



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA,
SATURADA POR CO₂**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

MATERIALES – CORROSIÓN

P R E S E N T A :

IQM ENRIQUE MAYA VISUET

TUTOR:

Dr. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ

2007





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: Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

Secretario: Dr. RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

Vocal: Dr. ELICEO SOSA HERNÁNDEZ

1^{er.} Suplente: Dr. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS

2^{do.} Suplente: Dr. MARCO ANTONIO ESPINOZA MEDINA

Lugar donde se realizó la tesis:

The Pennsylvania State University

TUTOR DE TESIS:

Dr. HOMERO CASTAÑEDA LÓPEZ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. Castañeda López', written over a horizontal line.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a todas aquellas personas que contribuyeron en la realización de esta tesis, ya que estuvo llena de cambios importantes en mi vida personal y profesional.

Mi familia, mis amigos y gente cercana que siempre me apoyaron y me demostraron su afecto hacia mí.

Mi mamá es la que se merece un agradecimiento muy merecido por parte mía ya que siempre me ha apoyado y estoy seguro que lo seguirá haciendo.

Mis hermanas que también siempre están pendientes de mi desempeño y me demuestran su emoción al verme cumplir mis metas

Mi novia, que también me apoyó en todo el transcurso de la tesis y me demostró un apoyo que nunca me hubiese esperado.

Quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me otorgó para poder realizar este estudio de posgrado.

A la Fundación TELMEX por su apoyo que me brindó a lo largo de mi maestría

A la Dr. Mirna Macdonald por su apoyo en la realización de esta tesis en The Pennsylvania State University (USA).

A mi asesor Homero Castañeda, por su interés en la realización de esta tesis.

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi mamá que es la que más se merece este grado y es la que debe ser gratificada por mis logros profesionales.

Muchas gracias **María Dolores Visuet Armas** por todo el apoyo que siempre me has dado.

A mis abuelitos, Rosa y Carlos y Nieves, ya que ellos son la base de mi familia. También a mi papá y mis hermanas que son un pilar importante en mi vida.

A mi novia Valeria, ya que sin su apoyo para poder hacer la tesis en Estados Unidos, me hubiera sido más difícil haberlo logrado.

INDICE

Abstract y Resumen	2
Objetivo	3
Capitulo 1	
Introducción	4
Desarrollo de conversión y distribución de energía a gran escala	5
Capitulo 2	
Aspectos generales de las celdas de combustible actuales	7
Operación ideal	7
Eficiencia y eficiencia de la celda	9
Ventajas y aplicaciones	12
Capitulo 3	
Celda de combustible alcalina	13
Principio de operación	14
Nivel de actividad de investigación	16
<i>Densidad de potencia</i>	16
<i>Aplicaciones espaciales</i>	17
<i>Celdas de presión atmosférica</i>	17
<i>Contaminantes y factores de contaminación</i>	18

Capítulo 4

Desarrollo actual	20
Desarrollo de componentes	22
Ventajas de las AFC	22
<i>Comportamiento cinético – funcionamiento a bajas temperaturas</i>	22
<i>Combustibles líquidos</i>	22
Desventajas de una AFC	23
<i>Comparación con la PEM</i>	24
Comercialización de las celdas de combustible	25

Capítulo 5

Desarrollo experimental	27
-------------------------	----

Capítulo 6

Resultados y discusión experimental	31
Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	44

Capítulo 7

Mecanismo de la celda de combustible alcalina	57
<i>Proceso anódico</i>	58
<i>Proceso catódico</i>	59

Capítulo 8

Conclusiones	61
--------------	----

Referencias	63
--------------------	-----------

Lista de Tablas

Tabla 1. Reacciones Electroquímicas de las Celdas de Combustible	8
Tabla 2. Fuel Cell Reactions and the corresponding Nernst Equation	8
Table 3. Δg_r, máximo EMF (potencial reversible a circuito abierto), y la eficiencia límite para una celda de combustible de hidrógeno.	11
Tabla 4. Resumen del desarrollo de la AFC en aplicaciones espaciales	17
Tabla 5. Resumen del desarrollo de la aplicación terrestre de las AFC	18
Tabla 6. Resumen de los sistemas PEM.	24
Tabla 7. Características de la Labcell Model LC50	28
Tabla 8. Comportamiento electroquímico de la LabCell LC50TM, para 6M de KOH y 1, 3 y 5 % CO₂.	44
Tabla 9 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 18.	48
Tabla 10 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 19.	51
Tabla 11 Valor del coeficiente de difusión σ para los sistemas en estudio.	56

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de la celda de combustible alcalina	15
Figura 2. Voltaje y Corriente ideal y actual de una celda de combustible	21
Figura 3. LabCell LC50 TM	28
Figura 4. Arreglo experimental. Mezclador de gases, celda de combustible, bomba, pH-metro, contenedor del electrolito, KOH.	29
Figura 5. Curva de polarización para la celda LabCell LC50 TM	31
Figura 6. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50 TM contaminada con 1% de CO ₂ y 2 M KOH	34
Figura 7. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50 TM contaminada con 1% de CO ₂ y 4M KOH	35
Figura 8. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50 TM contaminada con 1% de CO ₂ y 6 KOH	35
Figura 9. Densidad de corriente (mA/cm ²) a 500 mV en 2M KOH con contaminación de CO ₂ .	37
Figura 10. Densidad de corriente (mA/cm ²) a 600 mV en 2M de KOH con contaminación de CO ₂	38
Figura 21.. Densidad de corriente (mA/cm ²) a 700 mV en 2M KOH con contaminación de CO ₂ .	38
Figura 12. Densidad de corriente (mA/cm ²) a 500 mV en 6M KOH, 1, 3, 5 %CO ₂ ; 8M KOH 5% CO ₂ y 6M K ₂ CO ₃ .	40
Figura13. Cambio de pH contra el tiempo para el KOH y el K ₂ CO ₃	41
Figura 14.. Corriente vs. Tiempo para 500 mV – 1, 3, 5 % CO ₂ , y 2,4,6 M KOH	42
Figura 15.. Cambio de la temperatura con respecto al tiempo durante la operación de la celda de combustible	43
Figura 16. Impedancia calculada para distintos tipos y tamaños de poro asumiendo una interferencia capacitiva	45
Figura 17 Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV, en 4M de KOH y 1% de CO ₂ , con ajuste por circuitos equivalentes.	46

Figura 18. Circuito equivalente, Resistencia y Warburg, para los sistemas a circuito abierto (OCP).	48
Figura 19. Circuito equivalente para el sistema controlado por activación.	49
Figura 20. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 6M KOH y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.	50
Figura 21. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia medida a OCP y 500 mV en 6M KOH y 3% CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.	52
Figura 22. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 8M KOH y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.	53
Figura 23. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 6M K₂CO₃ y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes	54
Figura 24. Espectro de impedancia para las soluciones 6M (1,3 y 5% CO₂), 8 M de KOH con 5% de CO₂ y 6M de K₂CO₃	53

Tesis
Celda de Combustible Alcalina Saturada por CO₂



ABSTRACT

A study of the electrochemistry of KOH/water system aimed to the development of a long life-low fuel cell is presented. This study is performed using an Astris LABCELL™ LC50, alkaline fuel cell stack for laboratory and classroom demonstration and experimentation. The alkaline fuel cell is operated at 500 mV, 600 mV and 700 mV with KOH as electrolyte (2-8 M), O₂ as oxidant and H₂ as fuel, being poisoned by CO₂ that is feed in the oxidant gas stream. Polarization curve shape is affected when KOH concentration is increased, the maximum current density observed is at 6M of KOH. K₂CO₃ is the final product after the conversion of KOH that is being poisoned by CO₂. pH versus time measurements were carried out in order to find the CO₂ contribution with the current density decay. In addition, EIS data were collected to find out when the system is controlled by diffusion or is only capacitive.

RESUMEN

Se presenta un estudio electroquímico del sistema KOH/agua para aumentar el tiempo de vida de una celda de combustible de baja capacidad. Se utiliza una celda de combustible comercial LABCELL™ LC50, fabricada por Astris, que se utiliza para laboratorio y demostración y en experimentación en clase. Esta celda de combustible es operada a 500 mV, 600 mV y 700 mV, utilizando como electrolito una solución de KOH de 2-8 M. El O₂ es utilizado como agente oxidante y como combustible se usa H₂, ambos en forma gaseosa., además se utiliza CO₂ como agente contaminante que es alimentado junto con el oxidante. Cuando se incrementa la concentración de KOH, la forma de la curva de polarización es afectada, la densidad de corriente máxima se observa cuando la concentración de KOH es de 6M. El K₂CO₃ aparece como producto final después de la conversión de KOH cuando es contaminado por CO₂ lo que contribuye a la disminución de la densidad de corriente de salida. Además datos por Espectroscopia por impedancia electroquímica fueron llevados acabo para determinar que mecanismo es el que controla al sistema.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

Los energéticos tradicionales, como el petróleo, están llegando a su escasez. La alta demanda y el abasto insuficiente, harán que en un futuro no muy lejano se cambien por otras fuentes primarias de energía. Este cambio se debe de hacer de una manera sustentable para evitar el impacto negativo que afecta al ambiente las cantidades de contaminantes que están asociados con los sistemas de energía de nuestra era [1].

La tecnología de las celdas de combustible ofrece una atractiva combinación de alta eficiencia y baja o nula emisión de contaminantes. En un futuro no muy lejano, las celdas de combustible podrían ser las encargadas de generar electricidad y proveer de movimiento a los automóviles.

El principio de las celdas de combustible y su capacidad de alcanzar una eficiencia mayor al de una máquina de vapor, se ha sabido desde el siglo diecinueve. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica. El desarrollo de las celdas de combustible ha sido fuertemente influenciado por factores externos. En un principio, las celdas de combustible fueron vistas como un atractivo dispositivo generador de potencia, debido a que las eficiencias de las otras tecnologías eran realmente muy bajas. Cuando la “carrera espacial” comenzó a finales de los años cincuenta, las celdas de combustible se desarrollaron para este fin. Recientemente, el progreso tecnológico de las celdas de combustible se ha ido desarrollando para diferentes aplicaciones [2].

Una de las ventajas de la celda de combustible, es su alta eficiencia en conversión de energía eléctrica, sin embargo una de las más importantes es que puede tener cero o

nula emisión de gases contaminantes, pero también tener operación flexible, un ensamble sencillo y producir baja emisión de ruido.

Las celdas de combustible de baja temperatura son un componente importante para la libre emisión de gases contaminantes durante el proceso de conversión de energía en la rama automotriz. La celda de combustible alcalina (AFC, por sus siglas en inglés) es una interesante alternativa de la celda de combustible de intercambio de protones con membrana (PEM, por sus siglas en inglés); especialmente porque las AFCs no necesitan de un electrolito muy costoso y mucho menos de un metal noble como catalizador ni membrana. Es conocido que la intolerancia al dióxido de carbono es la desventaja más importante para celdas que utilizan aire como combustible. Entonces, la celda de combustible alcalina no es considerada para aplicaciones móviles.

Desarrollo de conversión y distribución de energía a gran escala

La distribución a gran escala de energía eléctrica comenzó a finales del siglo diecinueve. En 1870, las calles de las ciudades más importantes de USA y Europa eran iluminadas por arcos eléctricos. Al principio, la transmisión de la energía era limitada solo a distancias cortas y las estaciones de energía eran relativamente pequeñas. Sin embargo, con el desarrollo del sistema del arco eléctrico, principalmente debido a las contribuciones de George Westinghouse y Nikola Tesla, la era de generadores a gran escala y transmisión había nacido. Para 1896, la potencia generada por un par de turbinas de alta velocidad en las cataratas del Niagara fue transmitida hasta la ciudad de Búfalo, NY.

Pero los primeros convertidores de energía eran muy ineficientes. Por ejemplo, la estación generadora que utilizaba como combustible al carbón, construida por Thomas Edison en 1882, solo convertía cerca del 2.5% de la energía disponible en electricidad. Incluso en los años veinte del siglo XX la eficiencia de la termodinámica de las máquinas de vapor recíprocas era de aproximadamente 13-14%, y de las turbinas de vapor cerca del 20%. Estas bajas eficiencias térmicas motivaron a los pioneros en el desarrollo de las

celdas de combustible. De hecho, en 1894 Ostwald señaló el desperdicio que era operar una máquina de vapor y expresó su confianza que en el siglo XX comenzaría la “Era de la combustión Electroquímica”. También enfatizó la reducción de las emisiones si se elimina el uso de combustibles fósiles: “kein Rauch, kein Russ” (no cigarro, no cenizas)[2].

Este trabajo presenta la evaluación de una celda de combustible alcalina (celda comercial de ASTRIS, que es utilizada en carros de golf) cuando es contaminada por CO_2 y se ve su efecto en la densidad de corriente de salida. Se determinará el tiempo máximo de operación bajo estas condiciones y se demostrará que el CO_2 reacciona con el KOH para formar el K_2CO_3 lo que provoca una disminución de la concentración de los iones OH^- que afecta la eficiencia de la celda de combustible.

Capítulo 2

ASPECTOS GENERALES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE ACTUALES

Las diferentes celdas de combustible se encuentran en diferentes etapas de desarrollo. Estas pueden ser clasificadas por su uso en diversas categorías, dependiendo del tipo de combustión del combustible y el oxidante, además, si el combustible es procesado externamente (reformador externo) o internamente (reformador interno) de la celda de combustible, el tipo de electrolito, la temperatura de operación, si los reactivos son alimentados hacia la celda por bombas externas o internas, etc. [3].

La clasificación más común de las celdas de combustible es por el tipo de electrolito: celda de combustible alcalina (AFC), celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), celda de combustible de electrolito de polímetro (PEM), alta temperatura (celda de combustible de carbonato fundido, MCFC) y finalmente, la celda de combustible de óxido sólido conductor (SOFC) [3, 4].

Operación ideal

La operación ideal de una celda de combustible está definida por su potencial de Nerst, E , el cual es el voltaje ideal de una celda. Las reacciones completas para diferentes tipos de combustible se presentan en la Tabla 1. Las ecuaciones de Nernst para esas reacciones son dadas en la Tabla 2.

Aspectos generales de las celdas de combustible

Tabla 1. Reacciones electroquímicas de las celdas de combustible [3]

Celda de combustible	Reacción anódica	Reacción catódica
Membrana de intercambio de protones y ácido fosfórico	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Alcalina	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Carbonato fundido	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
Oxido sólido	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^- \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^- \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^-$

CO – monóxido de carbono

CO₂ - dióxido de carbono

CO₃⁻ - ion carbonato

e⁻ - electrón

H⁺ - protón

H₂ – hidrógeno

H₂O – agua

O₂ – oxígeno

OH⁻ - ion hidróxido

Tabla 2. Reacciones de las celdas de combustible y su correspondiente ecuación de Nernst [3]

Reacciones de celda	Ecuación de Nernst
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^o + (RT / 2F) \ln[P_{H_2} / P_{H_2O}] + (RT / 2F) \ln[P_{O_2}^{1/2}]$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(c)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^o + (RT / 2F) \ln[P_{H_2} / P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}] + (RT / 2F) \ln[P_{O_2}^{1/2} (P_{CO_2})_{(c)}]$
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^o + (RT / 2F) \ln[P_{CO} / P_{CO_2}] + (RT / 2F) \ln[P_{O_2}^{1/2}]$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^o + (RT / 8F) \ln[P_{CH_4} / P_{H_2O}^2 P_{CO_2}] + (RT / 8F) \ln[P_{O_2}^2]$

(a) – ánodo

(c) – cátodo

E – potencial de equilibrio

F – constante de Faraday

P – presión de gas

R – constante universal de los gases

T – temperatura absoluta

La ecuación de Nernst proporciona una relación entre el potencial estándar ideal (E°) de la reacción y el equilibrio de potencial ideal (E) para diferentes temperaturas y

presiones parciales de los reactivos y productos [3]. También proporciona una base teórica y cuantitativa para una gran cantidad de variables en el diseño y operación [5].

