrógeno.

La celda regenerable de litio-hidrógeno consiste en un cátodo de hidrógeno, un ánodo de litio y un electrolito de una fusión eutéctica de cloruro de litio y fluoruro de litio a 600°C. El producto químico de la reacción de la celda es hidruro de litio, el cual es bombeado al regenerador operando a 900°C donde se disocia en litio metálico e hidrógeno gaseoso. Estos son separados del electrolito fundido y recirculados a la celda. Se utilizan electrodos simples de gas con el hecho de que algunos metales a la temperatura de la celda son permeables al hidrógeno. Comúnmente se utilizan hojas delgadas de fierro o niobio.

8.2.1.2. Celdas de metales líquidos.

Esta celda es en realidad una celda de concentración donde un metal es soluble en el otro. El voltaje de la celda depende de la actividad del metal soluble en la mezcla. En estas celdas los metales líquidos son los electrodos, lo cual representa ciertas ventajas sobre otros sistemas. La corriente de intercambio puede ser muy alta permitiendo densidades de corriente altas a menores niveles de sobrepotencial de activación. La principal pérdida de voltaje es la resistencia del electrolito pero es

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

menor en comparación con los sistemas acuosos. Para la regeneración térmica los metales deben tener diferentes presiones de vapor para que el metal pueda ser evaporado del otro a una temperatura alta y reciclado. Los principales problemas de estas celdas es la naturaleza corrosiva de los metales a altas temperaturas.

8.2.2. Regeneración Fotoquímica.⁵

Los sistemas fotoregenerables utilizan materiales orgánicos e inorgánicos fotosensibles.

8.2.2.1. Celdas inorgánicas fotoelectroquímicas

Estos dispositivos dependen de la fotodisociación de los productos de la celda de combustible en reactivos los cuales pueden ser removidos y reciclados. El producto debe descomponerse en los reactivos y deben ser separados por procesos sencillos. Debe absorber la luz (preferentemente la luz solar) en un amplio intervalo del espectro con un cambio cuántico alto. La reacción debe ser reversible el producto debe ser fotodisociable, con lo cual el voltaje de la celda esta limitado, debido a que no toda la luz incidente es efectiva.

La banda espectral de energía solar fotoquímicamente útil esta en la región de 1500 a 8000 Å°. Regiones de mayor energía pueden causar una ionización y regiones menores pueden calentar el sistema. El intervalo de energía útil es de aproximadamente el 58% de la energía solar total.

8.2.2.2. Celdas orgánicas fotoelectroquímicas.

Las propuestas de emplear materiales orgánicos en dispositivos fotoelectroquímicos se hacen a partir de que algunas tintas orgánicas absorben la luz y pueden ser promovidas a un estado activo, en el cual son capaces de reaccionar con un agente reductor con el cual normalmente no reaccionan. Se utiliza una celda con dos compartimientos, uno contiene la tinta orgánica y el agente reductor y el otro una solución de un par redox. Bajo la influencia de la luz se produce la reacción cuando el circuito externo se completa la corriente fluye, los productos de reacción son transferidos a una celda oscura con otros dos compartimientos y el resultado neto es la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica.

8.2.3. Regeneración Eléctrica.⁵

Las celdas eléctricamente regenerables se han desarrollado en lo sistemas hidrógeno-oxígeno. Como estos sistemas no producen electricidad en forma neta, su principal aplicación es como sistemas de almacenamiento. El interés de estas celdas esta puesto en sistemas de satélites, donde la energía eléctrica es generada en la parte solar de la órbita y puede ser almacenada para su uso en la parte oscura.⁷

8.2.3.1. Celda de hidrógeno-oxígeno regenerable.

Hay tres tipos de celdas de hidrógeno-oxígeno regenerables. El primer tipo utiliza celdas de electrólisis y generadoras por separado. Cuando la energía solar está disponible se lleva a cabo la electrólisis, el hidrógeno y oxígeno son generados y se remueven para almacenarse hasta que se requieran por la celda de combustible. El mismo electrolito se utiliza en ambas celdas y para eliminar el problema de la separación del agua en un ambiente sin gravedad, ambos deben funcionar eficientemente en un amplio intervalo de concentraciones. Se emplea una membrana semipermeable que mezcla los gases regenerados. Es necesario un sistema presurizado para aplicaciones espaciales. En el laboratorio se observa que las principales pérdidas en la celda son por polarización por activación.

El segundo tipo utiliza una celda sencilla para llevar a cabo ambas funciones de generador y celda de combustible. La celda de combustible de sólido polimérico posee una clara ventaja sobre otros sistemas con electrolitos fluidos en sistemas sin gravedad. La celda con electrodos de platino en electrolito alcalino es eficiente con una regeneración del 50%. Las pérdidas se deben a la resistencia de la membrana.

El tercer tipo tiene una construcción sencilla sin partes móviles, los electrodos son del tipo Raney Níquel porosos platinados y el electrolito es hidróxido de potasio acuoso absorbido en asbesto. La posibilidad de almacenar hidrógeno y oxígeno en los electrodos ofrece posibles mejoras en la razón energía/peso.

8.2.3.2. Celda de hidrógeno-halógeno regenerable.^{1,2, 3,5}

Se sugiere al sistema hidrógeno halógeno como la base de los sistemas de celdas de combustible regenerables. Las ventajas de este sistema son: un alto grado de reversibilidad de los electrodos, una alta producción de energía eléctrica y la alta eficiencia de regeneración.

8.2.4. Regeneración Radioquímica.³

Las celdas radioquímicamente regenerables se han desarrollado con el incremento de las plantas nucleares. Se propuso una celda que utiliza energía de radiación para descomponer el agua en hidrógeno y peróxido de hidrógeno, el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua en un dispositivo separado. El hidrógeno separado y el oxígeno se alimentan en la celda de combustible. Con una fuente de alta energía (Cobalto-60) se radia la solución ácida. La reacción inducida por la radiación bajo condiciones anaerobias es compleja.

8.2.5. Regeneración Química.^{5, 106, 108}

La celda de combustible químicamente regenerable, también conocida como celda redox, se concibió para utilizar combustibles baratos y disponibles (pero electroquímicamente inactivos) en

celdas de combustible a bajas temperaturas. En una celda redox, las reacciones de electrodo son reacciones iónicas que pueden ser escogidas en base a sus velocidades de reacción y a un potencial redox conveniente.

El sistema debe ser 100% eficiente solo si el voltaje de la celda de combustible corresponde al cambio en energía libre del proceso químico neto. En esta celda la alta eficiencia puede lograrse cuando los potenciales estándar del par redox del ánodo y el par redox del cátodo son aproximadamente los mismos que para el hidrógeno y el oxígeno.

8.3. Celdas de combustible de Amalgama.⁵

Las celdas de combustible de amalgama-oxígeno son de la forma $\text{Na}/\text{Na}^+/\text{OH}^-/\text{O}_2$ (acuoso) el combustible de sodio es aplicado en forma de amalgama con mercurio para eliminar la reacción directa del sodio con el electrolito acuoso.

La amalgama de sodio se dirige con unos tubos capilares a la parte inferior de una placa de acero, por su propiedad de mojado, que fluye en una película continua. La parte posterior de la placa de acero es protegida por una película de plástico. El electrodo de oxígeno consiste en un bloque hueco de grafito poroso cubierto con carbón activado con plata, las superficies inactivas son cubiertas por la película de plástico. El ánodo se caracteriza por la ausencia total de polarización por activación y tienen una polarización por concentración a densidades de corriente arriba de 1000 mA/cm^2 . Las características de polarización de una celda completa puede atribuirse a la polarización del cátodo y a la resistencia del electrolito.

Las ventajas de esta celda son: 1) voltaje de celda alto, 2) operación a presión atmosférica, 3) baja temperatura de operación, 4) ausencia del peligro de explosión y 5) el combustible es almacenado a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Las desventajas son: 1) alto costo del sodio, 2) alta toxicidad del mercurio, 3) complejidad del equipo auxiliar y 4) necesidad de suministro continuo de agua.

8.4. Investigaciones recientes.

Christensen¹⁷⁰ midió la cinética electroquímica de la oxidación del metanol a dióxido de carbono en la región de sobrepotencial del platino y observó que el monóxido adsorbido por agua es el proceso limitante de la velocidad en una superficie de platino liso. Papoutsis¹⁷¹ realizó un estudio de la cinética de adsorción y electro oxidación del metanol en platino en un medio ácido. Para la conversión directa del metano se requiere un electrólito ácido, por lo que se desarrollaron electrodos de carbón con teflón de alto desempeño¹⁷² catalizados con platino metálico altamente disperso para la reducción de oxígeno en ácido sulfúrico Hamnett¹⁷ reportó la electrooxidación del metanol en electrodos porosos de carbón impregnados con catalizador del grupo de platino bimetalico Pt/M donde se utilizan metales como Au, Os, Ir, Pd y Ru, el papel del segundo metal es promover o inhibir la reacción de oxidación del metanol dando como resultado la formación de grupos de "oxígeno activo". Bittins¹⁷³ demostró que en un electrodo de platino-carbón la oxidación del metano es catalizada en presencia de oxígeno cambiando el potencial de la producción de CO₂ a 100mV más catódico. El funcionamiento del platino disperso en carbón¹⁷⁵ preparado por la técnica de reducción térmica es superior que con un material similar en el cual el platino se dispersa sobre el carbón con un procedimiento químico.

Goodenough¹⁷⁶ preparó ánodos de carbón platinados con una alta actividad para la oxidación del metanol. La actividad de estos electrodos comparados con Pt negro, pueden explicarse en términos de las propiedades superficiales de los pequeños cristales de Pt e interacciones fuertes con el metal soporte entre el sustrato de carbón y los cristales de platino. También estudió¹⁷⁷ el efecto del tamaño y la naturaleza de las partículas de platino en la oxidación del metanol en ácido sulfúrico, y encontró una marcada variación en la eficiencia de los electrodos dependiendo del método para depositar el platino.

Se preparó un electrodo basado en papel carbón para una celda de combustible de metanol ácida por un método simple de descomposición térmica¹⁷⁸. Tri D. Tran¹⁷⁹ realizó un pretratamiento de soportes de grafito en soluciones de cloruro de paladio-estaño el cual es favorable para posteriores depositaciones del catalizador ya que incrementa la dispersión del platino, el experimento fue realizado específicamente para la oxidación del metanol.

Bronoel¹⁷⁴ estudió la oxidación del metanol en electrodos unidos con PTFE con alimentación gaseosa al ánodo. Se logró la reducción catalítica del dióxido de carbono a metanol en la celda de combustible de hidrógeno. Este proceso¹⁷⁹ involucra una catálisis homogénea y heterogénea con un catalizador de un metal complejo. También se han investigado las celdas de combustible de metanol directas con electrocatalizador de perovskita en el ánodo. Se utilizan como electrocatalizadores metales soportados en carbón y carbón activado en electrólitos ácidos y básicos.¹⁹⁰

Una de las principales razones del decaimiento en el funcionamiento de celdas de combustible de ácido fosfórico es la disminución en el área superficial del catalizador de platino con el tiempo. Olender¹⁸⁸ encontró que se puede regenerar el área del platino y recuperar su funcionamiento y propuso una regeneración electroquímica donde el potencial se incrementa y disminuye repetidamente

8.4. Investigaciones recientes.

Christensen¹⁷⁰ midió la cinética electroquímica de la oxidación del metanol a dióxido de carbono en la región de sobrepotencial del platino y observó que el monóxido adsorbido por agua es el proceso limitante de la velocidad en una superficie de platino liso. Papoutsis¹⁷¹ realizó un estudio de la cinética de adsorción y electro oxidación del metanol en platino en un medio ácido. Para la conversión directa del metano se requiere un electrólito ácido, por lo que se desarrollaron electrodos de carbón con teflón de alto desempeño¹⁷² catalizados con platino metálico altamente disperso para la reducción de oxígeno en ácido sulfúrico. Hammett¹⁷³ reportó la electrooxidación del metanol en electrodos porosos de carbón impregnados con catalizador del grupo de platino bimetalico Pt/M donde se utilizan metales como Au, Os, Ir, Pd y Ru, el papel del segundo metal es promover o inhibir la reacción de oxidación del metanol dando como resultado la formación de grupos de "oxígeno activo". Bittins¹⁷⁴ demostró que en un electrodo de platino-carbón la oxidación del metano es catalizada en presencia de oxígeno cambiando el potencial de la producción de CO₂ a 100mV más catódico. El funcionamiento del platino disperso en carbón¹⁷⁵ preparado por la técnica de reducción térmica es superior que con un material similar en el cual el platino se dispersa sobre el carbón con un procedimiento químico.

Goodenough¹⁷⁶ preparó ánodos de carbón platinados con una alta actividad para la oxidación del metanol. La actividad de estos electrodos comparados con Pt negro, pueden explicarse en términos de las propiedades superficiales de los pequeños cristales de Pt e interacciones fuertes con el metal soporte entre el sustrato de carbón y los cristales de platino. También estudió¹⁷⁷ el efecto del tamaño y la naturaleza de las partículas de platino en la oxidación del metanol en ácido sulfúrico, y encontró una marcada variación en la eficiencia de los electrodos dependiendo del método para depositar el platino.

Se preparó un electrodo basado en papel carbón para una celda de combustible de metanol ácida por un método simple de descomposición térmica¹⁷⁸. Tri D. Tran¹⁷⁹ realizó un pretratamiento de soportes de grafito en soluciones de cloruro de paladio-estaño el cual es favorable para posteriores depositaciones del catalizador ya que incrementa la dispersión del platino, el experimento fue realizado específicamente para la oxidación del metanol.

Bronoel¹⁸⁰ estudió la oxidación del metanol en electrodos unidos con PTFE con alimentación gaseosa al ánodo. Se logró la reducción catalítica del dióxido de carbón a metanol en la celda de combustible de hidrógeno. Este proceso¹⁸¹ involucra una catálisis homogénea y heterogénea con un catalizador de un metal complejo. También se han investigado las celdas de combustible de metanol directas con electrocatalizador de perovskita en el ánodo. Se utilizan como electrocatalizadores metales soportados en carbón y carbón activado en electrólitos ácidos y básicos.¹⁸⁰

Una de las principales razones del decaimiento en el funcionamiento de celdas de combustible de ácido fosfórico es la disminución en el área superficial del catalizador de platino con el tiempo. Olender¹⁸¹ encontró que se puede regenerar el área del platino y recuperar su funcionamiento y propuso una regeneración electroquímica donde el potencial se incrementa y disminuye repetidamente

logrando que la superficie del platino se haga áspera por la formación repetida de óxidos de platino y su reducción a platino metálico.

Para aplicaciones espaciales es ideal una celda regenerable que se pueda usar tanto como electrolizador como celda de combustible, por lo que se requiere de substratos con una estabilidad suficiente para la formación de oxígeno hasta con un catalizador. Hamnett¹⁸² propone al Ebonex, el cual con Nafion a bajas densidades de corriente parece mejorar su funcionamiento, pero el desempeño a altas densidades de corriente se ve mejorado incorporando un mayor contenido de PTFE.

Se realizaron estudios para probar la vida de los electrodos de hidrógeno en celdas H_2/Br_2 en donde el parámetro involucrado es la hidrofobicidad del ánodo y la propiedad de transporte del electrólito en la membrana.

En las celdas hidrógeno-halógeno¹⁸⁵ se estudió la eficiencia y las características del desecho de calor por simulación y se obtuvo que los sistemas con cloro y bromo son comparables en términos de eficiencia, desecho de calor y masa y el sistema con yodo es menos eficiente.

Kummer¹⁸⁶ estudió algunos aspectos de la cinética de regeneración y su influencia en el funcionamiento de las celdas de combustible, en un sistema donde la oxidación del óxido de vanadio catalizado con varios ácidos depende fuertemente del pH de la solución.

En el estudio de celdas de combustible redox regenerables realizado por Larsson¹⁸⁷ se han probado tres diferentes tipos de membranas, se encontró que una membrana de sílica rellena de polietileno puede utilizarse.

Los resultados cinéticos de la reducción del TiO^{2+} con H_2 se utilizan para diseñar una celda de combustible redox regenerable además se presentan los resultados de otra celda de combustible químicamente regenerable con el par redox $Fe(EDTA)^{4-}/Fe(EDTA)$ como sistema del ánodo.

Numata¹⁹¹ estudió la cinética del electrodo de oxígeno en la fusión eutéctica de $NaCl + KCl$

CAPITULO 9

APLICACIONES.

9.1. Aplicaciones espaciales.

La principal ventaja de los sistemas de celdas de combustibles para aplicaciones espaciales es el alto poder, la densidad de energía con respecto al peso y volumen, la alta eficiencia, las pocas partes móviles, el mínimo de ruido y vibración y la confiabilidad. Para esta aplicación, el combustible y oxidante empleados es el hidrógeno y oxígeno criogénico respectivamente.

9.1.1. Vehículos espaciales.

Para vehículos espaciales, donde el hidrógeno y oxígeno líquido son frecuentemente transportados para otros propósitos, las celdas de hidrógeno-oxígeno pueden proveer luz, además son fuentes compactas de energía para equipos y máquinas. Otra ventaja que se observa es que las emisiones pueden complementar otros requerimientos de agua.

Los vuelos espaciales Gemini usaron celdas de combustible de electrólito sólido polimérico de 1kW. El electrólito sólido era una membrana de intercambio iónico (poliestirensulfonato). Los dos electrodos tenían electrocatalizador de platino finamente dividido y un material plástico para evitar el mojado del electrodo, se incorporan en un alambre metálico fino (platino o titanio). Estos electrodos se unen en ambos lados a un electrólito sólido polimérico. Se unen colectores de corriente metálicos a cada electrodo. El calor se remueve mediante la circulación de un refrigerante a través de los tubos en un colector de corriente bipolar a un radiador espacial. En el lado del cátodo del colector de corriente se utilizan mechas para absorber el agua y eliminarla por la acción capilar. El agua era bebida por los astronautas. (1 pinta/kW).⁴

El sistema de celda de combustible Gemini fue usado en misiones de una o dos semanas de duración. Los requerimientos en el desempeño para estos vuelos fueron satisfechos, pero había algunos problemas con su tecnología, las densidades de fuerza eléctrica no eran tan fuertes, el poliestiren sulfonato no era estable en el ambiente electroquímico de la celda y la carga de platino era muy alta. Por esto, la tecnología de las celdas de combustible alcalinas se escogió para los vuelos Apolo y los lanzamientos espaciales.

La celda de combustible alcalina fue desarrollada para los vuelos Apolo. Esta celda se basa en la celda de combustible construida por Bacon con electrodos de doble poro (níquel para el ánodo y óxido de níquel con litio para el cátodo). Los cuales estabilizan el electrólito. Estas celdas utilizan una concentración de hidróxido de potasio del 80 al 85%, que es prácticamente la sal fundida, a una

temperatura de 250°C y a presión atmosférica. La celda de combustible del Apolo de 2kW funcionaba satisfactoriamente en misiones de dos a cuatro semanas. Para los lanzamientos espacial se desarrolló una celda de combustible alcalina de 12kW con ánodos de platino-paladio y cátodos de oro/platino. El electrólito era KOH al 35% y era inmovilizado en una matriz de asbesto. Una placa en el ánodo suministra el electrólito necesario.

Se hacen investigaciones para mejorar el desempeño de las celdas de combustible alcalinas para aplicaciones espaciales, donde los electrodos son de Teflon, el ánodo de platino y catalizador de aleación oro/platino. La diferencia principal en la celda electroquímica es el uso de una matriz de electrólito muy delgada hecha de titanato de potasio.

El objetivo de la NASA para mejorar el desempeño de estas celdas es incrementar la temperatura a 120°C, para lo cual el catalizador de oro-platino debía ser modificado con la incorporación de un tercer componente en la aleación, a fin de mejorar el desempeño e incrementar la estabilidad.

Un fuerte competidor de la celda de combustible alcalina para aplicaciones espaciales es la celda de combustible de electrólito sólido polimérico. Resultados recientes indican que se obtienen altas densidades de corriente y los investigadores están utilizando electrodos con menor carga de platino. La forma en la cual se obtienen mejoras en un electrodo de difusión de gas poroso convencional con electrólitos líquidos, es por impregnación de un conductor protónico (Nafion). La impregnación del Nafion en la estructura del electrodo incrementa la zona de tres fases en el caso de un electrólito líquido.

9.2. Aplicaciones Terrestres.⁴

Los programas de la NASA en la tecnología de las celdas de combustible iniciadas en los cincuentas, estimularon programas similares para aplicaciones terrestres en Estados Unidos y varios países europeos durante esta y las siguientes décadas. Así se han hecho esfuerzos considerables para utilizar combustibles orgánicos directamente en la celda de combustible, como gas natural, hidrocarburos mayores, metanol y etanol. En los años sesentas el interés se perdió por la baja eficiencia y densidad obtenida en las celdas de combustible que usaban combustibles orgánicos directamente como reactivo anódico.

En la crisis de energía de 1973 se desarrollaron plantas eléctricas de celdas de combustible utilizando gas natural. Las plantas eléctricas de celdas de combustible se consideraban como sustitutos de turbinas de gas las cuales se estaban usando como dispositivos máximos o para servicios de electricidad. Actualmente, las turbinas de gas no solo se utilizan para cargas máximas pero son de hecho las más efectivas en plantas con capacidades de 10 MW y mayores. Para sustituir a las turbinas de gas las celdas de combustible deben ser mucho más baratas.

Además, con la crisis de energía de 1973 renació la tecnología de celdas de combustible para aplicaciones terrestres, se observó la necesidad de conservar los combustibles de petróleo y de incrementar la utilización del carbón, gas natural y fuentes de energía renovables.