El potencial estándar ideal (E°) de una celda de combustible donde el combustible es el H_2 y el oxidante el O_2 es de 1.229 V y agua líquida como producto, o de 1.18 V con agua en forma de vapor como producto. Estos valores son mostrados en diversos libros de Química [6] referidos como el potencial de oxidación del H_2 . El potencial es el cambio de energía libre de Gibbs originado de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno. La diferencia entre 1.299 volts y 1.18 volts representa el calor latente de vaporización del agua a condiciones estándar.

$$E = -\frac{\Delta G}{2F} \quad (1)$$

Eficiencia termodinámica y eficiencia de celda

La eficiencia térmica de un aparato de conversión de energía es definida como la cantidad de energía aprovechable que éste produce relativa al cambio en energía almacenada (comúnmente referida al cambio de energía térmica) que es liberada cuando un combustible reacciona con el oxidante. En otras palabras, la eficiencia en energía térmica de una máquina de combustión es determinada por la cantidad de trabajo que ésta puede desarrollar con la energía térmica alimentada al sistema [3, 7].

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} \quad (2)$$

El hidrógeno (combustible) y el oxígeno (oxidante) pueden coexistir juntos a temperatura ambiente, pero si existe suficiente energía de activación, estos explotan violentamente. Esta reacción ocurre espontáneamente a 580 °C, pero puede ser iniciada debajo de esta temperatura en la presencia de una flama, como en una maquina de

combustión. Un catalizador y un electrolito, tal como en una celda de combustible, pueden favorecer la reacción entre el H₂ y el O₂ a temperaturas muy por debajo de 580 °C. Es bueno aclarar que la rapidez de reacción es controlada y limitada por la separación que existe entre el combustible y el oxidante, debido al electrolito. La razón por la cual se incrementa la eficiencia en una celda de combustible es debido a que la máquina de combustión es térmica y el proceso de la celda de combustible es electroquímico. [7].

En el caso ideal de un convertidor electroquímico, como una celda de combustible, el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , de la reacción está disponible como energía eléctrica aprovechable, pero toda esta energía no es convertida en energía eléctrica debido a que existen cambios de temperatura, presión y otros factores que disponen parte de esa energía. La eficiencia ideal de una celda de combustible operando reversiblemente, es entonces [5, 7]

$$\frac{\text{Energía eléctrica producida}}{\text{Cambio de energía libre de Gibbs}} \quad (3)$$

esta forma de la eficiencia no es de mucho uso, debido a que es raramente llevada a cabo, porque la eficiencia siempre será de 100% [7].

Debido a que una celda de combustible usa materiales que usualmente son quemados para liberar su energía, sería bueno hacer una comparación entre la energía eléctrica que produce una máquina de combustión interna y la celda de combustible. Esto es usualmente llamado el valor calorífico, y utilizando una descripción más precisa es el cambio en *entalpía de formación*. Su símbolo es Δh_f . Se utiliza la misma convención como en el caso de la energía libre de Gibbs, el Δh_f es negativo cuando la energía es liberada. Entonces, para hacer una buena comparación con otras tecnologías que utilicen combustible, la eficiencia de la celda de combustible es usualmente definida como

$$\frac{\text{Energía eléctrica producida por mol de combustible}}{-\Delta h_f} \quad (4)$$

Para el proceso de combustión del hidrógeno



Y si el agua de producto condensada y transformada a líquido, la reacción es



La diferencia entre estos dos valores de Δh_f (44.01 kJmol⁻¹) es la entalpía molar de vaporización del agua (calor latente). Si se define que la máxima energía eléctrica disponible es igual al cambio en la energía libre de Gibbs, entonces [5].

$$\text{Eficiencia máxima posible} = \frac{\Delta g_f}{\Delta h_f} \times 100\% \quad (7)$$

Esta eficiencia máxima es a veces conocida como la *eficiencia termodinámica*. La Tabla 3 da los valores de la eficiencia límite para una celda de combustible de hidrógeno. También se presenta el voltaje máximo.

Table 3. Δg_f , máximo EMF (potencial reversible a circuito abierto), y la eficiencia límite para una celda de combustible de hidrógeno.

Forma del agua	Temp °C	Δg_f , kJmol ⁻¹	Voltaje máx. V	Limite de eficiencia %
Liquido	25	-237.2	1.23	83
Liquido	80	-228.2	1.18	80
Gas	100	-225.2	1.17	79
Gas	200	-220.4	1.14	77
Gas	400	-210.3	1.09	74
Gas	600	-199.6	1.04	70
Gas	800	-188.6	0.98	66
Gas	1000	-177.4	0.92	62

Ventajas y Aplicaciones

Actualmente la desventaja más importante de una celda de combustible es la misma para cualquier tipo de celda, **el costo**. Sin embargo, existen una variedad de ventajas, las cuales se mencionan sin orden de importancia. Estas incluyen los siguientes: eficiencia, simplicidad, baja emisión de contaminantes y silencio.

Las ventajas de una celda de combustible repercuten particularmente en el sistema de combustión y potencia (para grandes y pequeñas aplicaciones), y para sistemas móviles, especialmente para vehículos y equipos electrónicos como computadoras portátiles, teléfonos celulares, y equipos de comunicación militar. Estas áreas son las de mayor campo de aplicación en donde las celdas de combustible pueden ser aplicadas.

OBJETIVO

Mediante un estudio electroquímico realizar lo siguiente:

- Determinar el tiempo de operación máximo, para una celda de combustible comercial, cuando es contaminada por CO_2 .
- Determinar si la contaminación con CO_2 tiene una influencia en la eficiencia de la celda de combustible.
- Medir el cambio de pH cuando la celda de combustible está en operación.
- Determinar si el producto final en el electrolito es K_2CO_3 .

Capítulo 3

CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA

En 1902 Reid [8] y en 1904 Noel [9] describieron celdas de combustible que usaban KOH acuoso como electrolito. La historia de la presente celda de combustible (AFC) comenzó hace 167 años, justo después de la invención de Grove (1839), la celda de combustible ácida. Durante este largo tiempo, sin embargo, una cantidad de problemas se han presentado y muchos de ellos han sido descritos en la literatura.

La celda de combustible alcalina (AFC) fue la primera en ser puesta en servicio práctico y lograr que la producción de electricidad a partir del hidrógeno fuera un hecho. La celda de combustible alcalina comenzó su vida útil con las misiones espaciales, debido a su alta eficiencia en la conversión de energía, por no utilizar partes móviles y ser altamente confiable. Las AFC fueron las primeras celdas de combustible que se usaron como prototipo en vehículos impulsados por celdas de combustible, comenzando con un tractor en los años cincuenta, del siglo XX. Sin embargo, a pesar de su pronto éxito y liderazgo en la tecnología de celda de combustible, estas celdas han sido olvidadas por la comunidad científica debido al rápido desarrollo de la celda de combustible tipo PEM como la tecnología viable para ser usada en aplicaciones vehiculares.

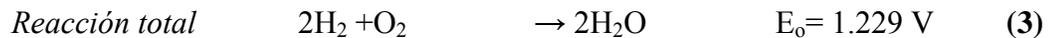
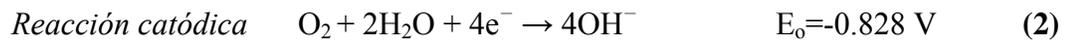
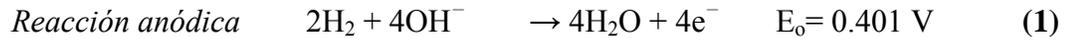
La celda PEM ha emergido como la tecnología de preferencia de baja temperatura y aplicaciones de potencia moderada, estos han sido los factores que han desplazado a la celda de combustible alcalina.

Principio de operación

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que puede convertir la energía química del hidrógeno y el oxígeno directamente en energía eléctrica. [10]

Las temperaturas de trabajo van de 20 a 90 °C. Las AFC usan como electrolito una solución acuosa de hidróxido de potasio, con concentraciones típicas de 30-35% en peso.

En una celda de combustible, la reducción del oxígeno en el cátodo y la oxidación del hidrógeno en el ánodo producen agua y energía de acuerdo con la siguiente reacción [5, 11, 12].



El agua y el calor producido debe ser removido, esto se logra con la recirculación del electrolito usándolo como líquido enfriador mientras se evapora. Un esquema de la recirculación del electrolito en una celda alcalina se muestra en la Figura 1 [13].

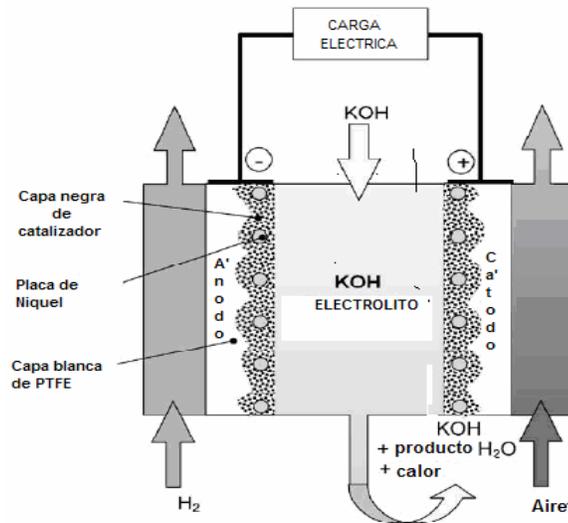


Figura 1. Esquema de la celda de combustible alcalina [13]

Los electrodos (todo tipo de celda alcalina tiene electrodos porosos) consisten de una estructura de doble capa: una capa activa electrocatalítica, y una capa hidrofóbica. El método de Kivisaari et al [14] y De Geeter [15] de la manufactura en seco de la capa activa, consiste de una mezcla orgánica (negro de carbón, catalizador y PTFE (politetrafluoroetileno)) en polvo que es compactado a temperatura ambiente para unirlos hasta convertirlo en una misma hoja. La capa hidrofóbica que impide que el electrolito entre en el conducto de flujo de los gases y así asegurar la difusión de los gases al sitio de reacción, es hecha de una capa orgánica porosa enrollada para proteger la entrada del electrolito y formar una hoja única.

Las dos capas son compactadas dentro de una malla de metal conductor. El proceso es completado por sinterizado. El espesor total del electrodo es del orden de 0.2-0.5 mm.

La inherente rapidez cinética de la reacción de reducción del oxígeno en una celda alcalina permite el uso de electrocatalizadores de metales no nobles. Se han reportado diferentes estudios del níquel como catalizador [16, 17]. Es común comparar el funcionamiento de una AFC y una PEM en términos de la relación que existe entre

potencial, E , y la densidad de corriente, i . Cuando las restricciones del transporte de masa son despreciadas, E y i , se utiliza la aproximación de Blomen y Mugerwa [18]

$$E = E_0 - \beta \log i - Ri \quad (4)$$

con

$$E_0 = E_r + \beta \log i_0; \quad (5)$$

Nivel de actividad de investigación

A continuación se hace una descripción de los diferentes campos de investigación de una celda de combustible alcalina.

Densidad de potencia. Las celdas de combustible han sido típicamente evaluadas con base en su densidad de potencia gravimétrica y volumétrica. Pero debido a la ausencia de sistemas absolutos de densidad de potencia gravimétrica y volumétrica, comúnmente se ha usado la información de polarización para estimar el diseño particular de una celda de combustible. Al utilizar estos datos se hace una buena aproximación para una celda de alta densidad de corriente, a un voltaje equivalente, que proveerá de una alta densidad de corriente por mayor tiempo mientras que la geometría y accesorios del sistema permanecerán sin modificación, lo cual es de gran importancia para la mayoría de las celdas tipo PEM y AFC.

En pruebas de evaluación de media celda de algún componente en particular, se evalúa el cambio de potencial con respecto de un electrodo de referencia. Es difícil hacer una estimación y comparación entre diferentes resultados experimentales debido a que los detalles del experimento no son reportados, diferentes electrodos de referencia son

usados o diferentes condiciones de trabajo son utilizadas. Los resultados son a menudo incompletos, y la discusión de resultados es muy limitada. Sin embargo, existe una revisión de los resultados que han sido reportados logrando una buena idea de la densidad de potencia lograda por las celdas de combustible alcalina [13].

Aplicaciones espaciales. Las AFC fueron usadas inicialmente con el propósito de generar energía eléctrica para las misiones especiales. Es importante recordar que la mayoría de los resultados fueron obtenidos a principios de los setentas o con tecnología de los setenta, pero el sistema PEM ha sido optimizado desde hace algunos años para poder utilizarlo en este tipo de misiones. La información disponible para el uso espacial de la celda alcalina se muestra en la Tabla 4 [3].

Tabla 4. Resumen del desarrollo de la AFC en aplicaciones espaciales

Punto de operación		Potencia (W/cm ²)	Presión (psig)	Temp. (°C)	Fuente
mV	mA/cm ²				
950	140	0.133	29	98	[3]
950	220	0.209	58	98	[3]
950	310	0.2945	116	98	[3]
950	150	0.1425	58	65	[3]
950	280	0.266	58	96	[3]
950	440	0.418	58	130	[3]
600	3200	1.92	58	98	[3]
600	4200	2.52	58	121	[3]
800	6730	5.384	299	149	[3]
740	1000	0.74	29	80	[3]
900	320	0.288	29	80	[3]
900	1000	0.9	60	80	[3]

Celdas de presión atmosférica. La segunda clase de AFC son las de presión atmosférica. Esta es el tipo de celda que está siendo comercializada en nuestros días. Así que esta información puede ser más relevante para validar cualquier aseveración hecha por los productores de celdas de combustible.

La información más reciente publicada por ZEVCO [15] indica una operación normal de un rango 100 mA/cm² a 0.67 V por celda. Para un rango de densidades de

corriente 200 mA/ cm² y 400 mA/ cm² se discute muy poco, pero no se menciona información del voltaje.

Astris se encaminó en un programa de comercialización de una AFC de gran capacidad, así comenzando a construir sistemas de AFC en el rango de 1 – 10 kW [25].