Los beneficios potenciales de las plantas eléctricas de celdas de combustible son:

1) La energía química del combustible es directamente transformada en energía eléctrica. Así, la eficiencia teórica no está limitada por el ciclo de Carnot como es el caso de las plantas termoeléctricas convencionales.

2) La eficiencia de las plantas eléctricas de celdas de combustible son independientes de la potencia. Esto no sucede con las plantas que operan quemando aceite, gas o carbón, en las cuales la eficiencia es constante solo a una potencia de un megawatt.

3) Las celdas de combustible pueden construirse en una variedad de tamaños y son modulares. Esto permite colocar las plantas eléctricas en varios lugares en sistemas enrejados para reducir el costo en las líneas de transmisión y distribución que son costosas.

4) Las ventajas de las plantas eléctricas de celdas de combustible pueden extenderse debido a su capacidad de utilización del calor de deshecho (por ejemplo, para calentamiento, agua caliente y enfriamiento por absorción). La eficiencia combinada de la electricidad y la producción de calor puede ser hasta del 90%.

5) Las plantas eléctricas de celdas de combustible son factibles para instalarse en las grandes industrias que necesiten tanto electricidad como calor, por cogeneración.

En los años setentas, se iniciaron programas de plantas eléctricas de celdas de combustible para propulsión vehicular. Las ventajas de las plantas de celdas de combustible sobre las térmicas, también se observan en vehículos eléctricos donde la generación de potencia por electricidad es mejor que la generada por gas. La ventaja más importante es que la eficiencia es al menos el doble de la obtenida en máquinas de combustión y máquinas de diesel.

En los setentas se observó que es necesario procesar los combustibles a hidrógeno antes de entrar a la celda debido a que son muy altas las polarizaciones por activación para la oxidación anódica de los combustibles orgánicos, además de los problemas de envenenamiento por los intermedios. En celdas de combustible a altas temperaturas, el monóxido de carbono es un reactivo anódico eficiente. El gas natural y carbón son los combustibles primarios de mayor interés para aplicaciones terrestres de las celdas de combustible. El metano, un combustible líquido producido en masa a partir de gas natural y en el futuro posiblemente producido a partir de carbón es otro combustible atractivo, particularmente para aplicaciones de transportación. Este, es el combustible orgánico más electroactivo, pero su actividad es tres órdenes menor que para el hidrógeno. Así, actualmente hasta el metanol debe ser reformado a hidrógeno antes de entrar en el ánodo. El procesamiento de combustibles orgánicos no permiten el uso de electrolitos que rechazan el dióxido de carbono. El procesador externo de

Además, con la crisis de energía de 1973 renació la tecnología de celdas de combustible para aplicaciones terrestres, se observó la necesidad de conservar los combustibles de petróleo y de incrementar la utilización del carbón, gas natural y fuentes de energía renovables.

Los beneficios potenciales de las plantas eléctricas de celdas de combustible son:

1) La energía química del combustible es directamente transformado en energía eléctrica. Así, la eficiencia teórica no está limitada por el ciclo de Carnot como es el caso de las plantas termoelectricas convencionales.

2) La eficiencia de las plantas eléctricas de celdas de combustible son independientes de la potencia. Esto no sucede con las plantas que operan quemando aceite, gas o carbón, en las cuales la eficiencia es constante solo a una potencia de un megawatt.

3) Las celdas de combustible pueden construirse en una variedad de tamaños y son modulares. Esto permite colocar las plantas eléctricas en varios lugares en sistemas enrejados para reducir el costo en las líneas de transmisión y distribución que son costosas.

4) Las ventajas de las plantas eléctricas de celdas de combustible pueden extenderse debido a su capacidad de utilización del calor de deshecho (por ejemplo, para calentamiento, agua caliente y enfriamiento por absorción). La eficiencia combinada de la electricidad y la producción de calor puede ser hasta del 90%.

5) Las plantas eléctricas de celdas de combustible son factibles para instalarse en las grandes industrias que necesiten tanto electricidad como calor, por cogeneración.

En los años setentas, se iniciaron programas de plantas eléctricas de celdas de combustible para propulsión vehicular. Las ventajas de las plantas de celdas de combustible sobre las térmicas, también se observan en vehículos eléctricos donde la generación de potencia por electricidad es mejor que la generada por gas. La ventaja más importante es que la eficiencia es al menos el doble de la obtenida en máquinas de combustión y máquinas de diesel.

En los setentas se observó que es necesario procesar los combustibles o a hidrógeno antes de entrar a la celda debido a que son muy altas las polarizaciones por activación para la oxidación anódica de los combustibles orgánicos, además de los problemas de envenenamiento por los intermedios. En celdas de combustible a altas temperaturas, el monóxido de carbono es un reactivo anódico eficiente. El gas natural y carbón son los combustibles primarios de mayor interés para aplicaciones terrestres de las celdas de combustible. El metano, un combustible líquido producido en masa a partir de gas natural y en el futuro posiblemente producido a partir de carbón es otro combustible atractivo, particularmente para aplicaciones de transportación. Este, es el combustible orgánico más electroactivo, pero su actividad es tres ordenes menor que para el hidrógeno. Así, actualmente hasta el metanol debe ser reformado a hidrógeno antes de entrar en el ánodo. El procesamiento de combustibles orgánicos no permiten el uso de electrolitos que rechazan el dióxido de carbono. El procesador externo de

combustible es el más grande, en celdas de combustible de ácido fosfórico, carbonato fundido y óxido sólido. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que el gas natural puede ser reformado internamente por la incorporación de un catalizador reformador en el electrodo de combustible. La reformación interna se puede obtener también en celdas de combustible de óxido sólido. Mediante la reformación interna debe haber una reducción en los costos y un mejoramiento en la eficiencia total de la conversión de energía.

La aplicación de los sistemas de celdas de combustible en vehículos espaciales ha sido aprobada debido a que el factor de los costos no es importante, como en el caso de aplicaciones terrestres. Las celdas alcalinas y posiblemente las de óxido sólido continuarán siendo fuentes de fuerza eléctrica auxiliares para vehículos espaciales. Las celdas de combustible regenerables se desarrollan para vuelos espaciales largos (más de unos pocos meses) o para laboratorios espaciales.

Los factores que impiden la comercialización de las celdas de combustible para aplicaciones terrestres son:

- a) Altos costos de capital.
- b) Densidades de corriente (en términos de peso, volumen y área del electrodo) suficientes para disminuir los costos y alcanzar los requerimientos de funcionamiento para ciertas aplicaciones, como las celdas de combustible para vehículos eléctricos.
- c) Tiempo de vida, el cual no es lo suficientemente largo para aplicaciones de generación de electricidad y para tener un impacto en la amortización de los costos de capital.
- d) Pérdidas de eficiencia significativas debida a las polarizaciones por activación, transporte de masa y polarización óhmica.

El precio relativamente bajo del aceite crudo hace más difícil la entrada de las celdas de combustible a su comercialización, particularmente en países desarrollados. Las celdas de combustible pueden encontrar más aceptación en los países desarrollados, por el interés de generar electricidad con combustibles como biogás y alcoholes. Las ventajas ambientales deben acelerar la entrada de la tecnología de celdas de combustible.

Debido a que las celdas de combustible solo consumen hidrógeno y oxígeno puro es difícil encontrar aplicación en la generación de electricidad a gran escala, por ejemplo, para suministrar servicios, a menos que se encuentren nuevos métodos más baratos para producir hidrógeno puro.

Hay muchas aplicaciones para las celdas de hidrógeno-oxígeno, sin embargo, actualmente los problemas económicos hacen que varias aplicaciones no sean posibles por varias razones. Los costos de materiales de construcción y principalmente de catalizadores son muy elevados, además del costo de fabricación de las celdas.

9.2.1. Transporte.⁹

Probablemente el campo de aplicación económicamente favorable para las celdas de combustible a altas presiones es del transporte, donde son ventajas considerables las excelentes características de motores de corriente directa para tracción y la habilidad de tales celdas para operar por cortos períodos a sobrecargas, con solo una reducción temporal en la eficiencia. La curva característica de la eficiencia contra la producción de energía en una batería de celda de combustible combinada con un motor eléctrico es justamente la contraria a la de la máquina de combustión interna. La eficiencia es alta a cargas pequeñas y disminuye conforme aumenta la carga. Esto es favorable para el transporte ya que con frecuencia se necesitan períodos largos a cargas pequeñas. Es posible recargar el suministro del combustible y oxidante rellenando o intercambiando los tanques de combustible y oxígeno.

9.2.2. Tracción de Ferrocarriles.⁹

El alto costo y el control de los engranes para operar celdas de alta presión sugiere como aplicación inicial la tracción de ferrocarriles, donde se requieren grandes baterías. Los ferrocarriles con baterías son competitivos con las unidades a diesel en algunos países donde el costo del diesel es alto. En estos países, las celdas de combustible de alta presión son una buena alternativa.

9.2.3. Automóviles.

Varios fabricantes de automóviles están desarrollando celdas de combustible debido a las ventajas que proporcionan: son silenciosas, tienen emisiones limpias y la posibilidad de manejar independientemente cada llanta, además los cilindros de hidrógeno y oxígeno pueden ser recargados en pocos minutos, comparado con las horas necesarias para recargar acumuladores. Sin embargo, las dificultades de almacenar el gas o la generación de electricidad móvil en la escala apropiada para los automóviles parece ser una limitante para las celdas de combustible.⁹

Las celdas combustibles se proponen para automóviles, camiones y vehículos comerciales y ya fueron construidas y probadas varias unidades de demostración. Es común construir vehículos con sistemas híbridos de tracción con celdas combustibles y baterías. La celda combustible debe ser usada para proveer la fuerza para transportar y la batería para el punto máximo en los requerimientos de energía como el arranque o una aceleración rápida. El sistema de energía reduce la potencia en la batería debido a que no necesita ser descargada por largo tiempo. En esta aplicación el combustible

preferido puede ser 50% de metanol acuosos, el cual debe ser reformado a hidrógeno en un reactor pequeño de fase gaseosa dentro del vehículo. También debe ser considerado un tanque de hidrógeno.⁷

9.2.4. Generación de Electricidad.

Las celdas de combustible son adecuadas para generar electricidad dentro de un ambiente urbano. Las celdas de combustible de ácido fosfórico se han probado para esta aplicación en Estados Unidos y Japón. Estas celdas operan con hidrógeno producido a partir de gas natural. La instalación más grande es una planta de 4.8MW en la ciudad de Nueva York la cual ha funcionado continuamente por varios meses. La misma tecnología fue utilizada para construir una planta de 200kW que se puso en operación en septiembre de 1988. Además en Japón se tienen varias plantas de 10 y 40 kW operando por periodos de 3 a 6 años. El último fue construido en una casa de 3x1.6x2 m incluyendo un reactor catalítico para convertir el gas natural en hidrógeno y está disponible para proveer energía a un pequeño hotel o grupos de casas. Parece que estas plantas eléctricas de celdas de combustible ahora son capaces de cumplir con las especificaciones requeridas tecnológicamente pero todavía no las económicas.⁷

Los costos de inversión de una planta de celda de combustible operando con hidrógeno puro producido a partir de carbón y oxígeno separado del aire pueden ser muy altas comparados con los costos de las plantas de vapor convencionales, esto es por los costos de gasificación y planta auxiliar.