Considerando todos los datos reportados para las AFC atmosféricas en la literatura, se aprecia que densidades de corriente que han sido obtenidas durante muchos años son de 100 mA/ cm² y 200 mA/ cm². Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Resumen del desarrollo de la aplicación terrestre de las AFC

Densidad de corriente 0.7 V (ma/cm ²)	Potencia a 0.7 V (W/cm ²)	Punto de operación		Potencia (W/cm ²)	Presión (psig) & gases	Temp (°C)	Fuente
		mV	mA/cm ²				
290	0.203	800	260	0.208	atm-H ₂ -air	75	[14]
450	0.315	800	280	0.224	atm-H ₂ -air	75	[14]
N/A	N/A	670	100	0.067	atm	40	[4]
90	0.063	800	35	0.028	44-H ₂ -air	40	[27]
108	0.076	800	102	0.082	44-H ₂ -air	40	[27]
115	0.081	570	225	0.128	atm-H ₂ -air	40 ?	[28]
125	0.088	700	125	0.088	atm-H ₂ -O ₂	40	[28]
88	0.062	700	88	0.062	atm-H ₂ -air	40	[28]
N/A	N/A	750	186	0.140	atm-H ₂ - O ₂	40	[28]
157	0.110	700	157	0.110	atm-H ₂ -air	40	[28]
N/A	N/A	850	100	0.085	atm-H ₂ atm-	65	[29]
N/A	N/A	900	100	0.090	H ₂ -air -O ₂	65	[29]

Contaminantes y factores de contaminación. La AFC como todas las demás celdas de combustible, tiene como limitante la cantidad de impurezas que éstas pueden tolerar en los gases de alimentación. En artículos publicados, el dióxido de carbono presente en la corriente del gas oxidante ha tenido la mayor atención por parte de los investigadores. Se ha reportado que a 670 mV con 50 ppm de CO₂ en la corriente de aire después de 6000 h, para una celda de 500 W, la potencia se redujo de 70 a 50 mW/cm² (aproximadamente una reducción de 30%) [13].

La recirculación del electrolito, KOH, aumenta la tolerancia al CO_2 y se tiene la ventaja que se puede agregar y/o remplazar más KOH cuando la concentración de OH^- comience a descender. A altas concentraciones (7.9 M a 20 °C y 9.67 M a 70 °C) el carbonato K_2CO_3 precipita y éste puede bloquear los poros o vías para los gases en el electrodo y con esto limitar la difusión de los gases dentro de la capa catalítica de los sitios activos. El KOH precipita a 20.3 y 27.1 M a 20 y 70 °C, respectivamente. La precipitación puede ser evitada asegurando un buen transporte del líquido en el cátodo. Esto reduce los gradientes de concentración del KOH y el K_2CO_3 e inhibiendo el aumento de concentración local de KOH y K_2CO_3 a niveles en donde la precipitación ocurre. Esto se logra mediante una modificación apropiada de la estructura de poro del cátodo [26].

Pero la manera más fácil de eliminar el efecto negativo del CO_2 es simplemente eliminarlo. Esto se logra usando un expulsor de gases (filtro, scrubber) para limpiar el aire antes de entrar en contacto con el electrolito. A este efecto se usa una solución de hidróxido de sodio y calcio, pero no es una buena opción para sistemas comerciales, por el espacio requerido para este sistema.

Existe un sin número de posibilidades para la modificación de los parámetros de operación de una celda de combustible. Una operación de los electrodos a altas temperaturas incrementaría la solubilidad del K_2CO_3 en el electrolito y evitaría que este precipitara. [27]. Como ya se había dicho, la recirculación del electrolito mejora la tolerancia al dióxido de carbono de la AFC [23]. En general, la modificación de las condiciones de operación puede prolongar la vida del electrodo, pero es claro que la vida esperada para los electrodos catódicos de aire es baja cuando el CO_2 está presente en la celda de combustible [27].

Capítulo 4

DESARROLLO ACTUAL

Diferentes tipos de modelos computacionales han sido utilizados para caracterizar la operación actual de las celdas de combustible, basados en detalles mínimos de diseño de componentes (dimensiones físicas, materiales, etc.) y además de consideraciones físicas (fenómenos de transporte, electroquímica, etc.). Estos códigos computacionales, propiedad de alguien, son necesarios en el diseño y desarrollo de celdas de combustible, pero sería difícil y muy tardado para usarse en sistemas de análisis de modelos, además, sería muy costoso. Es mejor y más prudente desarrollar correlaciones basadas en modelos termodinámicos que representen el funcionamiento a diferentes condiciones de operación, como temperatura, presión y constituyentes de gases. La modelación Termodinámica se usa para representar las ecuaciones con el fin de reducir el número de experimentos para definir las constantes de diseño que están dentro de la ecuación. Se pueden realizar ajustes para un sistema conocido y así simular el tipo de condición deseada y así conseguir el perfeccionamiento de esa celda.

Cuando una corriente conocida se obtenida de una celda de combustible, se obtiene trabajo aprovechable (energía eléctrica), pero el potencial actual de una celda disminuye desde su equilibrio debido a pérdidas irreversibles como se muestra en la Figura 2. Las regiones de activación y concentración, son más representativas de las celdas de combustible de baja temperatura. En la región 1, el voltaje disminuye drásticamente debido a las reacciones de activación electroquímica de la reacción de reducción de oxígeno. En la región 2, la curva es casi lineal. La región 3 corresponde a las pérdidas por difusión. Existen un sinnúmero de factores que contribuyen a las pérdidas en una celda de combustible. Las pérdidas que a menudo son llamadas, polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje (η), originadas principalmente de tres fuentes:

(1) polarización de activación (η_{act}), (2) polarización óhmica (η_{ohm}), y (3) polarización de concentración (η_{conc}). Estas pérdidas son resultado del voltaje (V) de una celda de combustible que es menor a su potencial ideal, E ($V = E - \text{Pérdidas}$) [5, 7, 29].

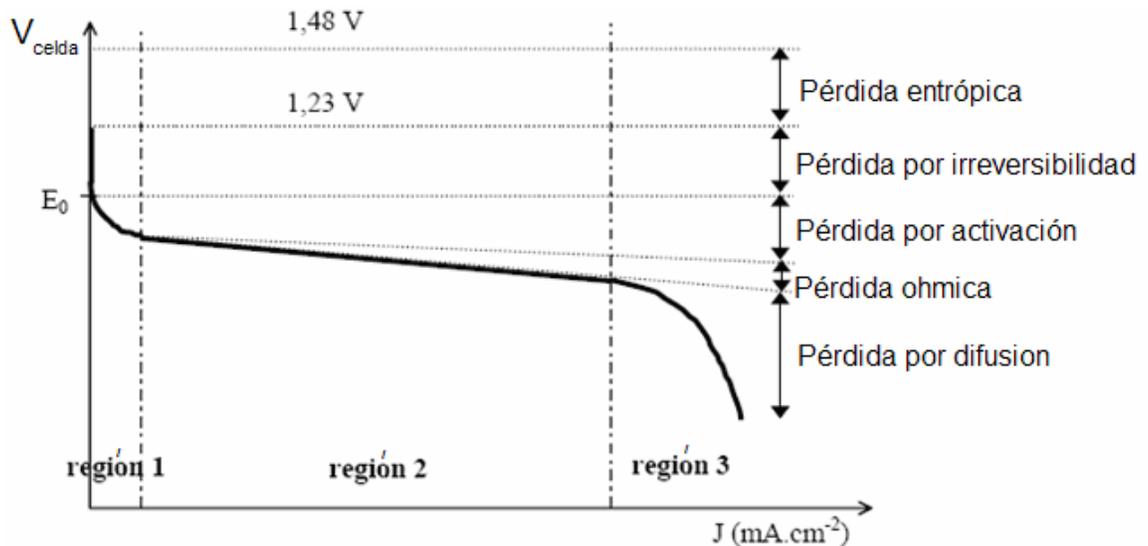


Figura 2. Voltaje y Corriente ideal y actual de una celda de combustible [29].

La pérdida por polarización de activación se da a bajas densidades de corriente. En este punto las barreras electrónicas influyen en el flujo de corriente y de iones. Las pérdidas por activación aumentan conforme la corriente se incrementa. La pérdida por polarización óhmica está en función de la corriente, aumentando en todo el rango de corriente debido a que la resistencia de la celda permanece constante. Las pérdidas por transporte de gas ocurren a cualquier densidad de corriente, pero las pérdidas son grandes a altas corrientes límite donde es difícil proveer de un buen flujo de reactivos a los sitios de reacción de la celda [29].

Desarrollo de componentes

Existe un gran número de publicaciones que describen el desarrollo de componentes específicos del sistema de una AFC, comúnmente de electrodos, debido a que el objetivo de investigación ha sido optimizar los elementos presentes en el estado del arte. Los resultados reportados para tales investigaciones son reacciones de media celda, que reportan densidades de corriente a diferentes sobrepotenciales con respecto de electrodos de referencia de mercurio y plata y platino. Generalmente estas investigaciones no proporcionan datos útiles de desarrollo, sino que indican el trabajo arduo que se llevó a cabo para refinar y optimizar el desarrollo de un sistema de celda de combustible alcalina [13].

Ventajas de la celda de combustible alcalina (AFC)

Comportamiento cinético – funcionamiento a bajas temperaturas. El costo inherente del desarrollo de una celda de combustible con un electrolito alcalino puede ser atribuido a dos factores. La gran capacidad cinética para la reducción del oxígeno (ORR) en un medio alcalino sobre uno ácido permite el uso de una cantidad menor de metales preciosos para cierto sobrepotencial [13]. El comportamiento cinético de una AFC es mejor que el de una PEM a bajas temperaturas, debido a que la cinética de reducción de oxígeno es mejor en una solución alcalina comparada con la que existe en una PEM. Una solución de KOH es un excelente líquido para ser usado a bajas temperaturas de operación, debido a que éste no se congela cuando la temperatura es cercana a 0 °C. A esta temperatura, cinéticamente es más confiable trabajar con una AFC que con una PEM [28].

Combustibles líquidos. Los combustibles líquidos pueden ser usados en una AFC. Las empresas automotrices tratan de desarrollar celdas de combustible combinadas con reformadores, para generar hidrógeno de alta pureza (gas), con el fin de utilizar

combustibles líquidos (electrolitos). En los sesenta y setenta se pusieron a prueba, sistemas con líquidos, por ejemplo, el amoníaco el cual tiene un alto contenido de energía y por lo tanto ha sido usado como combustible [25].

Desventajas de una celda de combustible alcalina (AFC)

Muchos problemas que involucran a las AFC han sido publicados en artículos. Los problemas más importantes son [10]:

- i *Método de preparación de electrodos.* Los electrodos son de material poroso que es cubierto con una capa de catalizador, de hecho, es muy difícil distribuir al catalizador en la superficie y producir un sistema poroso definido para la transportación de los reactivos.
- ii *Costo de los electrodos, y sistema de celda de combustible.* La preparación de los electrodos con catalizadores de metales nobles es muy costosa. Es muy común la preparación de los electrodos a escala baja de producción con altos costos de operación.
- iii *Tiempo de vida de los electrodos – degradación.* El electrolito es muy corrosivo y los materiales del catalizador son sensibles a grandes polarizaciones. Se usan el níquel y la plata como catalizadores, para reducir el costo de las celdas de combustible, pero con una alta degradación de estos. Los tiempos de operación para corriente solo son de unos cuantos miles de horas, pero para aplicaciones comerciales es cercano a 4 000 h., para aplicaciones portátiles y móviles, y hasta 40 000 h. para aplicaciones de residencias o aplicaciones de planta generadoras.
- iv *Gases contaminados por CO₂ (carbonatación del electrolito y del electrodo).* Es bien sabido que la intolerancia al CO₂ es la desventaja más importante para los sistemas de AFC que utilizan aire como reactivo. La

concentración máxima permitida de CO₂, para una AFC alimentada con aire es generalmente es de 10 ppm. [30].

Cuando el CO₂ está presente, se forman carbonatos que pueden precipitar;



Los carbonatos pueden provocar que el conducto del electrolito sea bloqueado así como los poros del electrodo.

Comparación con la celda de membrana (PEM). El desarrollo típico de una PEM describe que es un sistema en el cual se pueden obtener densidades de corriente tan grandes como 1 A/cm² con un voltaje de 0.6 V. Sin embargo, se debe tener precaución al hacer uso de estos datos irregulares cuando se aplican como medida del desarrollo de un sistema de celda de combustible.

No existe duda de que la tecnología de celdas de combustible está ahora produciendo densidades de potencia más grandes que el de la tecnología ambiental de las AFC. Pero hay que recalcar, que los sistemas PEM son presurizados por lo menos a 2 atm. Los sistemas PEM y AFC son fundamentalmente diferentes, porque la comunidad de AFC ha preferido trabajar con sistemas ambientales de bajo poder. La Tabla 6, resume algunos de los sistemas de aire PEM probados [13].

Tabla 6. Resumen de los sistemas PEM.

Densidad de corriente a 0.7 V mA/cm ²	Potencia a 0.7 V W/cm ²	Densidad de corriente a 0.6 V mA/cm ²	Potencia a 0.6 V W/cm ²	Fuente
200	0.140	425	0.255	[13]
250	0.175	500	0.300	[13]
125	0.088	450	0.270	[13]

Comparando los resultados presentados en las Tablas 2 y 3, es aparente que las tecnologías disponibles de las AFC y las PEM alcanzan densidades de corriente diferentes cuando son operadas con corrientes de aire como oxidante. Esto significa que en aplicaciones donde se proponen las celdas alcalinas de aire (como en los vehículos híbridos de Zevco) será difícil pensar que la tecnología de la celda alcalina pueda ser fácilmente desplazada por un mejor sistema PEM.

Comercialización de las celdas de combustible

A pesar de que algunos les llaman tecnologías “spin-off” (derivadas de un uso distinto al actual), por ejemplo, una tecnología desarrollada para aplicación espacial que subsecuentemente comenzó a ser base en productos comerciales, las celdas de combustible no son todavía un éxito comercial. De hecho, la única celda de combustible (planta generadora) comercial, UTC Fuel Cells “PC-25,” está basada en una tecnología diferente (PAFC) que la de una planta generadora AFC, la UTC fue hecha para la NASA.

Entonces, ¿Por qué las celdas de combustible siguen siendo una tecnología relativamente exótica? Fundamentalmente, no existen obstáculos técnicos insuperables que eviten que las celdas de combustible disfruten de un éxito comercial. Además, el avance inherente de las celdas de combustible (alta eficiencia y baja emisión) relativo a otros métodos de generación de energía las hace más atractivas. El principal obstáculo ha sido sin duda el costo de esta tecnología. Adicionalmente, el requerimiento de operación de los combustibles actuales y el aire (vs. H_2 y O_2 puro) hace que las aplicaciones terrestres sean de un modo más complejas y difíciles que los sistemas usados en el espacio. Afortunadamente, se ha hecho demasiado desarrollo tecnológico para contrarrestar esto y así en un futuro no muy lejano usarlas en diferentes aplicaciones. Además, la mercadotecnia se ha encargado de dar atributos a las celdas de combustible para que luzcan más atractivas para el consumidor. Por ejemplo, construir generadores estacionarios en una comunidad para sustituir las grandes y centralizadas estaciones generadoras debido a una gran variedad de factores como son: el incremento en la

demanda de poder, la necesidad de alta calidad de poder, la industria de generación de energía que esté libre de regularizaciones gubernamentales, la menor susceptibilidad a ataques terroristas y aspectos ambientales. La industria automotriz también está tratando de obtener sustancialmente altas eficiencias y bajas emisiones comparadas con las que se pueden obtener en un motor de combustión interna. Las celdas de combustible han sido identificadas como una de las tecnologías más prometedoras que puede desarrollar estos atributos. Recientemente casi todos los productores automotrices han hecho investigaciones substanciales dentro del desarrollo de las celdas de combustible [2].