9.2.5. Recuperación de energía en la industria química.

Esta aplicación se extiende considerablemente en los combustibles usados en la industria química: por ejemplo, en el proceso de mercurio para la obtención de cloro e hidróxido de sodio. La amalgama de sodio reacciona con agua en una superficie catalítica; la reacción es altamente exotérmica pero la energía libre de reacción se obtiene solo como un calor de baja calidad. Si por el otro lado, la amalgama de sodio fuera alimentada al ánodo de la celda donde la reacción del cátodo es de óxido-reducción o formación de hidrógeno la energía libre de las reacciones, puede ser recuperada y utilizada como energía eléctrica. Se debe notar que también se produce hidróxido de sodio. Los potenciales de equilibrio de las celdas deben ser aproximadamente de 2.3 y 1.05 V respectivamente y en el último caso no se esperan más pérdidas de sobrepotencial. Se han propuesto numerosas electrosíntesis orgánicas que pueden producir energía eléctrica, por ejemplo, algunas hidrogenaciones llevadas a cabo en una celda con un cátodo catalítico y la reacción del ánodo es la oxidación del hidrógeno produciendo energía eléctrica cuando la energía libre es negativa se les nombra como "hidrogenaciones electrogenerativas".⁷

9.2.6. Almacenamiento.

Las celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno junto con un electrolizador pueden almacenar energía a gran escala, generada en períodos de descanso de las plantas nucleares.³

9.2.7. Militar.

Los convertidores de energía para aplicaciones militares tienen las siguientes características especiales: Su operación es silenciosa y la ausencia de radiaciones electromagnéticas pueden ser de un valor especial para ser usadas cerca del enemigo, mientras que su alta eficiencia y la razón energía-peso son valiosas, por ejemplo, energizando instalaciones de radar en lugares lejanos. Para su uso en submarinos, también el peso y volumen bajos, comparados con otras celdas de almacenamiento, son ventajas considerables. Otra aplicación es el uso de celdas de combustible en submarinos pequeños, las cuales ofrecen un mejor desempeño que el obtenido con baterías.³

La armada de los Estados Unidos utiliza las unidades simples de hidracina/aire para la generación de electricidad y para cargar baterías en el campo. Se pretende utilizar estas unidades como fuentes de poder con una larga duración para comunicaciones o ayuda en navegación.⁴

Con respecto a aplicaciones debajo del agua para celdas de combustible una unidad de 20kW de hidrógeno/oxígeno para la naval de Estados Unidos, provee propulsión a vehículos de búsqueda de submergencia profunda.⁸

9.3 Investigaciones recientes.

La celda de combustible es una invención del siglo 19 y el desarrollo de su tecnología del siglo 20. Srinivasan¹² nos habla sobre las diversas aplicaciones extraterrestres y terrestres y sus avances.

Una de las aplicaciones de las celdas de combustible que se ha desarrollado actualmente es el uso de estos sistemas para la síntesis de diversos compuestos. Stafford¹⁹² realizó una oxidación alílica electrogenerativa de propileno a acroleína y ácido acrílico con un ánodo de paladio en electrólito de ácido fosfórico. Otsuka y sus colaboradores han realizado varias oxidaciones, por ejemplo, llevó a cabo la oxidación parcial del n-hexano¹⁹³ e hidrocarburos aromáticos a temperatura ambiente con un cátodo de grafito con FeCl_3 que fue el más activo para la oxidación parcial del n-hexano, alfa y beta ciclodextrinas. También realizaron oxidaciones parciales de ciclohexano y benceno¹⁹⁴ a temperatura ambiente en cátodos que contienen varios cloruros metálicos. Otra investigación¹⁹⁴ se refiere a un sistema de reacción para la oxidación del benceno a fenol e hidroquinona en fase gaseosa sobre un cátodo de carbón. Además realizaron una síntesis selectiva de acetaldehído¹⁹⁵ a partir de la oxidación parcial del etileno. Posteriormente estudiaron la oxidación selectiva de tolueno¹⁹⁷ a benzaldehído en fase gaseosa, aquí añadieron cloruro de sodio como aditivo para la síntesis. Por último investigaron la oxidación parcial del benceno a fenol utilizando como cátodos materiales de carbón pretratados con ácido nítrico.

Wasmus¹³⁹ investigó la electrooxidación del metanol en ácido sulfúrico en un electrólito con plomo o acetonitrilo. También investigó la influencia del acetonitrilo en la electrooxidación de formamida y dimetilformamida en electrodos de platino. La formamida es catalizada por la presencia del acetonitrilo sin embargo, inhibe la electrooxidación de la dimetilformamida.

CONCLUSIONES

Después de realizado este trabajo monográfico de actualización podemos darnos cuenta que las celdas de combustible son convertidores de energía con una alta eficiencia los cuales presentan ventajas en la preservación del medio ambiente, son silenciosas y eliminan en lo posible el uso de combustibles fósiles.

El desarrollo de las celdas de combustible ha sido lento debido a la corrosión que presentan los materiales estructurales, la estructura del electrodo no homogénea, la degradación del electrolito y los problemas de transferencia de masa y calor. Además, para su expansión comercial es necesario mejorar las siguientes áreas: alta densidad de corriente, condiciones más suaves de operación con una excelente estabilidad, mejorar la estructura de los electrodos y el diseño de construcción de la celda, disminuir las pérdidas por activación, concentración y óhmicas y también disminuir la cantidad de catalizador, el cual es muy costoso.

Dentro de las investigaciones recientes se recopiló la información de 185 artículos en publicaciones periódicas especializadas en electroquímica entre los años de 1984 a 1994, donde podemos observar un incremento en el interés por estos sistemas en los últimos cinco años, en donde las celdas de combustible de ácido fosfórico son las más investigadas junto con las de carbonato fundido. Sin embargo, en los últimos años debido, a los crecientes conocimientos que se han generado en el campo de nuevos óxidos cerámicos y polímeros, los investigadores se han dedicado a las celdas de combustible de óxido sólido y electrolito sólido polimérico. Por otro lado se observa que las celdas de combustible de óxido sólido operan a altas temperaturas (1000°C) lo cual favorece la cinética de la reacción, reduciendo la carga de catalizador, pero presenta problemas de estabilidad en materiales de construcción que soporten estas temperaturas.

Respecto a las celdas de combustible referidas en el capítulo Otros Sistemas, estos sistemas no han encontrado un desarrollo continuo, a excepción de las celdas que utilizan metanol como combustible, las cuales son muy atractivas debido a la facilidad en el manejo y almacenamiento del combustible unido a la alta energía que producen. También es conocido que el combustible ideal para las celdas de combustible es el hidrógeno, sin embargo, es muy costoso, por lo que se requiere de un equipo adicional para reformar hidrocarburos produciendo hidrógeno, pero esto añadiría peso y tamaño a la celda.

Cada tipo de celdas de combustible presenta algunas ventajas y desventajas sobre los otros sistemas, sin embargo después de analizar las características de los diferentes tipos podemos concluir que las celdas de carbonato fundido son las mejores pues tienen la mayor eficiencia lograda (55%) con un menor costo, sin olvidar que todavía presentan serios problemas de corrosión.

En el futuro las celdas de combustible pueden ser las principales fuentes de generación de energía en países con escasas fuentes de carbón, sin embargo, los investigadores dedicados al desarrollo de celdas de combustible deben vencer los retos que se presentan para encontrar sistemas de bajo costo con una alta producción de energía, construidas con materiales más ligeros de menor costo que soporten altas temperaturas, y en el caso de las celdas de electrolito sólido polimérico es necesario reducir las pérdidas como consecuencia de la resistencia de la membrana, además del manejo del agua y del calor.

Otra aplicación, desarrollada por investigadores japoneses, además de la generación de energía es la electrosíntesis de diversos compuestos en condiciones de operación de las celdas de combustible, obteniendo así métodos de síntesis que reducen la emisión de contaminantes y simplifican los procedimientos.

Se observó que los avances significativos en el diseño y operación de celdas de combustible han sido realizados por investigadores norteamericanos y asiáticos, sin embargo, los investigadores mexicanos realizan experimentos relacionados con el desarrollo de las celdas aportando valiosos conocimientos laterales para su desarrollo, por ejemplo, electrocatálisis de oxígeno²⁰⁰ y electrooxidación de metanol.

Durante la elaboración de este trabajo monográfico nos pudimos dar cuenta de que a partir de la década de los 60, donde se establecieron las bases teóricas sobre celdas de combustible, se han publicado un gran número de manuales, libros y memorias de simposios en el extranjero, sin embargo, estas publicaciones recientes no están disponibles en las diferentes bibliotecas con las que cuenta la universidad.

El objetivo de esta investigación bibliográfica es la de divulgar los beneficios, principios, dificultades y aplicaciones que presentan las celdas de combustible para que el lector si así lo desea realice un estudio más detallado sobre estos interesantes sistemas generadores de energía.