Capítulo 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

La meta llevada a cabo en este estudio para la tesis, fue de generar el suficiente número de datos para hacer lo siguiente:

- Determinar el tiempo de operación máximo, para una celda de combustible comercial, cuando es contaminada por CO_2 .
- Determinar si la contaminación con CO_2 tiene una influencia en la eficiencia de la celda de combustible.
- Medir el cambio de pH cuando la celda de combustible está en operación.
- Determinar si el producto final en el electrolito es K_2CO_3 .

El arreglo y el procedimiento experimental seguido en este estudio del sistema KOH/agua fueron hechos de la siguiente manera:

La polarización potenciostática y el estudio de Impedancia Electroquímica fueron llevados a cabo con un equipo Solartron (potenciostato y analizador de frecuencia, SI 128B), sistema electroquímico de medición. La celda electroquímica Figura 4 y Tabla 7, usada en este estudio fue una Astris LABCELL™ LC50 [25], celda de combustible alcalina para laboratorio, demostración en clase y experimentación. Los arreglos de la celda pueden ser de 0.75 V (celda simple), 1.5 V, 3 V, 6 V y 12 V, capaces de desarrollar hasta 60 W de potencia. Esta fue operada en 2, 4, 6, 8 y 10 M KOH (aq) como el electrolito, H_2 en el ánodo como el combustible de la celda y O_2 como el oxidante en el cátodo. El área activa de los electrodos es de 50 cm^2 y el potencial de circuito abierto de la celda de combustible se da en el siguiente rango 0.9 – 1.0 V.

El electrolito usado para la celda de combustible es KOH (hojuelas 86% puras de Aldrich). Una bomba es necesaria para circular el electrolito a una velocidad de 40

mL/minuto. El volumen de KOH en el electrolito fue de 50 mL. para todos los experimentos. El arreglo experimental se muestra en la Figura 3.

Tabla 7. Características de la Labcell Model LC50[22]

LABCELL™ Model LC50	
Área activa	50 cm ²
Voltaje	Circuito abierto: 0.9 – 1 V/celda Con corriente: 0.57 – 0.77 V/celda
Corriente de la celda	A temperatura ambiente: máx. 2.5 A A 70 °C: máx. 5 A
Electrolito	6N – 10 N KOH Recirculado
Combustible	Hidrógeno
Oxidante	Oxígeno
Temperatura de operación	0 – 80 °C
Medio ambiente optimo	Temperatura: -25 a +50 °C Humedad: 5 a 95 % HR

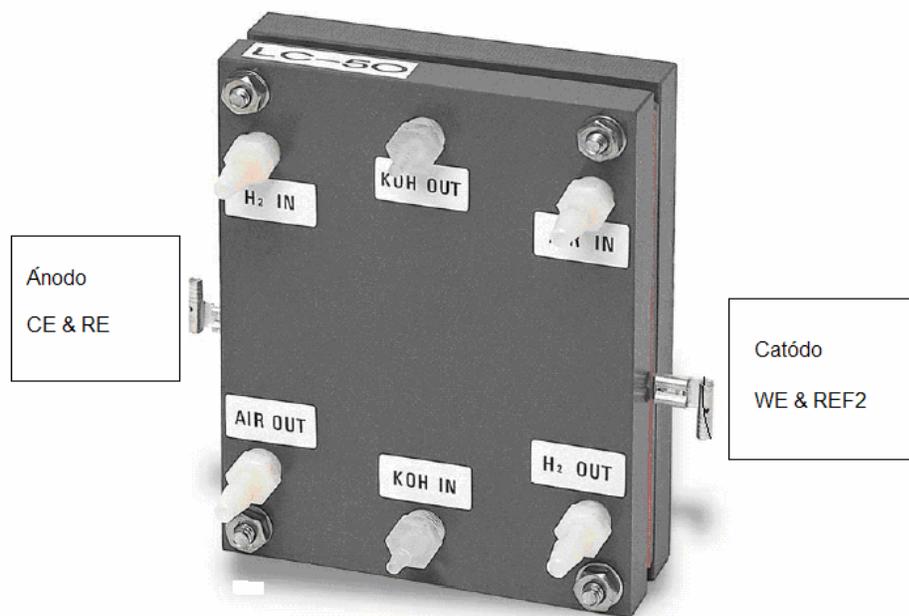


Figura 3. LabCell LC50™

El esquema del experimento se muestra en la Figura 5. Esta es la forma más simple de celda (2 electrodos). El electrodo de trabajo del equipo Solarton, fue conectado en el lado negativo de la celda (lado anódico). El contraelectrodo y el electrodo de referencia, fueron conectados al lado positivo (lado catódico).

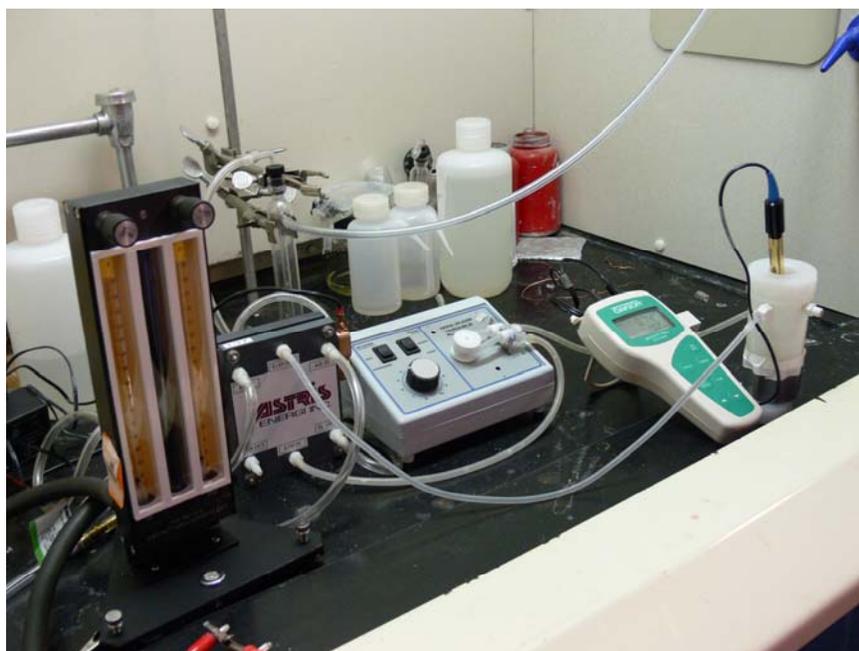


Figura 4. Arreglo experimental. Mezclador de gases, celda de combustible, bomba, pH-metro, contenedor del electrolito, KOH.

Cada corrida experimental de la celda de combustible fue a temperatura ambiente (alrededor de 18 – 20 °C). Se alimentaron mezclas de oxígeno y dióxido de carbono a la celda combustible. Los gases fueron mezclados usando un mezclador de gases modelo 7951-44, obtenido de Specialty Gas Equipment, (Ohio), el cual es capaz de mezclar gases en cualquier proporción con un grado de error de 1-2%.

Los potenciales de control (potenciales aplicados a la celda) son de 500 mV, 600 mV y 700 mV. Esta selección sólo fue para las siguientes concentraciones, 2-6 M KOH. Para concentraciones de 6 a 10, se utilizó un potencial de control de 500 mV. Esto fue hecho debido a que en este potencial, la corriente es cercana al valor máximo de corriente que el sistema puede desarrollar. La corriente de salida desarrollada por el sistema fue registrada cada segundo hasta la posible conversión del KOH. Si la celda de combustible es operada a 600 o 700 mV, la corriente de salida es menor que la corriente que se obtiene con 500 mV. Esta fue la razón por la que se decidió operar la celda con 8 M KOH y 5% de CO₂.

Después de la probable conversión de KOH en K_2CO_3 , la corriente de salida permanece constante, lo que significa que dentro del sistema ocurre algo que provoca ese comportamiento de la corriente de salida, la conversión de KOH en K_2CO_3 . Entonces, es necesario correr una prueba con K_2CO_3 como el electrolito. La concentración seleccionada fue 6 M de K_2CO_3 (98% puro), debido a que a esta concentración de KOH, la celda desarrolla la máxima corriente de salida. La idea fue encontrar la misma corriente de salida después de la probable conversión del KOH y el K_2CO_3 como electrolito. También se midió el cambio de pH con respecto al tiempo que ocurría dentro de nuestro sistema.

El electrolito fue circulado a través de la celda antes de que las mezclas de oxígeno – dióxido de carbono e hidrógeno fueran alimentadas.

Antes, durante y después del experimento, las mediciones fueron llevadas a cabo con un pH-metro (OAKTON® pH 10 series). Este dispositivo también sirve para medir la temperatura de la solución dentro del contenedor. Si se observa un cambio de pH, por ejemplo, una reducción en el valor de pH, esto indicaría una pérdida de iones OH^- . Los iones OH^- reaccionan con el CO_2 para formar CO_3^- y H_2O .

Las mediciones de impedancia fueron llevadas a cabo, antes durante y después de la adición de CO_2 . La razón de trabajar de esta forma es para encontrar algún cambio en la señal de impedancia. Esto fue realizado para trabajar con OCP (potencial de circuito abierto) y 500 mV. Estas mediciones fueron hechas solo para 4 M de KOH con 1% de CO_2 , 6 M de KOH con 1-5% de CO_2 y 8 M de CO_2 con 1 % de CO_2 .

Capítulo 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN EXPERIMENTAL

En la Figura 6 se muestra la curva de polarización catódica de la celda de combustible alcalina. Se observa que existe un decremento de potencial de la celda a partir de su potencial de equilibrio, esta disminución de potencial o sobrepotencial es originado por pérdidas irreversibles que sufre la celda debido a los dos procesos que se explican a continuación. Se pueden apreciar dos zonas en la Figura 5, como las que se describen en la Figura 2 del capítulo 4. La primera zona (región 1) es de pérdida por activación, ésta es dominante en densidades de corriente baja, $0 < i < 3 \text{ mA/cm}^2$, ver la Figura 5.

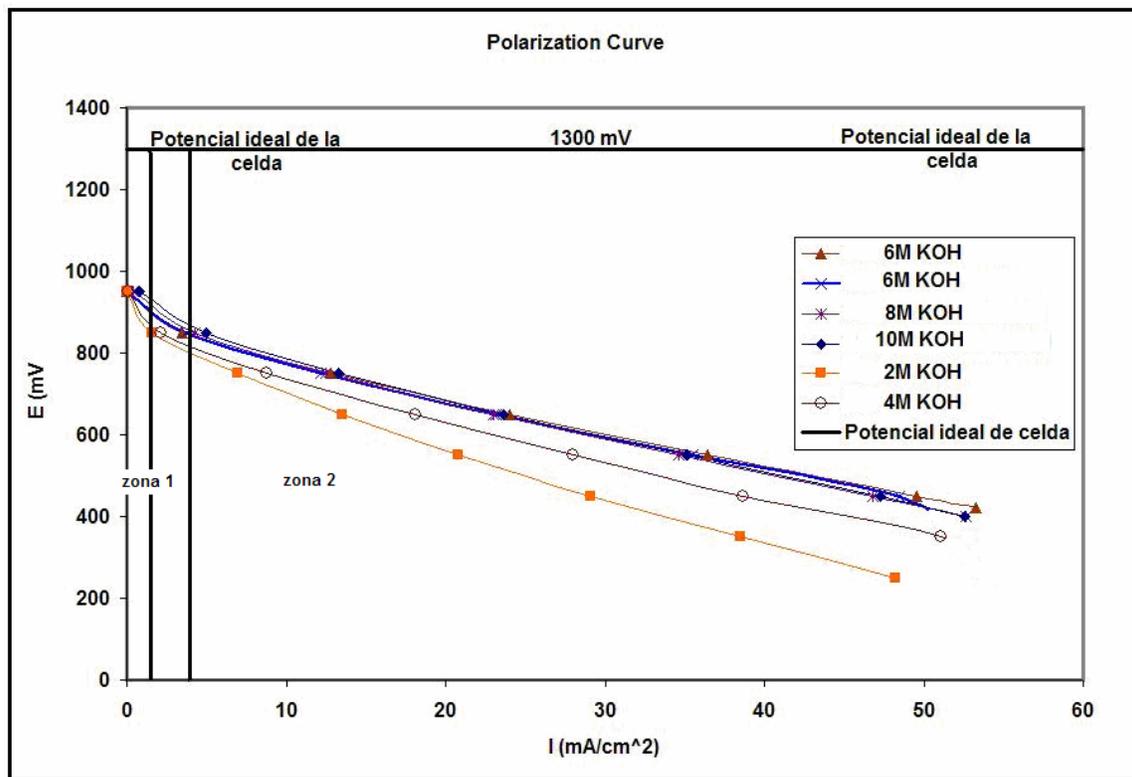


Figura 5. Curva de polarización para la celda LabCell LC50TM, como una función de la concentración de KOH

La segunda zona (región 2) es de pérdida por caída óhmica, ésta ocurre debido a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito y la resistencia de los electrones a fluir a través del electrodo, la resistencia de la celda permanece constante, por lo que la caída óhmica aumenta conforme aumenta la corriente. [3]

Se observa un incremento en el valor de la densidad de corriente cuando la concentración de KOH aumenta. Además también se observa que el valor de densidad de corriente en el rango de 900-950 mV. es aproximadamente el mismo, 1 mA/cm². La densidad de corriente aumenta conforme aumenta la concentración de KOH, pero esto ocurre sólo hasta 6M, a partir de esta concentración y para 8 y 10 M la corriente es un poco menor a la de 6 M. En esta gráfica, la máxima densidad de corriente de salida es para la concentración de 6 M de KOH. Es importante mencionar que esta curva fue obtenida sin la presencia de CO₂ en la corriente de gases.

El siguiente paso es operar la celda de combustible aplicándole un potencial catódico constante con el objeto de apreciar el efecto de CO₂ sobre la corriente que es desarrollada por el sistema. Los voltajes seleccionados fueron, 500 mV, 600 mV, y 700 mV. La razón de trabajar con estos voltajes fue tratar de prolongar la vida útil de la celda de combustible, para así evitar el desgaste del electrodo de trabajo.

De acuerdo al resultado Por el resultado de la curva de polarización, se consideró apropiado realizar una prueba adicional con 8 M de KOH utilizando 5% de CO₂, debido a que sólo existiría un cambio en el tiempo de operación y no en la señal de corriente desarrollada por el sistema. También fue necesario efectuar una prueba con una concentración 6 M de K₂CO₃ con 5% de CO₂, para determinar si el KOH se convierte en K₂CO₃. Se comparan los valores de densidad de corriente final para cada caso, ver Figura 13.

Como se muestra en las Figuras 6, 7 y 8, las gráficas de densidad de corriente vs. tiempo para una celda de combustible alcalina (Lab Cell LC50TM) contaminada por dióxido de carbono tiene una curva típica tipo sigmoidal. Esas gráficas sólo son para el

caso de 1% de CO₂ con 2 M de KOH. Se aprecia que la caída de la densidad de corriente es muy rápida para los tres potenciales aplicados.

En la Figura 6, los valores de corriente comienzan alrededor de 23 mA/cm² para 500 mV, 18 mA/cm² para 600 mV, y 10 mA/cm² para 700 mV. La máxima densidad de corriente que esta celda de combustible puede desarrollar es de 50 mA/cm². Cuando el dióxido de carbono comienza a contaminar, la densidad de corriente disminuye gradualmente y luego vertiginosamente mientras el proceso de contaminación continúa. Después de algún tiempo, entre 13 000 – 16 000 segundos, la corriente alcanza un estado estable cerca de 9 mA/cm² para 500 mV, 5 mA/cm² para 600 mV, y de 2 mA/cm² para 700 mV, en este tiempo el electrolito (KOH) podría haberse convertido completamente en K₂CO₃. Aparentemente la forma sigmoideal de la grafica de corriente vs. Tiempo se debe a la conversión de KOH en K₂CO₃.