BIBLIOGRAFIA

1. Ismail, M.I.
"Electrochemical Reactors Their Science and Technology"
Part A. Fundamentals, Electrolysers, Batteries and Fuel Cells
Elsevier Science Publishing Company
1989
2. Heltz, E., and Krysa, G.
"Principles of Electrochemical Engineering"
Weinheim New York
1986
3. Sienko, Mitchell J. and Plens, Robert A.
"Química. Principios y Aplicaciones."
McGraw Hill México
1987
4. Srinivasan, Supramaniam.
"Fuel Cells for Extraterrestrial and Terrestrial Applications"
J. Electrochem., Soc., Vol 136 pp. 41C (1989)
5. Williams, Keith R.
"An Introduction to Fuel Cells"
Elsevier Publishing Company
1986
6. Bockris, J.O.M. and Reddy, A.K.N.
"An Introduction to Electrochemical Science"
Wykeham Publications (London) Ltd.
Springer-Verlag New York Inc.
1974
7. Pletcher, Derek
"Industrial Electrochemistry"
Chapman & Hall London New York
1984
8. Palin, G.R. and C.B.S.
"Electrochemistry for Technologists"
Pergamon Press
1989
9. Mitchell, Will
"Fuel Cells"
Academic Press
1986
10. Bockris, J.O.M., Bonciocat, N., and Gutmann, F.
"Modern Electrochemistry. An Introduction to an Interdisciplinary Area"
Volume 2
Plenum Press, New York
1970

11. Kinoshita, Kim
"Electrochemical Oxygen Technology"
John Wiley & Sons, Inc.
1992
12. Murphy, O.J., Srinivasan, S. and Conway, Brian E.
"Electrochemistry in Transition. From the 20 th. to the 21 st. century"
Plenum Press, New York and London
1992
13. Prentice, Geoffrey
"Electrochemical Engineering Principles"
Prentice Hall, New Jersey
1991
14. Hari P. Dhar
"On Solid polymer fuel cells"
J. Electroanalytical Chemistry., VOL. 357, pp. 237-250
(1993)
15. - D.N. PATEL, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2750 (1984)
METHODOLOGY FOR PREDICTIVE TESTING OF FUEL CELLS
16. - J. McBREEN, W.E. O'GRADY AND R. RICHTER, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 1215 (1984)
A ROTATING DISK ELECTRODE APPARATUS FOR THE STUDY OF FUEL CELL REACTIONS
AT ELEVATED TEMPERATURES AND PRESSURE.
17. - P.W.T. LU, *J. Appl. Electrochem.*, **14** 709 (1984)
AN IN SITU METHOD FOR DETERMINATION OF INTERNAL RESISTANCES IN FUEL CELLS.
18. - M.F. WEBER, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **134** 1416 (1987)
SPUTTERED FUEL CELL ELECTRODE.
19. - A.M. KANNAN, A.D. SCHUKLA AND A. HAMNETT, *J. Appl. Electrochem.*, **18** 149 (1988)
FRACTIONAL-FACTORIAL DESIGN OF A POROUS-CARBON FUEL-CELL ELECTRODE
20. - M. SAKAGUCHI AND M. OHTA, *J. Electrochem. Soc.*, **136** 1923 (1989)
CHARACTERIZATION OF THE THREE-PHASE EQUILIBRIUM ON A POROUS ELECTRODE FOR
FUEL CELL.
21. - I.D. RAISTRICK, *Electrochim. Acta.*, **35** 1579 (1990)
IMPEDANCE STUDIES OF POROUS ELECTRODES
22. - J.R. SELMAN, AND Y.P. LIN, *Electrochim. Acta.*, **38** 2063 (1993)
APPLICATION OF ac IMPEDANCE IN FUEL CELL RESEARCH AND DEVELOPMENT.
23. - M.C. KIMBLE, AND R.E. WHITE, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 3370 (1991)
A MATHEMATICAL MODEL OF A HYDROGEN/OXYGEN ALKALINE FUEL CELL
24. - M.C. KIMBLE, AND R.E. WHITE, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 478 (1992)
PARAMETER SENSITIVITY AND OPTIMIZATION PREDICTIONS OF A HYDROGEN-OXYGEN
ALKALINE FUEL CELL MODEL

- 25.-W. JENSEIT, et al., *Electrochim. Acta.*, **38** 2115 (1993)
IMPEDANCE SPECTROSCOPY: A METHOD FOR IN SITU CHARACTERIZATION OF
EXPERIMENTAL FUEL CELLS.
- 26.-P. BJÖRNBOOM AND S.C. YANG, *Electrochim. Acta.*, **38** 2599 (1993)
MODELLING AND SIMULATION OF THE OPERATION OF A WHOLE ALKALINE FUEL CELL BY
USING CONCENTRATED ELECTROLYTE SOLUTION TRANSPORT THEORY.
- 27.-T. TOMIDA, AND I. NAKABAYASHI, *J. Electrochem. Soc.*, **136** 3296 (1989)
SPONGY RANEY NICKEL HYDROGEN ELECTRODES FOR ALKALINE FUEL CELLS
- 28.-W. JENSEIT, A. KHALIL, AND H. WNEEDT, *J. Appl. Electrochem.* **20** 893 (1990)
MATERIAL PROPERTIES AND PROCESSING IN THE PRODUCTION OF FUEL CELL
COMPONENTS: I. HYDROGEN ANODES FROM RANEY NICKEL FOR LIGHTWEIGHT ALKALINE
FUEL CELLS.
- 29.-T. TOMIDA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** 981 (1992)
RELATION BETWEEN THE CONDITIONS OF PREPARATION AND THE CHARACTERISTICS OF
SPONGY RANEY NICKEL ELECTRODES FOR USED AS ANODES FOR FUEL CELLS
- 30.-M. SATO, M. OHTA, AND M. SAKAGUCHI, *Electrochim. Acta.*, **35** 945 (1990)
EFFECT OF CO₂ ON ELECTROCHEMICAL STABILITY OF GAS DIFFUSION ELECTRODES IN
ALKALINE SOLUTION.
- 31.-M.A. AL-SALEH, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **24** 575 (1994)
EFFECT OF CARBON DIOXIDE ON THE PERFORMANCE OF Ni/PFTE Y Ag/PFTE
ELECTRODES IN AN ALKALINE FUEL CELL
- 32.-T. KENJO, *J. Electrochem. Soc.*, **132** 383 (1985)
CHROMIUM-DOPED RANEY NICKEL CATALYST FOR HYDROGEN ELECTRODES IN ALKALINE
FUEL CELLS.
- 33.-H. TANAKA, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 2798 (1990)
A THREE PHASE FLUIDIZED BED FUEL CELL
- 34.-J.M. RATCLIFF, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **132** 577 (1985)
OPERATIONAL STUDY OF A PHOSPHORIC ACID FUEL CELL WITH HYDROGEN AND
METHANOL/STEAM
- 35.-K. MITSUDA, AND T. MURAHASHI, *J. Appl. Electrochem.*, **21** 395 (1991)
CHARACTERIZATION OF GAS FLOW CONFIGURATIONS FOR PHOSPHORIC ACID FUEL
CELLS.
- 36.-N. GIORDANO, et al., *Electrochim. Acta.*, **35** 1411 (1990)
AN INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ELECTRODE PREPARATION PARAMETERS ON
THE PERFORMANCE OF PHOSPHORIC ACID FUEL CELL CATHODES
- 37.-H.P.DHAR, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 1574 (1986)
PERFORMANCE STUDY FOR A FUEL CELL Pt ON C ANODE IN PRESENCE OF CO AND CO,
AND CALCULATION OF ADSORPTION PARAMETERS OF CO POISONING
- 38.-K. MITSUDA, AND T. MURAHASHI, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 3079 (1990)
POLARIZATION STUDY OF A FUEL CELL WITH FOUR REFERENCE ELECTRODES

- 39.-S YANG, AND P. BJÖRNBOM, *Electrochim. Acta.*, **37** 1831(1992)
MODELLING AND SIMULATION OF THE OPERATION OF AN PAFC CATHODE BY USING
CONCENTRATED ELECTROLYTE SOLUTION TRANSPORT THEORY
- 40.-M. RAZAQ, *J. Electrochem. Soc.*, **136** 385 (1989)
PERFLUOROSULFONIMIDE AS AN ADDITIVE IN PHOSPHORIC ACID FUEL CELL
- 41.-M.W. ALTRUPICH, *J. Electrochem. Soc.*, **132** 119 (1985)
CHARACTERIZATION OF CLOROCLOSOBORANE ACIDS AS ELECTROLYTES FOR ACID FUEL
CELLS
- 42.-P. ZELENAY, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 2262 (1986)
A COMPARISON OF THE PROPERTIES OF CF_3SO_3H AND H_3PO_4 IN RELATION TO FUEL
CELLS
- 43.-H. SAFFARIAN, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1345 (1990)
ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF BIS (TRIFLUOROMETHYLSULFONIL) METHANE AS A
FUEL CELL ELECTROLYTE.
- 44.-H. SAFFARIAN, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2391 (1992)
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF PERFLUOROALKANE DISULFONIC ($HSO_3(CF_2)NSO_3H$)
ACID RELEVANT TO FUEL CELL TECHNOLOGY
- 45.-X. GANG, *J. Electrochem. Soc.*, **140** 806 (1993)
ELECTROLYTE ADDITIVES FOR PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS
- 46.-N. SUGISHIMA, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 3325 (1994)
PHOSPHOROUS ACID IMPURITIES IN PHOSPHORIC ACID FUEL CELL ELECTROLYTES. I.
VOLTAMMETRIC STUDY OF IMPURITY FORMATION
- 47.-N. SUGISHIMA, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 3332 (1994)
PHOSPHOROUS ACID IMPURITIES IN PHOSPHORIC ACID FUEL CELL ELECTROLYTES. II.
EFFECTS ON THE OXYGEN REDUCTION REACTION AT PLATINUM ELECTRODES
- 48.-L. DOUBOBA, et al., *Electrochim. Acta.*, **34** 337 (1989)
POLYANILINE AS A CATHODE FOR OXYGEN REDUCTION-KINETICS OF THE REACTION
WITH H_2O_2 , AND USE OF THE POLYMER IN A MODEL H_2O_2 FUEL CELL.
- 49.-A.S. ARICÓ, *Electrochim. Acta.*, **37** 523 (1992)
ac IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF POROUS GAS DIFFUSION ELECTRODE IN SULPHURIC
ACID 0.5 M H_2SO_4 aq.
- 50.-V. ALDERUCCI, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **20** 811 (1990)
CHARACTERIZATION OF THE MORPHOLOGICAL MODIFICATION INDUCED BY LONG TERM
OPERATIONS ON PHOSPHORIC ACID FUEL CELL (PAFC) ELECTRODES.
- 51.-N. GIORDANO, et al., *Electrochim. Acta.*, **36** 1931 (1991)
RELATIONSHIP BETWEEN PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND ELECTROOXIDATION
BEHAVIOUR OF CARBON MATERIALS.

- 52.-M.B. CUTLIP, S.C. YANG, AND P. STONEHART, *Electrochim. Acta.*, **36** 547 (1991)
SIMULATION AND OPTIMIZATION OF POROUS GAS-DIFFUSION ELECTRODES USED IN HYDROGEN OXYGEN PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS. II. DEVELOPMENT OF A DETAILED ANODE MODEL.
- 53.-S.C. YANG, M.B. CUTLIP, AND P. STONEHART, *Electrochim. Acta.*, **35** 869 (1990)
SIMULATION AND OPTIMIZATION OF POROUS GAS DIFFUSION ELECTRODES USED IN HYDROGEN/OXYGEN PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS I.APPLICATION OF CATHODE MODEL SIMULATION AND OPTIMIZATION TO PAFC CATHODE DEVELOPMENT.
- 54.-D.T. CHIN, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 2447 (1986)
HYDROGEN SULFIDE POISONING OF PLATINUM ANODE IN PHOSPHORIC ACID FUEL CELL ELECTROLYTE.
- 55.-H. P. DHAR, *J. Electrochem. Soc.*, **134** 3021 (1987)
NATURE OF CO ADSORPTION DURING H₂ OXIDATION IN RELATION TO MODELING FOR CO POISONING OF A FUEL CELL ANODE
- 56.-V. ALDERUCCI, *J. Appl. Electrochem.*, **20** 235 (1990)
MORPHOLOGICAL CHANGES IN THE ELECTRODES OF PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS OPERATING UNDER OPEN CIRCUIT VOLTAGE CONDITIONS.
- 57.-J. ARAGANE, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 1804 (1994)
EVALUATION OF AN EFFECTIVE PLATINUM METAL SURFACE AREA IN A PHOSPHORIC ACID FUEL CELL
- 58.-L. QINGFENG, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 3114 (1994)
LIMITING CURRENT OF OXYGEN REDUCTION ON GAS DIFFUSION ELECTRODES FOR PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS
- 59.-J. McBREEN et al., *J. Appl. Electrochem.*, **11** 787 (1981)
CARBON SUPPORTS FOR PHOSPHORIC ACID FUEL CELL. ELECTROCATALYSTS: ALTERNATIVE MATERIALS AND METHODS OF EVALUATION.
- 60.-P. STONEHART, *J. Appl. Electrochem.*, **22** 995 (1992)
DEVELOPMENT OF ALLOY ELECTROCATALYSTS FOR PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS (PAFC)
- 61.-N. GIORDANO, et al., *Electrochim. Acta.*, **36** 1979 (1991)
ANALYSIS OF PLATINUM PARTICLE SIZE AND OXYGEN REDUCTION IN PHOSPHORIC ACID
- 62.-E. PASSALACQUA, *Electrochim. Acta.*, **37** 2725 (1992)
THE INFLUENCE OF PI ON THE ELECTROOXIDATION BEHAVIOUR OF CARBON IN PHOSPHORIC ACID.
- 63.-J. ARAGANE, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 844 (1988)
CHANGE OF PI DISTRIBUTION IN THE ACTIVE COMPONENTS OF PHOSPHORIC ACID FUEL CELL.
- 64.-A. HONJI, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 2084 (1990)
A PREPARATION WITH SORBITAN MONOLAURATE PLATINUM DISPERSED ON CARBON CATALYST FOR A FUEL CELL.

- 65.-M. WATANABE, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 2659 (1994)
ACTIVITY AND STABILITY OF ORDERED AND DISORDERED Co-Pt ALLOYS FOR PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS
- 66.-A. HONJI, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 917 (1988)
PLATINUM SUPPORTED ON SILICON CARBIDE AS FUEL CELL ELECTROCATALYST
- 67.- J. *Electrochem. Soc.*, **131** 2610 (1984)
IMPROVED H₂PO₄ CORROSION RESISTANCE OF PHENOLIC COMPOSITES SUITABLE FOR 190°C HYDROGEN AIR FUEL CELLS.
- 68.-A. PEBLER, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 9 (1986)
TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC EXAMINATION OF PHOSPHORIC ACID FUEL CELL COMPONENTS
- 69.-R. HOLZE, *Electrochim. Acta.*, **36** 999 (1991)
SURFACE RAMAN SPECTROELECTROCHEMICAL STUDIES OF OXYGEN REDUCTION CATALYSTS: Co-TETRAMETHOXYPHENYLPORPHYRIN
- 70.- C.E. BAUMGARTNER, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2607 (1984)
ELECTRONIC CONDUCTIVITY DECREASE IN POROUS NiO CATHODES DURING OPERATION IN MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
- 71.-C.D. LACOVANGELO, AND E.C. JERABEK, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 260 (1986)
ELECTROLYTE LOSS AND PERFORMANCE DECAY OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
- 72.-C.D. LACOVANGELO, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 1595 (1986)
BUBBLE PRESSURE BARRIERS FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS MATERIALS, PROPERTIES AND IN CELL TESTING
- 73.-V.P. BYCHIN, AND E.O. CHUPAKHIN, *Electrochim. Acta.*, **37** 1935 (1992)
INVESTIGATION OF OXYGEN REDUCTION IN THE Li₂CO₃-K₂CO₃ EUTECTIC MELT BY THE METHOD OF REVERSIBLE POTENTIAL-STEP CHRONOAMPEROMETRY
- 74.-K. YAMADA, et al., *Electrochim. Acta.*, **38** 2405 (1993)
KINETIC STUDY OF OXYGEN REDUCTION IN MOLTEN Li₂CO₃-K₂CO₃ UNDER PRESSURIZED CONDITIONS.
- 75.-H.R. KUNZ, AND L.A. MURPHY, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 1124 (1988)
THE EFFECT OF OXIDANT COMPOSITION ON THE PERFORMANCE OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS.
- 76.-T. MORI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136** 2230 (1989)
STEAM REFORMING REACTION OF METHANE IN INTERNALLY-REFORMED MOLTEN CARBONATE FUEL CELL.
- 77.-C.E. BAUMGARTNER, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **132** 57 (1985)
MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTROLYTE STRUCTURE FABRICATION USING ELECTROPHORETIC DEPOSITION
- 78.-W.D. PASCO, AND R.H. ARENDT, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 2498 (1986)
SOME ALTERNATE FABRICATION PROCESSES FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTROLYTE STRUCTURES

- 79.-H.R. KUNZ, *J. Electrochem. Soc.*, **134** 105 (1987)
TRANSPORT OF ELECTROLYTE IN MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
TRANSPORTE DEL ELECTROLITO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE CARBONATO FUNDIDO.
- 80.- C.D. LACOVANGELO, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 221 (1988)
HOT-ROLL-MILLED ELECTROLYTE STRUCTURES FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
- 81.-J. NIKURA, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **20** 606 (1990)
FABRICATION AND PROPERTIES OF COMBINED ELECTRODE/ELECTROLYTE TAPE FOR
MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS.
- 82.-J. JEWULSKI, AND S. SUSKI, *J. Appl. Electrochem.*, **14** 135 (1984)
MODEL OF THE ISOTROPIC ANODE IN THE MOLTEN CARBONATE FUEL CELL.
- 83.- C.D. LACOVANGELO, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 2410 (1986)
STABILITY OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL NICKEL ANODES
- 84.-D. WAVER, AND J. WINNICK, *J. Electrochem. Soc.*, **136** 1679 (1989)
SULFATION OF THE MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ANODE
- 85.-L. SUSKI, *J. Appl. Electrochem.*, **20** 625 (1990)
THE ADDITION OF ALUMINIUM OXIDE TO THE NICKEL ANODES OF A MOLTEN CARBONATE
FUEL CELL.
- 86.-G. XIE, K. EMA, AND Y. ITO, *J. Appl. Electrochem.*, **24** 368 (1994)
SURFACE MODIFICATION OF AN MCFC ANODE BY ELECTRODEPOSITION OF YTRIUM
- 87.- C.E. BAUMGARTNER, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2217 (1984)
CATHODE MATERIALS STUDY IN MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
- 88.-H.R. KUNZ, L.J. BREGOLIN, AND S.T. SZYMANSKI, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2815 (1984)
A HOMOGENEOUS AGGLOMERATE MODEL FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL
CATHODES.
- 89.-C.E. BAUMGARTNER, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 1850 (1984)
SOLUBILITY IN MOLTEN LiK CARBONATE UNDER MOLTEN CARBONATE FUEL CELL
CATHODE ENVIRONMENTS.
- 90.-J. JEWULSKI, *J. Appl. Electrochem.*, **16** 643 (1986)
PROCESS MODELLING IN THE POROUS MOLTEN CARBONATE FUEL CELL (MCFC)
CATHODE
- 91.-M. FRANKE, AND J. WINNICK, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 1595 (1988)
HIGH PERFORMANCE PEROVSKITE CATHODE FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL
- 92.-M. FRANKE, AND J. WINNICK, *J. Appl. Electrochem.*, **19** 1 (1989)
A HIGH PERFORMANCE MOLTEN CARBONATE FUEL CELL CATHODE.
- 93.-K.A. STRIEBEL, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 3360 (1990)
FUEL CELL CATHODE STUDIES IN AQUEOUS K_2CO_3 AND KOH

- 94.-L. PLOMP, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 629 (1991)
 POLARIZATION CHARACTERISTICS OF NOVEL MOLTEN CARBONATE FUEL CELL CATHODES
- 95.-H.R. KUNZ, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 1549 (1992)
 THE EFFECTS OF NICKEL OXIDE CATHODE DISSOLUTION ON MOLTEN CARBONATE FUEL CELL LIFE
- 96.-E. FONTES, C. LAGERGREEN, AND D. SIMONSON, *Electrochim. Acta.* **38** 2669 (1993)
 MATHEMATICAL MODELLING OF THE MCFC CATHODE.
- 97.-R.C. MAKKUS, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 3429 (1994)
 A COMPARATIVE STUDY OF NiO(Li), LiFeO₂, AND LiCoO₂; POROUS CATHODES FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS
- 98.-C. LAGERGREN, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 2950 (1994)
 SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF LiCoO₂ CATHODES FOR MOLTEN CARBONATE FUEL CELL
- 99.-C.Y. YUH, AND J.R. SELMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2062 (1984)
 POLARIZATION OF THE MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ANODE AND CATHODE
- 100.-P.A. LESSING, G.R. MILLER, AND H. YAMADA, *J. Electrochem. Soc.*, **133** 1537 (1986)
 CONDUCTING CERAMIC OXIDES FOR USE AS MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTRODES
- 101.-J. M. FISHER, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1493 (1990)
 WETTING PROPERTIES OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTRODE MATERIALS
- 102.-C.Y. YUH, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 3642 (1991)
 THE POLARIZATION OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTRODES I ANALYSIS OF STEADY STATE POLARIZATION DATA
- 103.-C.Y. YUH, *Electrochem. Soc.*, **138** 3649 (1991)
 THE POLARIZATION OF MOLTEN CARBONATE FUEL CELL ELECTRODES II. CHARACTERIZATION BY AC IMPEDANCE AND RESPONSE TO CURRENT INTERRUPTION
- 104.-G.L. LEE, AND J.R. SELMAN, *Electrochim. Acta.*, **38** 2281 (1993)
 ac SUPERIMPOSED ON dc CHARACTERISTICS OF FUEL CELL ELECTRODE REACTIONS PART I. PARTIALLY SUBMERGED SMOOTH ELECTRODE.
- 105.-S. FRENI, N. GIORDANO, AND S. CAVALLARO, *J. Appl. Electrochem.* **20** 804 (1990)
 STRUCTURAL MODIFICATIONS OF A SPENT MOLTEN CARBONATE FUEL CELL.
- 106.-H. SASAKI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** L12 (1992)
 HIGH POWER DENSITY-SOLID OXIDE ELECTROLYTE FUEL CELL
- 107.-S. AHMED, C. MCPHEETERS, AND R. KUMAR, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2712 (1991)
 THERMAL-HYDRAULIC MODEL OF A MONOLITHIC SOLID OXIDE FUEL CELL
- 108.-M.J.L. OSTERGARD, AND M. MOGENSEN, *Electrochim. Acta.*, **38** 2015 (1993)
 ac IMPEDANCE STUDY OF THE OXYGEN REDUCTION MECHANISM ON La_{1-x}Sr_xMnO₃ IN SOLID OXIDE FUEL CELLS.