Ahora, si la celda de combustible es operada con 1% de CO₂ y 4 M de KOH, ver la Figura 7, el valor de la densidad de corriente comienza alrededor de 42 mA/cm² para 500 mV., 22 mA/cm² para 600 mV., y de 15 mA/cm² para 700 mV. se observa también que la densidad de corriente para el caso de 500 mV., se incrementa dos veces con respecto al caso de 2 M de KOH. Para los valores de 600 mV., y 700 mV., ocurre exactamente lo mismo. También, el tiempo de conversión se incrementa.

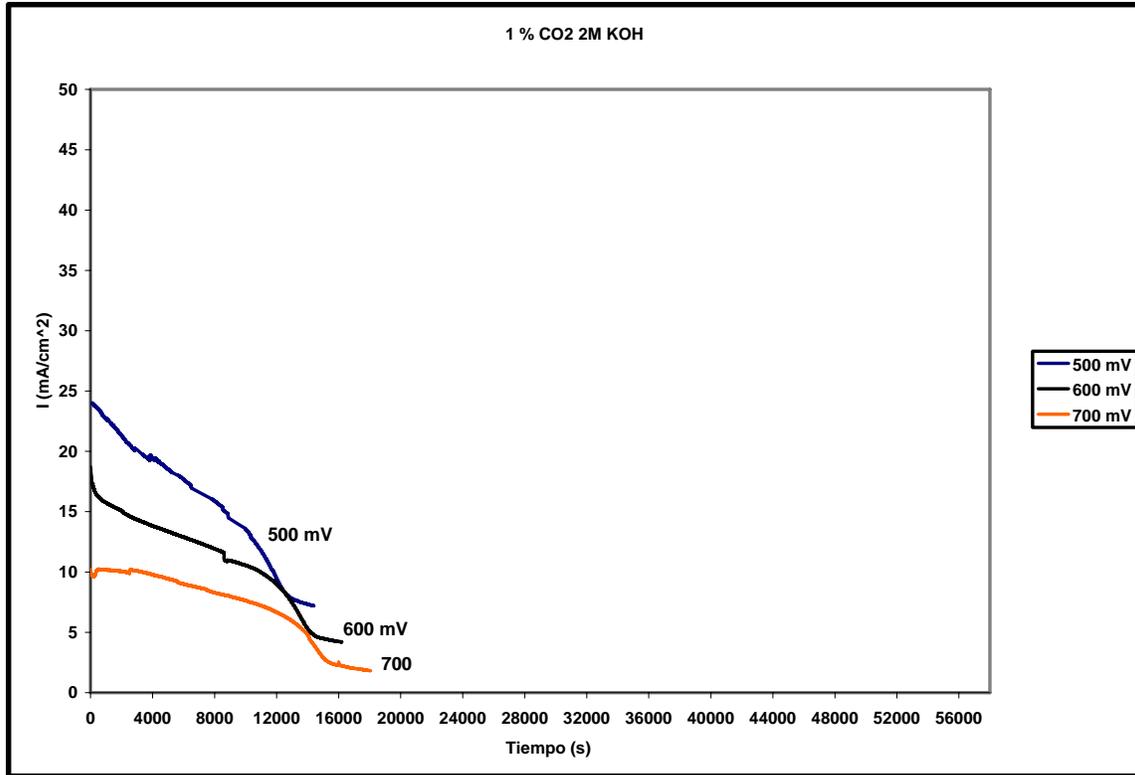


Figura 6. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50TM contaminada con 1% de CO₂ y 2 M KOH

Para el caso 6 M de KOH y 1% de CO₂, ver Figura 8, los valores de corriente comienzan alrededor de 44 mA/cm² para 500 mV, 23 mA/cm² para 600 mV, y 15 mA/cm² para 700 mV. Los valores de corriente no difieren del caso 4 M KOH. Sin embargo la diferencia es que la caída de corriente es más lenta, es fácil de apreciar para este tiempo la conversión total de 6 M de KOH. La conversión total de KOH en K₂CO₃ toma al menos 10 000 segundos, ver la Figura 12.

La corriente de salida para 1% de CO₂ para 4 y 6 M de KOH es completamente similar, la diferencia entre estas dos curvas es el tiempo total de operación, para 6 M se incrementa al doble. La corriente de salida para 600 y 700 mV tiene casi el mismo valor para los tres casos, pero otra vez el tiempo de operación es la diferencia.

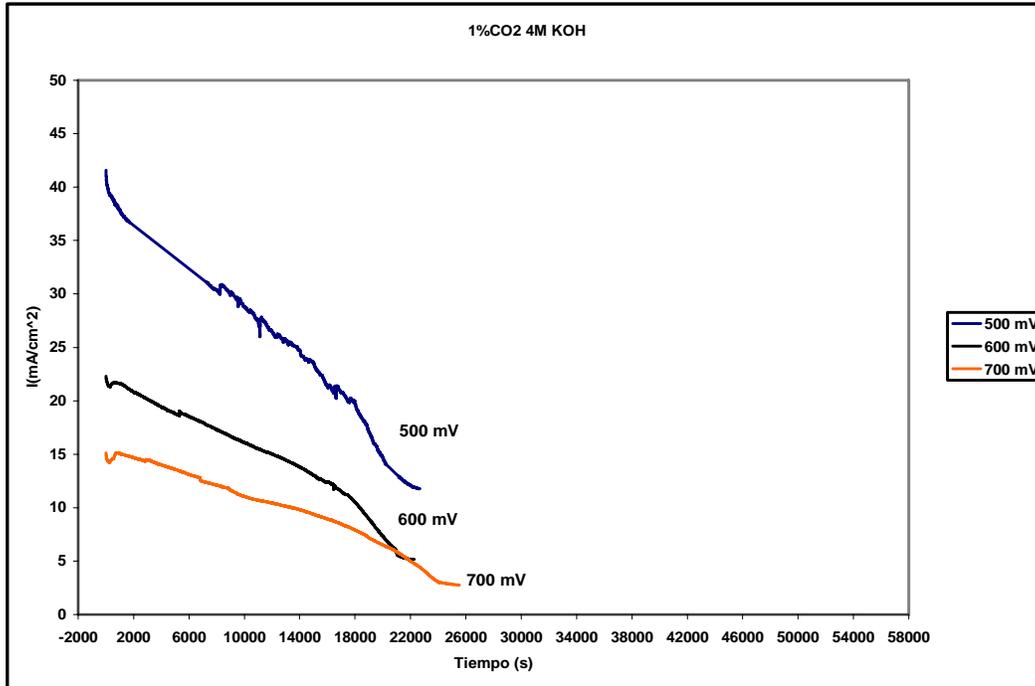


Figura 7. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50TM contaminada con 1% de CO₂ y 4M KOH

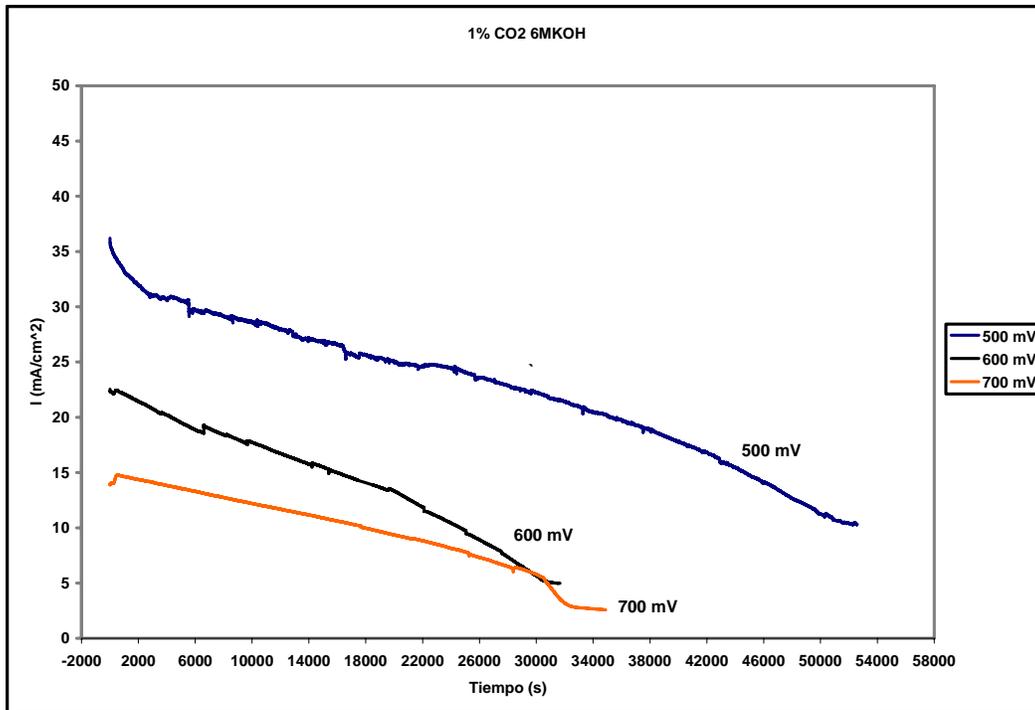


Figura 8. Corriente vs. tiempo de la celda de combustible Lab Cell LC50TM contaminada con 1% de CO₂ y 6M KOH

Se puede apreciar que las figuras 6, 7 y 8, tienen una forma sigmoideal de la corriente, esto quiere todas las curvas comienzan con un valor de densidad corriente, este valor disminuye muy rápido, después el cambio presenta una tendencia lineal y después otro cambio donde la densidad de corriente permanece casi constante. Conforme se aumenta la concentración de KOH, el tiempo de operación también se incrementa. Los tiempos de operación para, 2M de KOH están alrededor de 12 000 – 16 000 segundos, para 4M de KOH están alrededor de 20 000 – 24 000 segundos, y para 6M de KOH están alrededor de 28 000 – 32 000 segundos.

A fin de evaluar el efecto que produce el CO₂ en el comportamiento de la celda se estudia a diferentes concentraciones de KOH. En las Figuras, 9, 10 y 11, la corriente de salida depende del porcentaje de CO₂. Al usar 1% de CO₂ junto el oxidante, la caída de la corriente de salida es mucha más baja que cualquier otro porcentaje de CO₂ aplicado. Se aprecia que con un 10% de CO₂, la corriente de salida tiene una caída mucho más rápida. También fue necesario realizar una prueba sin CO₂ mezclado con O₂. Se aprecia que la caída de corriente es muy lenta; se puede considerar a la corriente de salida como si esta tuviera un valor constante. Para 600 y 700 mV, se corrió la misma prueba pero para un tiempo más corto y después de esto, se tomó el valor de la corriente de salida como constante para todo el intervalo de tiempo. Ver las Figuras 9, 10 y 11.

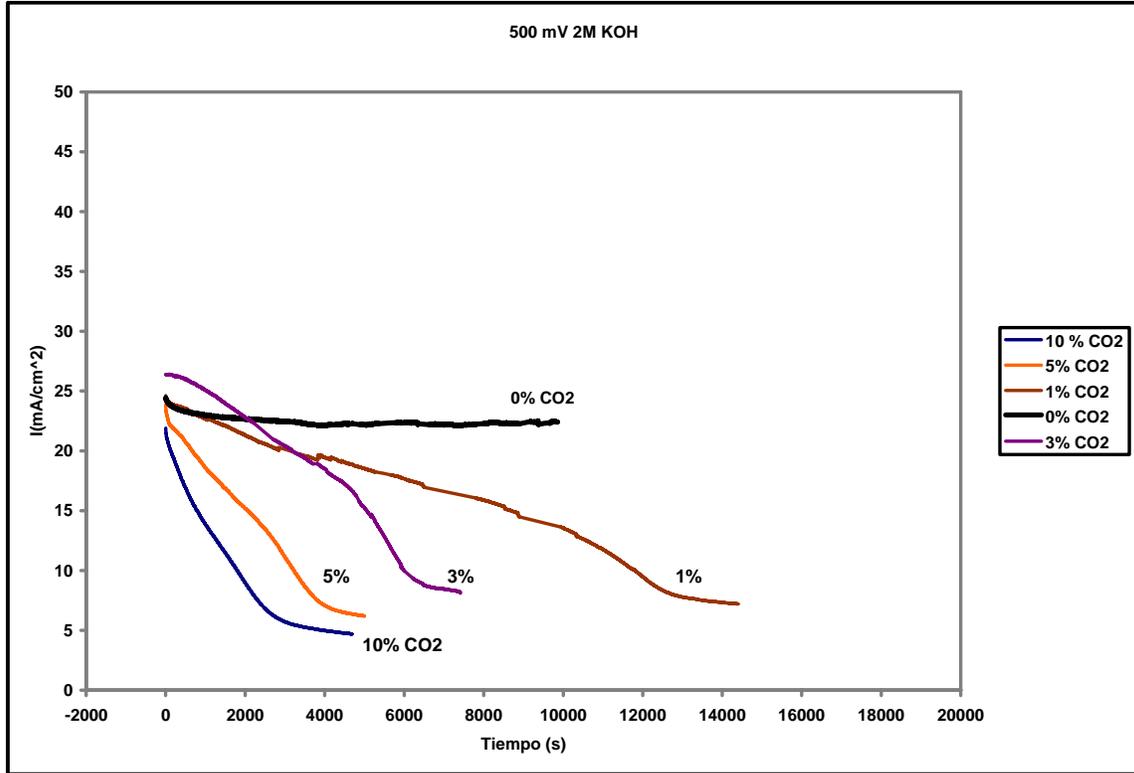


Figura 9. Densidad de corriente (mA/cm²) a 500 mV en 2M KOH con contaminación de CO₂.

Si el potencial aplicado es de 500 mV, se observa un cambio en el tiempo de operación de la celda de combustible, ver Figura 10. Si se trabaja con 0% de CO₂, es fácil apreciar que la caída de corriente de salida es insignificante, si esta se compara con los otras que sí fueron contaminadas con CO₂.

De la mezcla de gases, la 1% de CO₂ registra el mayor tiempo de operación, pero es importante conocer el tiempo total de conversión. El pH fue medido para los experimentos con 6M y 8M de KOH y también para 6M de K₂CO₃, estos datos pueden ser útiles para encontrar el tiempo total de conversión, y determinar el pH final del electrolito.

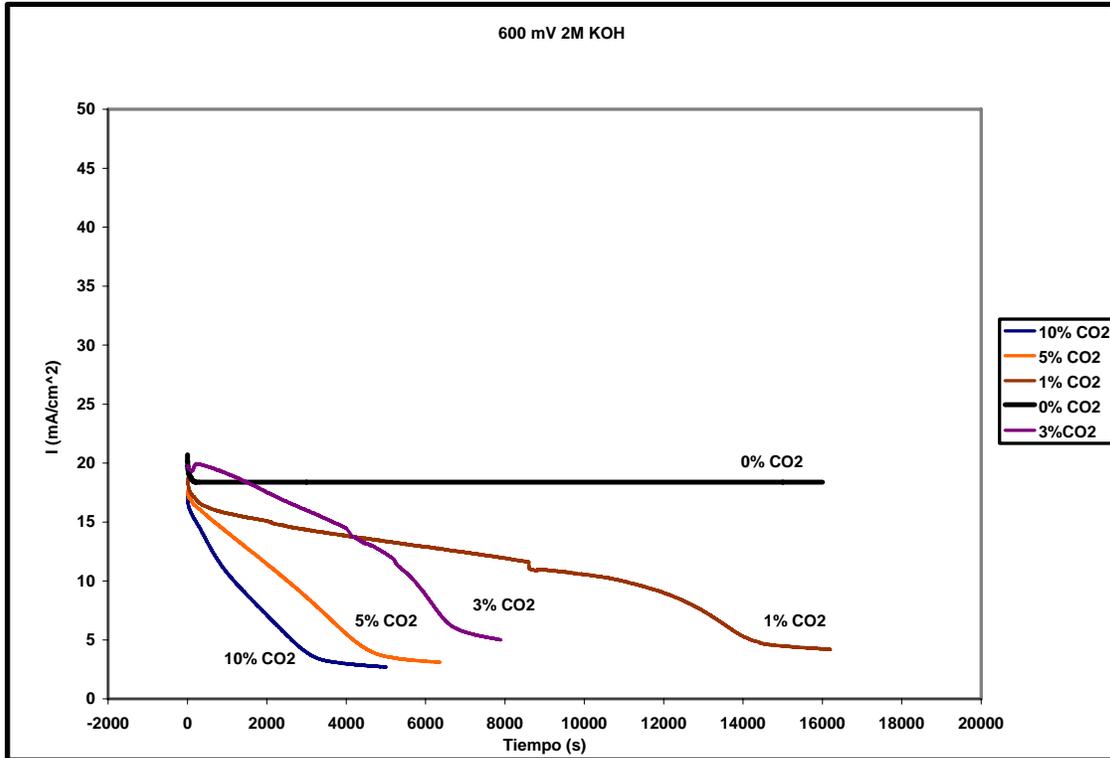


Figura 10. Densidad de corriente (mA/cm²) a 600 mV en 2M de KOH con contaminación de CO₂.

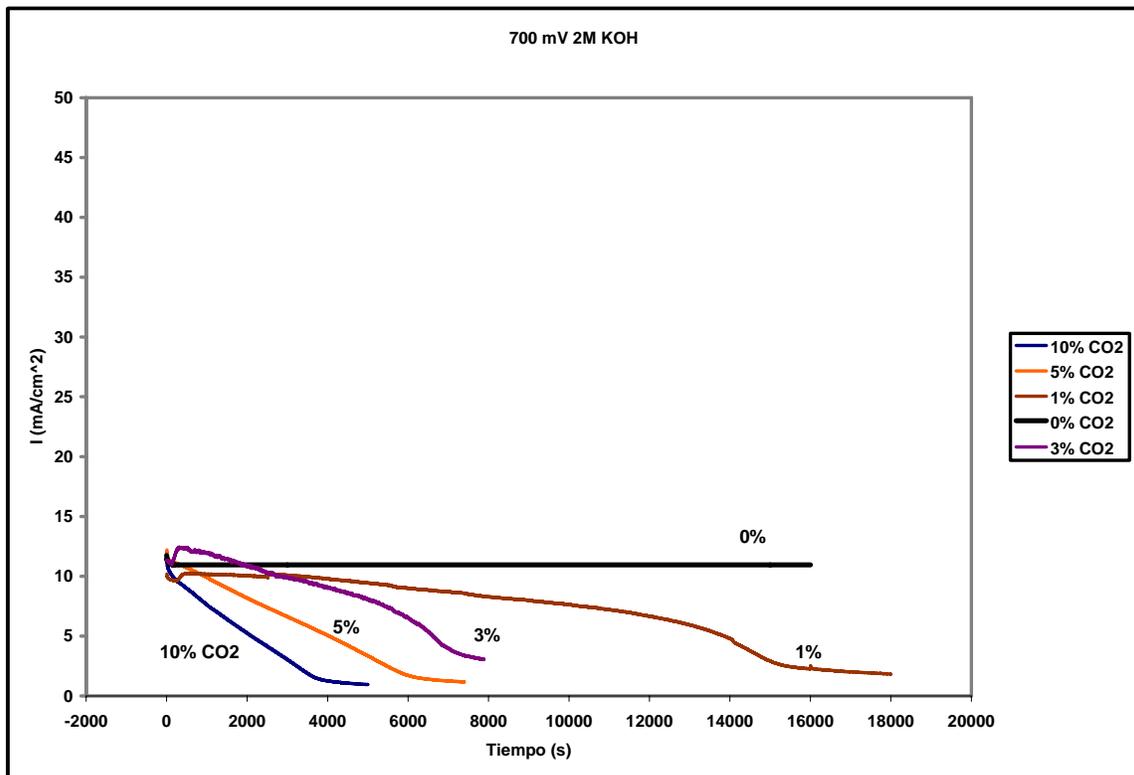


Figura 11. Densidad de corriente (mA/cm²) a 700 mV en 2M KOH con contaminación de CO₂.

Ahora, si se hace una prueba con 10% de CO_2 , la caída de corriente es mucho mayor que cualquier otro porcentaje usado de CO_2 . Esto fue hecho sólo para el caso de 2M de KOH.

Para 700 mV, ver la Figura 11, para el caso de 1% de CO_2 , la caída de densidad de corriente muestra un cambio mínimo si se compara con la curva de 0% CO_2 , el único problema que existe para este caso es que la densidad de corriente de salida es muy baja, debido a que esta es 20% menor que la máxima corriente que el sistema puede desarrollar.

La Figura 12 muestra la densidad corriente de salida en una escala semilogarítmica, la diferencia que existe en cambiar la concentración de KOH es que la corriente de salida aumenta con la concentración de KOH. Esta gráfica podría explicar mejor el tiempo total de conversión, debido a que es fácil ver una gran caída de la corriente para un cierto tiempo de operación.

El cambio de pH con respecto al tiempo también proporciona el tiempo total de conversión para la celda de combustible alcalina. La concentración de OH^- disminuye conforme el CO_2 contamina al electrolito. Después, de un cierto tiempo, la concentración de OH^- es igual a cero debido a la conversión en CO_3^{2-} , este cambio en concentración afecta el valor de pH, el cual disminuye conforme la concentración OH^- también disminuye.

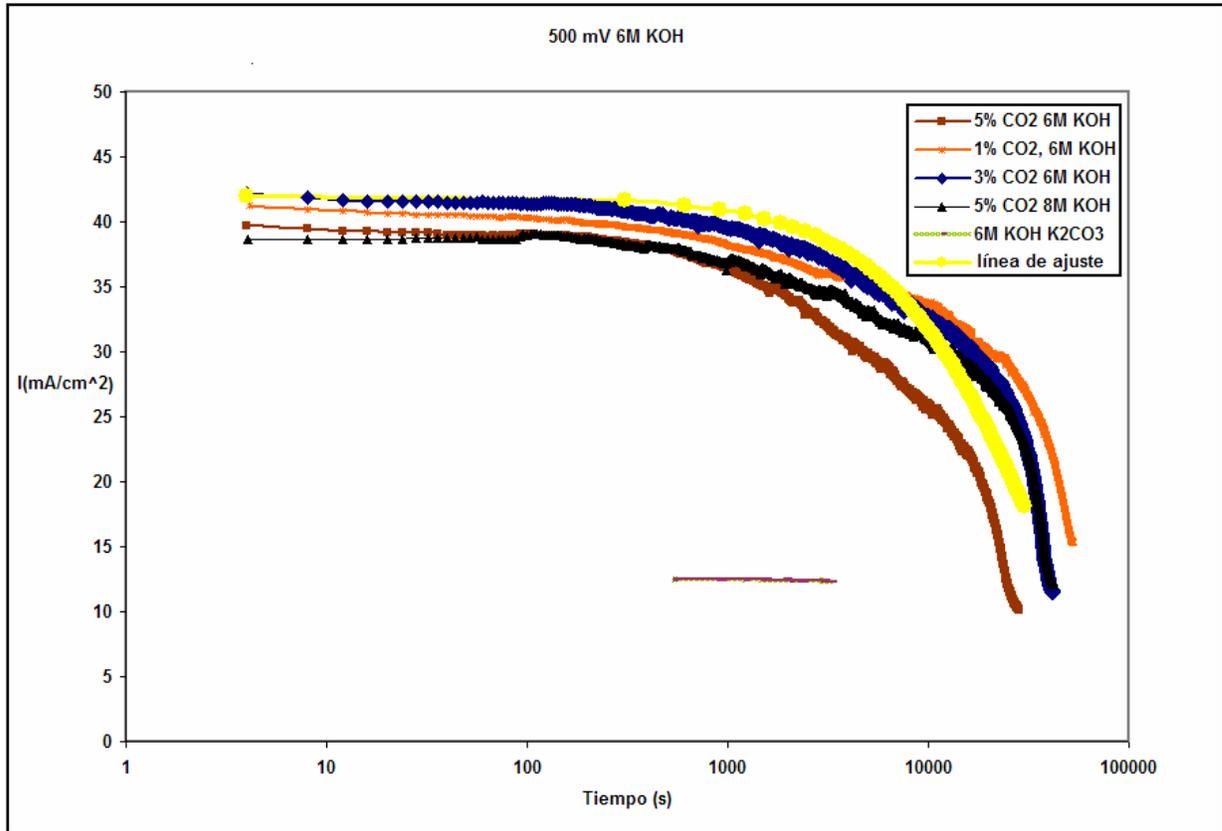


Figura12. Densidad de corriente (mA/cm^2) a 500 mV en 6M KOH, 1, 3, 5 % CO_2 ; 8M KOH 5% CO_2 y 6M K_2CO_3 .

La Figura 12 muestra las curvas de densidad de corriente con respecto al tiempo para 6M KOH contaminado con 1, 3 y 5 % CO_2 . Además, se grafican los datos obtenidos para 8M KOH contaminados con 5% de CO_2 y 6M de K_2CO_3 . Se puede ver en esta gráfica que el tiempo efectivo de funcionamiento de la celda, es aproximadamente de 1000 s. Después de este tiempo se aprecia que la densidad de corriente tiene una caída muy pronunciada y la densidad de corriente de salida es muy baja. Si comparamos la densidad de corriente para el electrolito con una concentración de 6M de K_2CO_3 es aproximadamente la misma, lo que también ayuda a hacer la aseveración de que el KOH sí se está convirtiendo en K_2CO_3 .

La Figura 13 muestra el cambio de pH con respecto al tiempo cuando la celda de combustible está siendo operada. Se observa que el pH permanece estable para un

periodo largo de tiempo, pero después del tiempo total de conversión, este disminuye su valor de una manera exponencial. En esta grafica se puede apreciar que el CO_2 si es un contaminante del KOH y con esto se ve afectada la eficiencia de la celda. Con estos datos se realizó un ajuste de las curvas usando la siguiente aproximación utilizando el programa Math Lab.

$$j = j_0 \exp(-kt) \quad (14)$$

Esta aproximación sirvió para hacer la estimación el valor de k . Este valor k representa la rapidez de reacción. El valor de k encontrado fue de 0.000028 1/s , j_0 de 42 mA/cm^2 la densidad de corriente de intercambio y t el tiempo es la variable independiente.

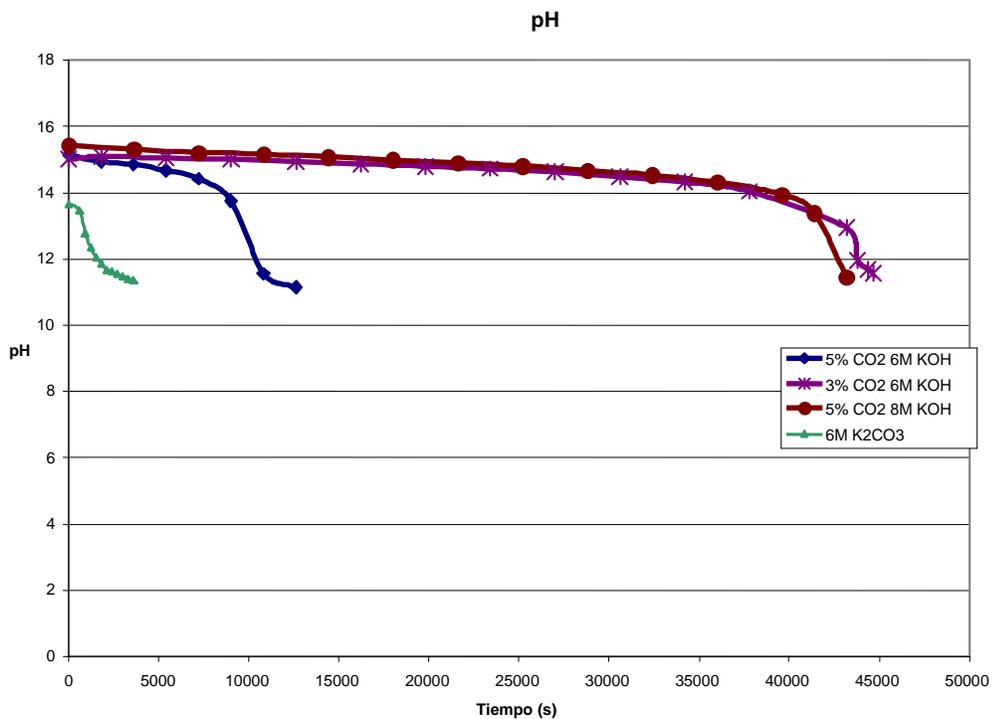


Figura 13. Cambio de pH contra el tiempo para el KOH y el K_2CO_3 .

El valor de pH para el K_2CO_3 a tiempo cero es de 13.86, si este valor es redondeado a 14 para la conversión total de OH^- en K_2CO_3 , es fácil apreciar el tiempo

total de conversión, para cualquier %CO₂. Para el caso en que la celda es contaminada con 5% de CO₂, el tiempo de conversión total es alrededor de 10 000 segundos, ahora con estos datos podemos soportar los resultados obtenidos para el caso anterior, ver las Figuras 7 y 10.