- 109.-S. KJELSTRUP, AND S. MOLLER-HOLST. *Electrochim Acta.*, **38** 447 (1993)
EXERGY EFFICIENCY AND LOCAL HEAT PRODUCTION IN SOLID OXIDE FUEL CELLS.
- 110.-H. IWAHARA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140** 1687 (1993)
PERFORMANCE OF SOLID OXIDE FUEL CELL USING PROTON AND OXIDE IONIC MIXED CONDUCTORS BASED ON $\text{BaCe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{3-y}$
- 111.-M. WATANABE, et al., *Electrochim. Acta.*, **141** 342 (1994)
HIGH PERFORMANCE OF PLATINUM TERNARY ALLOY OXIDE IN SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 112.-N.U. PUJAR, K.W. SEMKOW, AND A.F. SAMMELLS. *J. Electrochem. Soc.*, **134** 2639 (1987)
A DIRECT H_2 /AIR SOLID OXIDE FUEL CELL
- 113.-H. ALQAHTANY, D. ENG, AND M. STOUKIDES. *Energy & Fuels* **7** 495 (1993)
METHANE STEAM REFORMING OVER Fe ELECTRODES IN A SOLID ELECTROLYTE CELL.
- 114.-ANIL V. VIRKAR, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1481 (1991)
THEORETICAL ANALYSIS OF SOLID OXIDE FUEL CELLS WITH TWO LAYER, COMPOSITE ELECTROLYTES' ELECTROLYTE STABILITY
- 115.-R.L. COOK, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** L19 (1992)
INVESTIGATIONS ON $\text{BaTh}_3\text{Gd}_3\text{O}_7$ AS AN INTERMEDIATE TEMPERATURE FUEL CELL SOLID ELECTROLYTE
- 116.-T.J. KIRK, AND J. WINNICK. *J. Electrochem. Soc.*, **140** 3494 (1993)
A HYDROGEN SULFIDE SOLID OXIDE FUEL CELL USING CERIA BASED ELECTROLYTES
- 117.-H. YAHIRO, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **135** 2077 (1988)
HIGH TEMPERATURE FUEL CELL WITH CERIA-YTRIA SOLID ELECTROLYTE
- 118.-H. IWAHARA, H. UCHIDA, AND K. MORIMOTO. *J. Electrochem. Soc.*, **137** 462 (1990)
HIGH TEMPERATURE SOLID ELECTROLYTE FUEL CELLS USING PEROVSKITE-TYPE OXIDE BASED ON BaCeO_3
- 119.-I. TAKEHARA, K. KANAMURA, AND S. YOSHIOKA, *J. Electrochem. Soc.*, **136** 2506 (1989)
THERMAL ENERGY GENERATED BY ENTROPY CHANGE IN SOLID OXIDE FUEL CELL
- 120.-T. KAWADA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **137** 3042 (1990)
CHARACTERISTICS OF SLURRY COATED NICKEL ZIRCONIA CERMET ANODES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 121.-L.G.J. DE HAART, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1970 (1991)
ION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN POROUS CERAMIC ELECTRODE LAYERS FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATION
- 122.-K. KANAMURA, S. YOSHIOKA, AND Z.I. TAKEHARA. *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2165 (1991)
DEPENDENCE OF ENTROPY CHANGE OF SINGLE ELECTRODES ON PARTIAL PRESSURE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 123.-J. MIZUSAKI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1867 (1991)
REACTION KINETICS AND MICROSTRUCTURE OF THE SOLID OXIDE FUEL CELLS AIR ELECTRODE $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$

- 124.-T. SETOGUCHI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2875 (1992)
EFFECTS OF ANODE MATERIAL AND FUEL ON ANODIC REACTION OF SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 125.-M. NAGATA, AND H. IWAHARA, *J. Appl. Electrochem.*, **23** 275 (1993)
THE MEASUREMENT OF WATER VAPOUR PRESSURE IN AN SOFC ANODE DURING DISCHARGE
- 126.-T. KENJO, AND H. TAKIYAMA, *Electrochim. Acta.*, **39** 2685 (1994)
OXYGEN PERMEATION IN Ag/YSZ AIR CATHODES.
- 127.-M. SUZUKI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **141** 1928 (1994)
HIGH PERFORMANCE SOLID OXIDE FUEL CELL CATHODE FABRICATED BY ELECTROCHEMICAL VAPOR DEPOSITION
- 128.-L.S. WANG, AND S.A. BARNETT, *J. Electrochem. Soc.*, **139** L89 (1992)
LOWERING THE AIR ELECTRODE INTERFACIAL RESISTANCE IN MEDIUM TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 129.-M. MOGENSEN, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 2122 (1994)
PHYSICAL PROPERTIES OF MIXED CONDUCTOR SOLID OXIDE FUEL CELL ANODES OF DOPED CeO_2
- 130.-M.M. MURPHY, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **141** L94 (1994)
ELECTROLESS DEPOSITION OF ELECTRODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 131.-N.U. PUJARE, AND A.F. SAMMELLS, *J. Electrochem. Soc.*, **135** 2544 (1988)
METHANE ACTIVATION TO C; HYDROCARBON SPECIES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 132.-T.M. GÜR, AND R.A. HUGGINS, *J. Electrochem. Soc.*, **139** L95 (1992)
DIRECT ELECTROCHEMICAL CONVERSION OF CARBON TO ELECTRICAL ENERGY IN A HIGH TEMPERATURE FUEL CELL
- 133.-T. ISHII, AND Y. TAJIMA, *J. Electrochem. Soc.*, **141** 3450 (1994)
LOW TEMPERATURE OPERATION OF SOLID OXIDE FUEL CELL WITH $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ SYSTEM ELECTROLYTE.
- 134.-A. HIRANO, M. SUZUKI, AND M. IPPOMATSU, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2744 (1992)
EVALUATION OF A NEW SOLID OXIDE FUEL CELL SYSTEM BY NONISOTHERMAL MODELING
- 135.-P.G. RUSSELL, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **11** 197 (1981)
EVALUATION OF TiO_2 -GLASS COMPOSITES AS INTERCONNECTOR MATERIAL FOR SOLID OXIDE ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 136.-J.P. GAMBINO, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136** 2064 (1989)
PROPERTIES OF PARTIALLY STABILIZED ZIRCONIA FUEL CELL
- 137.-J. VAN HERLE, AND K. RAVINDRANATHAN THAMPI, *J. Appl. Electrochem.*, **24** 970 (1994)
LABORATORY TECHNIQUES FOR EVALUATING SOLID OXIDE FUEL CELLS
- 138.-R.C. BHARDWAJ, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **137** 2070 (1990)
PROTON ACTIVITIES IN CONCENTRATED PHOSPHORIC AND TRIFLUOROMETHANE SULFONIC ACID AT ELEVATED TEMPERATURE IN RELATION TO ACID FUEL CELLS.

- 139.-K. OTSUKA, *Electrochim. Acta.*, **35** 319 (1990)
ONE STEP SYNTHESIS OF H_2O_2 THROUGH FUEL CELL REACTION
- 140.-N. KIRATZIS, AND M. STOUKIDES. *J. Electrochem. Soc.*, **134** 1925 (1987)
THE SYNTHESIS OF HYDROGEN CYANIDE IN A SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL
- 141.-D.M. BERNARDI, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 3344 (1990)
WATER BALANCE CALCULATIONS FOR SOLID-POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 142.-J.D. CANADAY, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **17** 545 (1987)
GAS PHASE RELATIONS FOR PROTONIC SOLID-ELECTROLYTE FUEL CELLS
RELACIONES EN FASE GASEOSA PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO SOLIDO
PROTONICO.
- 143.-E.A. TICIANELLI, J.G. BERRY, AND S. SRINIVASAN, *J. Appl. Electrochem.*, **21** 597 (1991)
DEPENDENCE OF PERFORMANCE OF SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS WITH
LOW PLATINUM LOADING ON MORPHOLOGIC CHARACTERISTICS OF THE ELECTRODES.
- 144.-P.C. RIEKE, AND N. VANDERBORGH. *J. Electrochem. Soc.*, **134** 1099 (1987)
THIN FILM ELECTRODE ARRAYS FOR MAPPING THE CURRENT-VOLTAGE DISTRIBUTIONS
IN PROTON-EXCHANGE-MEMBRANE FUEL CELLS
- 145.-T.E. SPRINGER, T.A. ZAWODZINSKI, AND S. GOTTESFELD. *J. Electrochem. Soc.*, **138** 2334
(1991)
POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL MODEL
- 146.-D.M. BERNARDI, AND M.W. VERBRUGGE, *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2477 (1992)
A MATHEMATICAL MODEL OF THE SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL
- 147.-T.A. ZAWODZINSKI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140** 1981 (1993)
COMPARATIVE STUDY OF WATER UPTAKE BY AND TRANSPORT THROUGH IONOMERIC
FUEL CELL MEMBRANES
- 148.-Y. WOO, et al., *Electrochim Acta.* **141** 2089 (1994)
MASS TRANSPORT PHENOMENA IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS USING
 O_2/He , O_2/Ar AND O_2/N_2 MIXTURES II.THEORETICAL ANALYSIS
- 149.-K. YAMAGUTI, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **19** 336 (1989)
DUAL SOLUTION-TYPE HCHO FUEL CELL SYSTEMS USING AN ANION EXCHANGE RESIN
MEMBRANE WITH ELECTROLESS-PLATED Cu OR Pd ANODE.
- 150.-H. IWAHARA, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **19** 448 (1989)
HIGH TEMPERATURE C_1 -GAS FUEL CELLS USING PROTON-CONDUCTING SOLID
ELECTROLYTES.
- 151.-A.G. GUZMAN-GARCÍA, *J. Appl. Electrochem.*, **22** 204 (1992)
ANALYSIS OF RADIATION-GRAFTED MEMBRANES FOR FUEL CELL ELECTROLYTES.
- 152.-M.W. VERBRUGGE, AND R.F. HILL, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 3770 (1990)
ANALYSIS OF PROMISING PERFLUOROSULFONIC ACID MEMBRANES FOR FUEL CELL
ELECTROLYTES