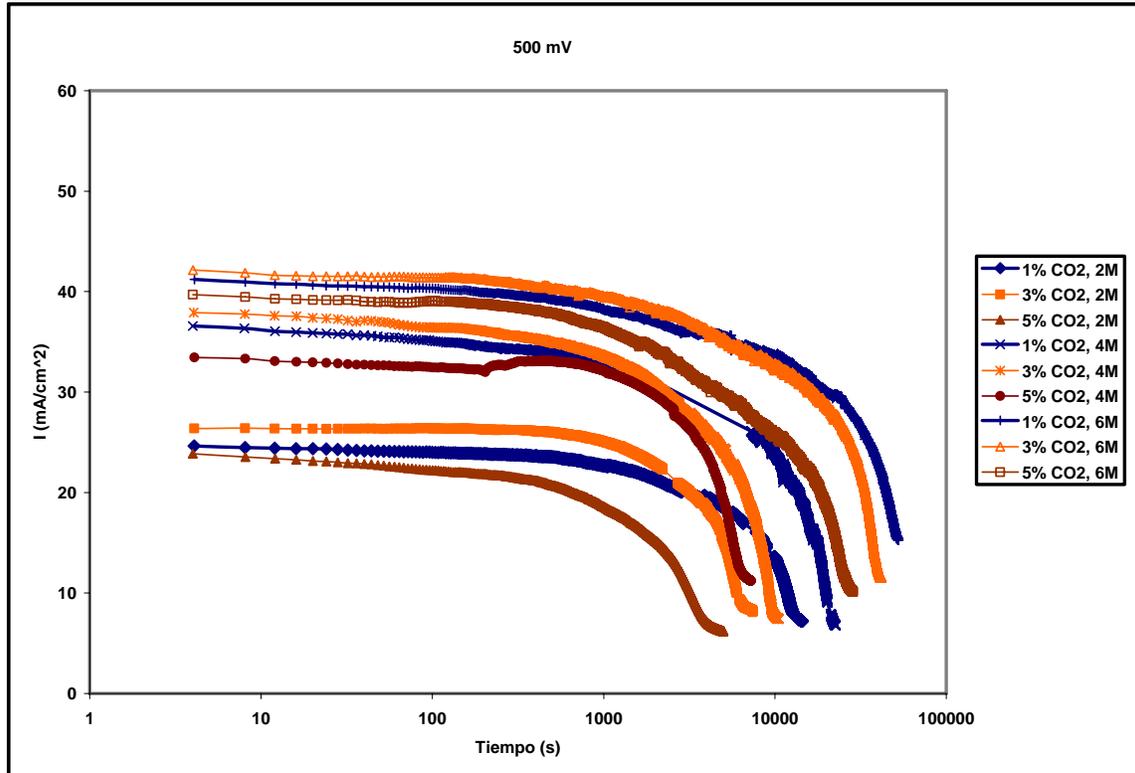


Figura 14. Corriente vs. Tiempo para 500 mV – 1, 3, 5 % CO₂, y 2,4,6 M KOH.

La Figura 14 muestra la corriente desarrollada por el sistema cuando está siendo contaminado con CO₂, para las diferentes concentraciones de KOH (2, 4 y 6 M) para 500 mV. Si la concentración de KOH se incrementa, la corriente de salida también se incrementa, pero esto sucede sólo para los casos de 2 a 6 M de KOH, porque para la concentración de 8 M de KOH, la corriente de salida es menor a 6 M. Si la concentración de KOH es mayor a 6M, el único beneficio para la celda de combustible es de incrementar el tiempo total de conversión lo que ayuda a incrementar el tiempo efectivo de operación de la celda.

La curva para el caso de 8M de KOH y 5% de contaminación con CO₂, ver la Figura 12, tiene la misma figura que la curva para 6M de KOH y 3% de contaminación. Esto confirma lo mencionado en el párrafo anterior.

La temperatura es una variable muy importante en el sistema de una celda de combustible, debido a que con un incremento de temperatura se reduce la caída óhmica, en el ánodo de la celda de combustible alcalina el hidrógeno reacciona liberando energía. La Figura 15 muestra la energía liberada como un incremento en la temperatura en función del tiempo. Esta es la razón de tener solo un incremento de 1 grado Celsius en el electrolito, para todos los casos.

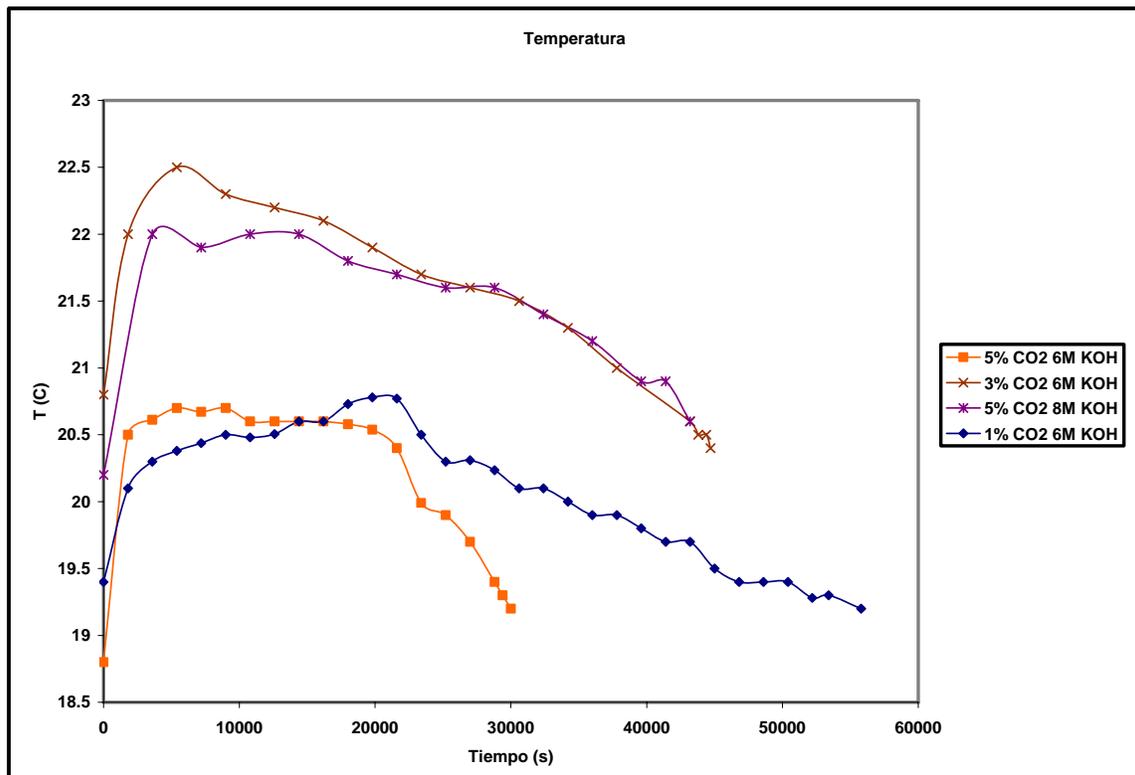


Figura 15. Cambio de la temperatura con respecto al tiempo durante la operación de la celda de combustible.

El comportamiento de la celda de combustible para el caso de 6M y los diferentes porcentajes de contaminación con CO₂, se muestran en la Tabla 8. La corriente de salida es aproximadamente la misma, debido a que se trata de la misma celda y el mismo

electrolito, donde se si aprecia una diferencia es en el tiempo de conversión total del KOH en K_2CO_3 .

Tabla 8. Comportamiento electroquímico de la LabCell LC50™, para 6M de KOH y 1, 3 y 5 % CO_2 .

Concentración KOH	Potencial aplicado (V)	% CO_2 como contaminante	i al inicio (mA/cm^2)	Tiempo total de conversión de KOH (segundos)
6M	0.5	1	41.214	52572
6M	0.5	3	42.142	41700
6 M	0.5	5	38.632	41700

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Para caracterizar la interfase medio electrolítico – ánodo y evaluar sus procesos anódicos y sus fenómenos que los caracterizan en esta investigación se usa la técnica de EIS.

Actualmente se usa la Espectroscopia por Impedancia Electroquímica, para obtener el mecanismo de la oxidación del H_2 . La distribución y obtención de los diagramas de impedancia fue llevada a cabo en un intervalo de frecuencia de 10^{-1} Hz a 20000 Hz (10 datos por década)

La Figura 16 muestra los diferentes tipos de espectros de impedancia que se obtienen con diferentes tipos de poros de electrodo [30]. La Figura 17, muestra el espectro de impedancia para la celda de combustible en 4M de KOH contaminada con 1% de CO_2 y su ajuste por circuitos equivalentes. En la Figura 20 se presenta el espectro de impedancia para la concentración 6M con 5% de CO_2 y el ajuste con circuitos equivalentes, respectivamente. El espectro de impedancia para el caso de 6M contaminado con 3% de CO_2 y el ajuste con circuitos equivalentes, se muestra en la Figura 21. Las Figura 22 muestra el caso de 8M con 5% CO_2 y su ajuste de circuitos equivalentes. La Figura 23 muestra el espectro de impedancia del K_2CO_3 y su ajuste por circuitos equivalentes.

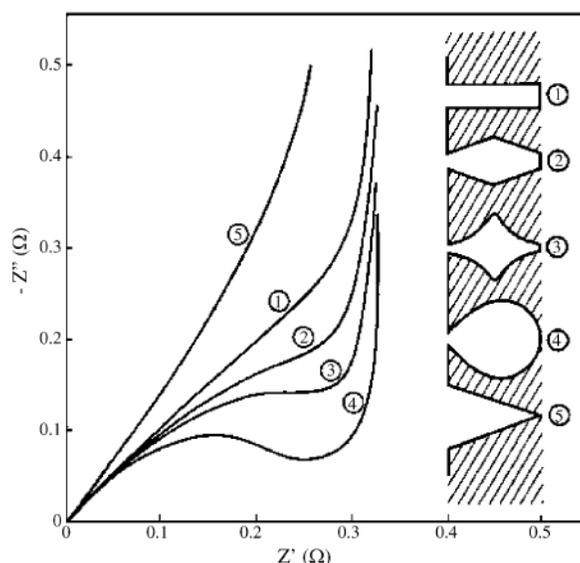


Figura 16. Impedancia calculada para distintos tipos y tamaños de poro asumiendo una interferencia capacitiva [30].

Los datos de impedancia fueron obtenidos antes y después de la contaminación con CO_2 y también a circuito abierto (OCP) y con el potencial aplicado. El potencial para todos los casos fue de 500 mV.

Los datos experimentales obtenidos por la técnica de Espectroscopia por Impedancia Electroquímica son comúnmente analizados mediante el ajuste por Circuitos equivalentes. La Mayoría de los circuitos se ajustan mediante simples componentes eléctricos, resistores, capacitores e inductores. Cuando se utiliza un elemento en el circuito, este debe de tener una representación física dentro del sistema electroquímico en estudio. Como por ejemplo, la mayoría de los circuitos equivalentes contienen un resistor que simula la resistencia del electrolito.

Con ayuda del ajuste por circuitos equivalentes se intenta hacer una aproximación del sistema mediante circuitos eléctricos que se ajustan a los datos experimentales obtenidos por Impedancia Electroquímica. Cabe recordar que la impedancia de un resistor es independiente de la frecuencia y no tiene componente imaginaria y la impedancia de un capacitor disminuye conforme se aumenta a la frecuencia. Un elemento

de fase constante (CPE) en un circuito equivalente es el ajuste que se hace cuando un capacitor no se comporta idealmente.

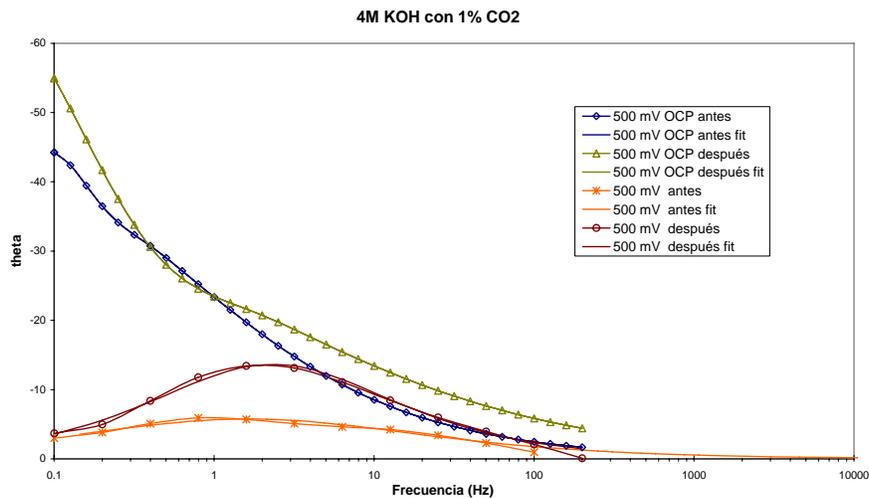
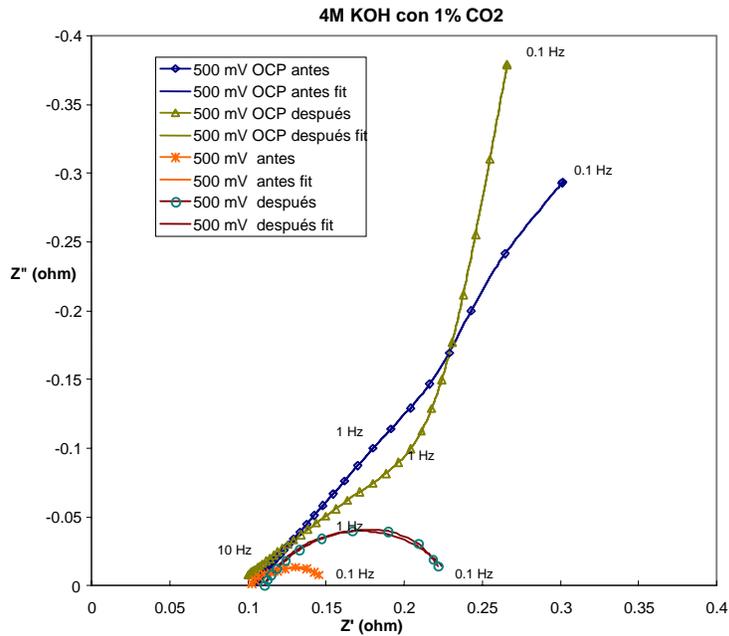


Figura 17 Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV, en 4M de KOH y 1% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.

La difusión produce lo que se conoce como la Impedancia de Warburg que depende de la frecuencia de la perturbación de potencial. A frecuencias altas la Impedancia de Warburg es pequeña debido a que los reactantes no deben de moverse muy lejos y a frecuencias bajas debe de difundirse más lejos lo que incrementa la Impedancia de Warburg.

El diagrama de Impedancia de la celda de combustible, para el caso 4M de KOH contaminado con 1% de CO₂, a OCP y un sobrepotencial de 500 mV, se muestra en la Figura 17. Cuando se hace la prueba de impedancia a circuito abierto (OCP), el espectro de impedancia consiste de dos líneas rectas aproximadamente en el límite entre las altas frecuencias y las bajas. A bajas frecuencias la parte imaginaria de la gráfica crece muy rápido convirtiéndose en una línea recta, este comportamiento es cuando se presenta conducción óhmica solamente, debido al tipo de electrodo de la celda, en este estado los electrones no están siendo excitados, debido a que no existe un potencial aplicado.

Cuando se aplica un sobrepotencial de 500 mV, se aprecia que existe un cambio en el espectro de impedancia. Este potencial aumenta la cinética de las reacciones electroquímicas. También se aprecia que existe un aumento de la curva de impedancia cinética,

Si se hace una comparación de los espectros de impedancia a circuito abierto, se puede ver que el tipo de poro del electrodo de nuestra celda es del tipo 1 o 2.

También, se aprecia que en la Figura 17, un cambio en el espectro de impedancia es observado. De la Figura 16, el espectro de impedancia tiene una forma parecida a los tipos de poro 1 y 2. A bajas frecuencias, existe un incremento en la impedancia del sistema. El ajuste por circuitos equivalentes se hizo con el programa ZView.

Los datos de Impedancia Electroquímica para cuando la celda de combustible está a potencial de circuito abierto (OCP) presentan un control por difusión y al realizar el ajuste por circuitos equivalentes con el programa ZView se determinó que el diagrama de circuito equivalente de la Figura 18 es el que mejor ajusta para este tipo de datos. Como ya se había mencionado antes, en el sistema controlado por difusión existen dos líneas rectas con cambio en la pendiente en el límite de las frecuencias altas y bajas., aproximadamente en 1 Hz.