- 153.-A.J. APPLEBY, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140** 109 (1993)
POLYMERIC PERFLUORO BIS SULFONIMIDES AS POSSIBLE FUEL CELL ELECTROLYTES
- 154.-J.T. WANG, AND R. SAVINELL, *Electrochim. Acta.*, **37** 2737 (1992)
SIMULATION STUDIES ON THE FUEL CELL ELECTRODE OF A H₂-O₂ POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL.
- 155.- E.J. TAYLOR, E.B. ANDERSON, AND W.R.K. VILAMBI, *J. Electrochem. Soc.*, **139** L45 (1992)
PREPARATION OF HIGH PLATINUM UTILIZATION GAS DIFFUSION ELECTRODES FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS
- 156.-Z. POLTARZEWSKI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** 761 (1992)
NAFION DISTRIBUTION IN GAS DIFFUSION ELECTRODES FOR SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL APPLICATIONS
- 157.-S. MUKERJEE, S. SRINIVASAN, AND A.J. APPLEBY, *Electrochim. Acta.*, **38** 1661 (1993)
EFFECT OF A SPUTTERED FILM OF PLATINUM ON LOW PLATINUM LOADING ELECTRODES ON ELECTRODE KINETICS OF OXYGEN REDUCTION IN PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS.
- 158.-W.K.PAIK, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136** 644 (1989)
KINETICS OF FUEL CELL REACTIONS AT THE PLATINUM/SOLID POLYMER ELECTROLYTE INTERFACE.
- 159.-M.S. WILSON, AND S. GOTTESFELD, *J. Electrochem. Soc.*, **139** L28 (1992)
HIGH PERFORMANCE CATALYZED MEMBRANES OF ULTRA LOW PLATINUM LOADINGS FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 160.-M.S WILSON, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140** 2872 (1993)
SURFACE AREA LOSS OF SUPPORTED PLATINUM IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 161.-G. TAMIZHMANI, AND G.A. CAPUANO, *Electrochim. Acta.*, **141** L132 (1994)
LIFE TESTS OF CARBON SUPPORTED Pt-Cr-Cu ELECTROCATALYST IN SOLID POLYMER FUEL CELLS.
- 162.-M. WATANABE, et al., *Electrochim. Acta.*, **141** 342 (1994)
HIGH PERFORMANCE OF PLATINUM TERNARY ALLOY OXIDE IN SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 163.-G. TAMIZHMANI, AND G.A. CAPUANO, *Electrochim. Acta.*, **141** 968 (1994)
IMPROVED ELECTROCATALYTIC OXYGEN REDUCTION PERFORMANCE OF PLATINUM TERNARY ALLOY-OXIDE IN SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 164.-G. TAMIZHMANI, et al., *Electrochim. Acta.*, **141** 41 (1994)
ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NAFION IMPREGNATED. A CORRELATIVE STUDY BETWEEN ROTATING DISK AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL ELECTRODES
- 165.-T. FULLER, AND J. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **140** 1218 (1993)
WATER AND THERMAL MANAGEMENT IN SOLID POLYMER FUEL CELLS
- 166.-T.V. NGUYEN, AND R.E. WHITE, *J. Electrochem. Soc.*, **140** 2178 (1993)
A WATER AND HEAT MANAGEMENT MODEL FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

- 167.-H. P. DHAR, *J. Appl. Electrochem.*, **23** 32 (1993)
A UNITIZED APPROACH TO REGENERATIVE SOLID POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS.
- 168.-T.E. SPRINGER, M.S. WILSON, AND S. GOTTESFELD, *J. Electrochem. Soc.*, **140** 3513 (1993)
MODELLING AND EXPERIMENTAL DIAGNOSTICS IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS
- 169.-E.A. TICIANELLI, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **135** 2209 (1988)
METHODS TO ADVANCE TECHNOLOGY OF PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS
- 170.-P.A. CHRISTENSEN, A. HAMNETT, AND G.L. TROUGHTON, *J. Electroanal. Chem.*, **362** 207 (1993)
THE ROLE OF MORPHOLOGY IN THE METHANOL ELECTRO-OXIDATION REACTION
- 171.-A PAPOUTSIS, J.M. LEGER, AND C. LAMY, *J. Electroanal. Chem.*, **359** 141 (1993)
STUDY OF THE KINETICS OF ADSORPTION AND ELECTRO-OXIDATION OF MeOH ON Pt IN AN ACID MEDIUM BY PROGRAMMED POTENTIAL VOLTAMETRY.
- 172.-R. MANOHARAN, *J. Appl. Electrochem.*, **17** 413 (1987)
HIGH-PERFORMANCE CARBON ELECTRODES FOR ACID METHANOL-AIR FUEL CELLS.
- 173.-A. HAMNETT, *Electrochim. Acta.*, **33** 1613 (1988)
BIMETALLIC CARBON SUPPORTED ANODES FOR THE DIRECT METHANOL-AIR FUEL CELL
- 174.-B. BITTINS-CATANNEO, *J. Appl. Electrochem.*, **23** 625 (1993)
REDUCTION OF OXYGEN IN AN ACIDIC METHANOL/OXYGEN (AIR) FUEL CELL: AN ONLINE MS STUDY.
- 175.-L.D. BURKE, *J. Appl. Electrochem.*, **24** 30 (1994)
HYDROUS OXIDE SPECIES AS INHIBITORS OF OXYGEN REDUCTION AT PLATINUM ACTIVATED FUEL CELL CATHODES
- 176.-J.B. GOODENOUGH, *Electrochim. Acta.*, **32** 1233 (1987)
XPS INVESTIGATION OF PLATINIZED CARBON ANODES FOR THE METHANOL-AIR FUEL CELL.
- 177.-J.B. GOODENOUGH, *Electrochim. Acta.*, **35** 199 (1990)
POROUS CARBON ANODES FOR THE DIRECT METHANOL FUEL CELL I. THE ROLE OF THE REDUCTION METHOD FOR CARBON SUPPORTED PLATINUM ELECTRODES.
- 178.-G. BRONOEL, *Electrochim. Acta.*, **37** 1351 (1992)
ELECTROCATALYTIC METHANOL OXIDATION AT PTFE-BONDED ELECTRODES FOR DIRECT METHANOL-AIR FUEL CELLS
- 179.-K. OGURA, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 1730 (1990)
CATALYTIC REDUCTION OF CARBON DIOXIDE WITH A HYDROGEN FUEL CELL
- 180.-J.H. WHITE, AND A.F. SAMMELLS, *J. Electrochem. Soc.*, **140** 2167 (1993)
PEROVSKITE ANODE ELECTROCATALYSIS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS
- 181.-H. OLENDER, et al., *J. Appl. Electrochem.*, **12** 135 (1982)
ELECTROCHEMICAL METHODS FOR THE IN SITU REGENERATION OF ACTIVE SURFACE AREA OF AGED FUEL CELL TYPE ELECTRODES.

- 182.-A. HAMNETT, P.S. STEVENS, AND R. D. WINGATE, *J. Appl. Electrochem.*, **21** 982 (1991)
NAFION-BONDED POROUS TITANIUM OXIDE ELECTRODES FOR OXYGEN EVOLUTION:
TOWARDS A REGENERATIVE FUEL CELL.
- 183.-Y. GAO, et al., *Electrochim. Acta.*, **37** 1327 (1992)
THERMALLY PREPARED AIR ELECTRODE FOR FUEL CELL.
- 184.-G.G. BARNA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **131** 1973 (1984)
LIFETIME STUDIES IN H_2/Br_2 FUEL CELLS
- 185.-E.N. BALKO, *J. Appl. Electrochem.*, **11** 91 (1981)
HEAT REJECTION AND THERMAL EFFICIENCY IN MODEL HYDROGEN-HALOGEN FUEL CELL
SYSTEMS.
- 186.-T. KUMMER, AND D.G. OEI, *J. Appl. Electrochem.*, **12** 87 (1982)
A CHEMICALLY REGENERATIVE REDOX FUEL CELL.
- 187.-R. LARSSON, AND B. FOLKESSON *J. Appl. Electrochem.*, **20** 737 (1990)
CHEMICALLY REGENERATIVE REDOX FUEL CELLS I. MEMBRANE STUDIES.
- 188.-BÖRJE FOLKESSON, *J. Appl. Electrochem.*, **20** 907 (1990)
CHEMICALLY REGENERATIVE REDOX FUEL CELLS. II. REGENERATION REACTION STUDIES
- 189.-TRI D. TRAN AND STANLEY H. LANGER, *Electrochim. Acta.*, **38** 1551 (1993)
GRAPHITE PRE-TREATMENT FOR DEPOSITION OF PLATINUM CATALYSTS. Sn-PdCl₂
- 190.-R. HOLZE AND W. VIELSTICH, *J. Electrochem. Soc.*, **131** 2296 (1984)
THE KINETICS OF OXYGEN REDUCTION AT POROUS TEFLON-BONDED FUEL CELL
ELECTRODES
- 191.-H. NUMATA, *J. Electroanal. Chem.*, **357** 181 (1993)
KINETICS OF OXYGEN REDUCTION ON FULLY AND PARTIALLY IMMersed Pt,Pd AND Au
ELECTRODES IN AN NaCl + KCl EUTECTIC MELT
- 192.-G.R. STAFFORD, *Electrochim. Acta.*, **32** 1137 (1987)
THE ELECTROGENERATIVE PARTIAL OXIDATION OF PROPYLENE
- 193.-K. OTSUKA, AND K. FURUYA, *Electrochim. Acta.*, **37** 1135 (1992)
REGIOSELECTIVE OXIDATION OF n-HEXANE AND AROMATICS IN THE PRESENCE OF
CYCLODEXTRINS DURING H_2/O_2 FUEL CELL REACTION.
- 194.-I. YAMANAKA, T. AKIMOTO, AND K. OTSUKA, *Electrochim. Acta.*, **39** 2545 (1994)
GAS PHASE OXIDATION OF BENZENE TO PHENOL AND HYDROQUINONE BY USING AN H_2
 O_2 FUEL CELL SYSTEM.
- 195.-K. OTSUKA, Y. SHIMIZU, AND I. YAMANAKA, *J. Electrochem. Soc.*, **137** 2076 (1990)
SELECTIVE SYNTHESIS OF ACETALDEHYDE APPLYING A FUEL CELL SYSTEM IN THE GAS
PHASE
- 196.-I. YAMANAKA, AND K. OTSUKA, *J. Electrochem. Soc.*, **138** 1033 (1991)
PARTIAL OXIDATIONS OF CYCLOHEXANE AND BENZENE ON THE $FeCl_3$ -EMBEDDED
CATHODE DURING $DE O_2-H_2$ FUEL CELL REACTIONS

197.-K. OTSUKA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138** 3176 (1991)
THE SELECTIVE OXIDATION OF TOLUENE TO BENZALDEHYDE APPLYING A FUEL CELL
SYSTEM IN THE GAS PHASE.

198.-K. OTSUKA, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **139** 2381 (1992)
DIRECT SYNTHESIS OF PHENOL FROM BENZENE DURING O₂-H₂ FUEL CELL REACTIONS

199.-S. WASMUS, AND W. VIELSTICH, *J. Electroanal. Chem.*, **350** 175 (1993)
INFLUENCE OF ACETONITRILE, DIMETHYLSULPHOXIDE AND LEAD ON THE ELECTRO-
OXIDATION OF SMALL ORGANIC MOLECULES: AN ON LINE MASS SPECTROSCOPY STUDY

200.-O. SOLORZA-FERIA, et al., *Electrochim. Acta.*, **39** 1647 (1994)
NOVEL LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF SEMICONDUCTING TRANSITION METAL
CHALCOGENIDE ELECTROCATALYST FOR MULTIELECTRON CHARGE TRANSFER
MOLECULAR OXYGEN-REDUCTION.