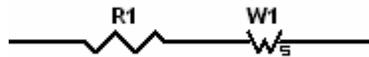


Figura 18. Circuito equivalente, Resistencia y Warburg, para los sistemas a circuito abierto (OCP).

R1 es la resistencia ohmica interna de la celda y W1 es la impedancia difusional.

Tabla 9 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 18

Concentración KOH (M)	%CO ₂	R1 ohm	W1	R1 ohm	W1
		OCP antes		OCP después	
4	1	0.1031	1.1080	0.0910	1.543
6	3	0.1263	1.102	0.0936	1.588
6	5	0.0901	1.2670	0.0931	1.5400
8	5	0.0993	1.1960	0.0998	1.9210
K ₂ CO ₃	5	0.1047	1.227	0.1043	1.2750

En la Tabla 9 se presentan los valores de los elementos del circuito equivalente. La R1 (ohm) en los diferentes casos no tiene un cambio significativo debido a que se está midiendo el potencial de circuito abierto y prácticamente se mide la resistencia del electrolito dentro de la celda de combustible. Lo que sí cambia es el valor de la impedancia de Warburg, este aumenta una vez que se ha aplicado el potencial y se mide a OCP. Nuevamente se observa que no existe ningún cambio significativo en el K₂CO₃ como se explicó anteriormente. Cabe señalar que para el caso de 8M de KOH tampoco existe un cambio significativo en la impedancia de Warburg, esto puede deberse a que este sistema está inicialmente muy concentrado.

A altas y bajas frecuencias el ángulo de fase es cercano a cero, cabe recordar que el ángulo de fase es el arcotangente de la impedancia real entre la imaginaria, debido a que el sistema es muy resistivo en los límites de la frecuencia.

Cuando se aplica un potencial a la celda de combustible se presenta un comportamiento controlado por activación. El comportamiento controlado por activación se representa por un circuito equivalente de fase constante, CPE, que en la literatura se asocia con la reactividad distribuida de la superficie, irregularidades de la superficie, rugosidad, porosidad del electrodo y con las distribuciones de potencial y corriente asociadas con la geometría del electrodo. Ver la Figura 19.

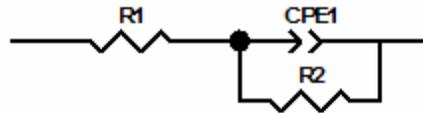


Figura 19. Circuito equivalente para el sistema controlado por activación.

R1 es la resistencia óhmica interna de la celda, CPE1 es el elemento de fase constante de la doble capa y la R2 es la resistencia a la transferencia de carga de la interfase electrificada.

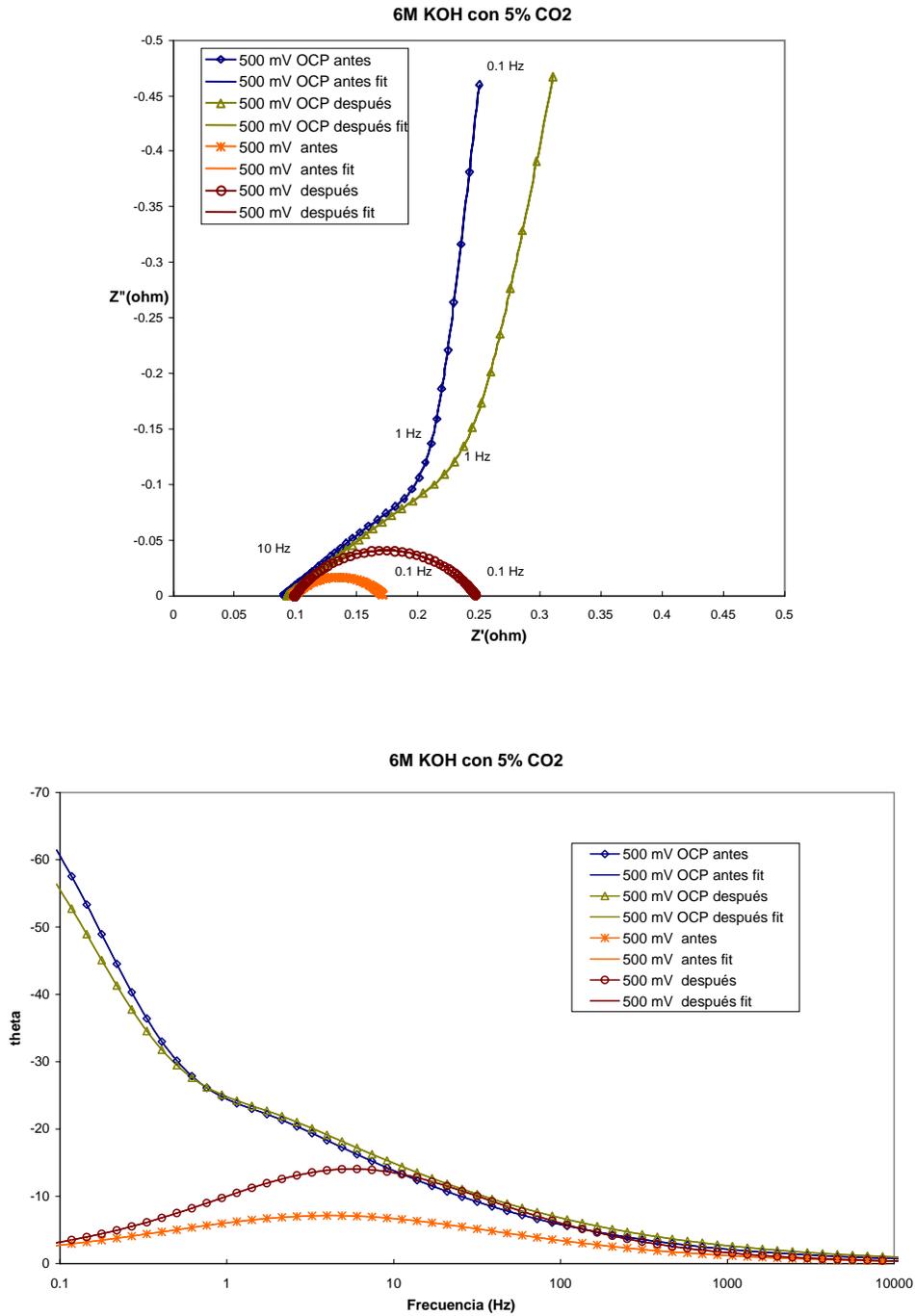


Figura 20. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 6M KOH y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.

Tabla 10 Valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 19.

Concentración KOH (M)	%CO ₂	R1 ohm	CPE1	R2	R1 ohm	CPE1	R2
		500 mV antes			500 mV después		
4	1	0.1004	0.5363	0.0618	0.1008	0.7363	0.1118
6	3	0.0906	0.5233	0.0668	0.0965	0.5828	0.1165
6	5	0.0983	0.5339	0.0738	0.0989	0.6372	0.1486
8	5	0.1006	0.5118	0.0705	0.1008	0.5325	0.1171
K ₂ CO ₃	5	0.1129	0.6334	0.0668	0.1092	0.6703	0.1141

En la Tabla 10 se presentan los valores de los elementos del circuito equivalente de la Figura 19, cuando se aplicó un potencial de 500 mV y se midió antes de contaminar la celda de combustible con CO₂ y después de contaminarla. La resistencia R1 es la resistencia del electrolito dentro de la celda de combustible. El valor del elemento de fase constante (CPE1) aumenta después de haber aplicado el potencial, así como el valor de R2, lo que hace que nuestro semicírculo en el diagrama de Nyquist aumente el valor de la impedancia de la parte real e imaginaria, esto se presenta en los diferentes casos en estudio.

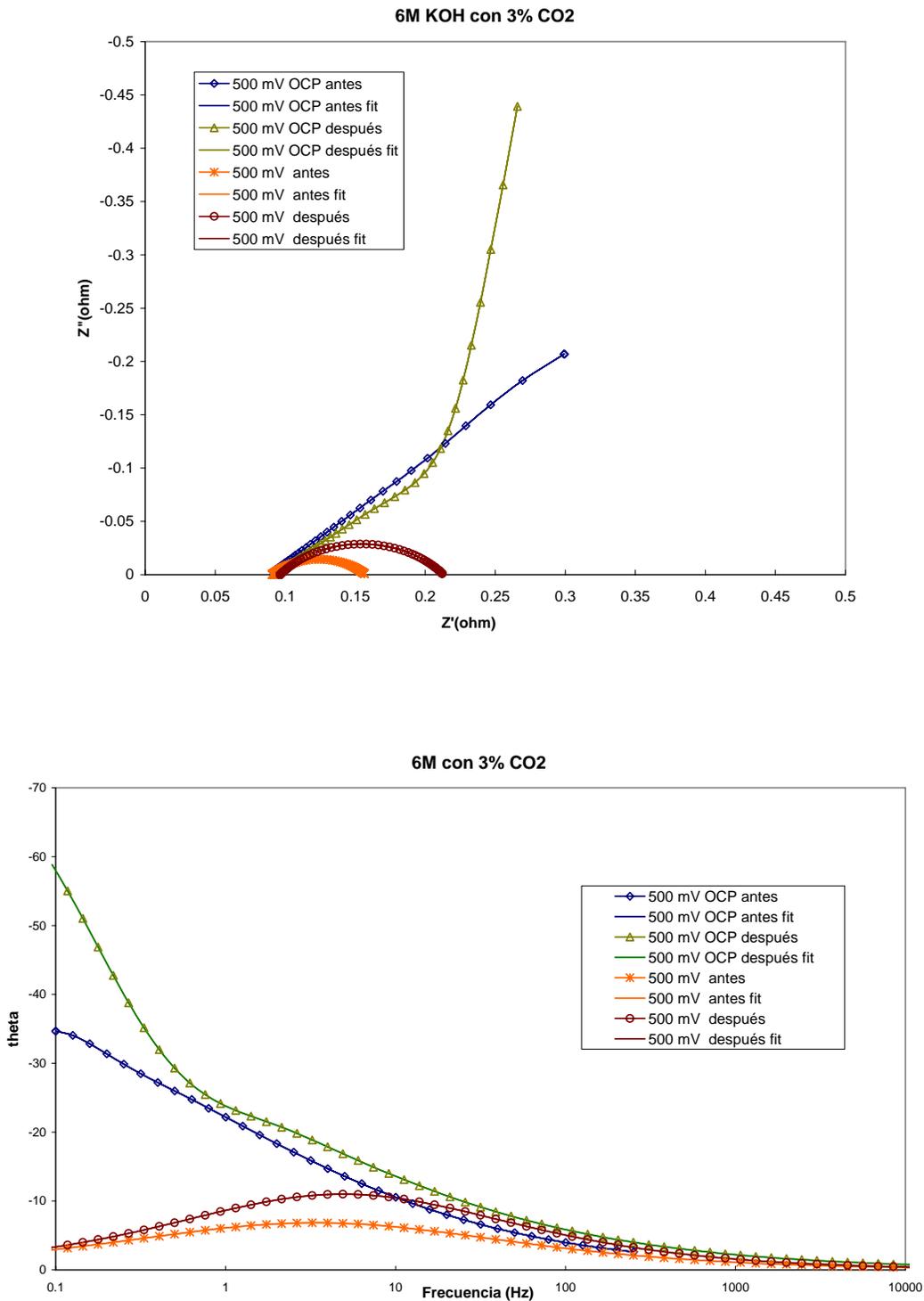


Figura 21. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia medida a OCP y 500 mV en 6M KOH y 3% CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.

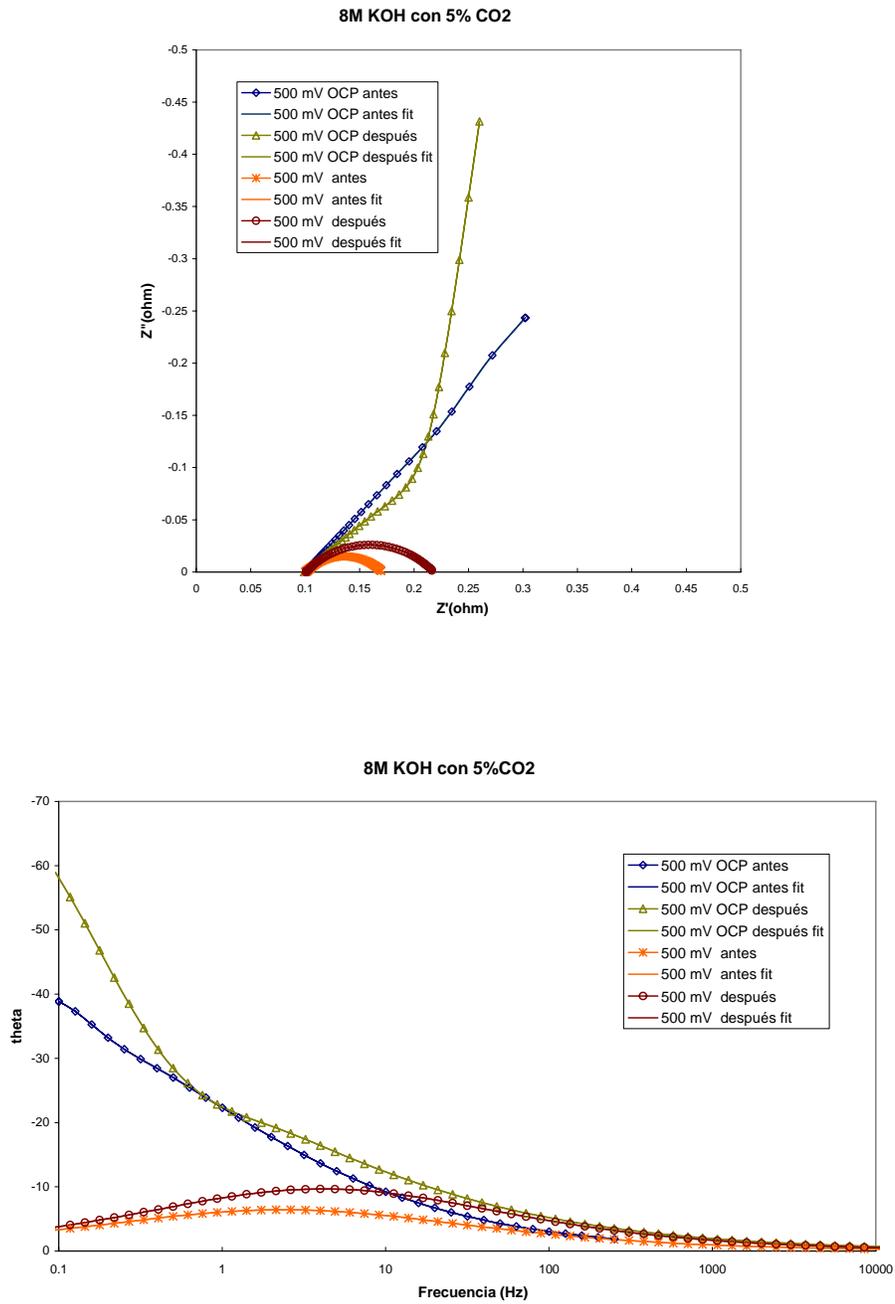


Figura 22. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 8M KOH y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes.

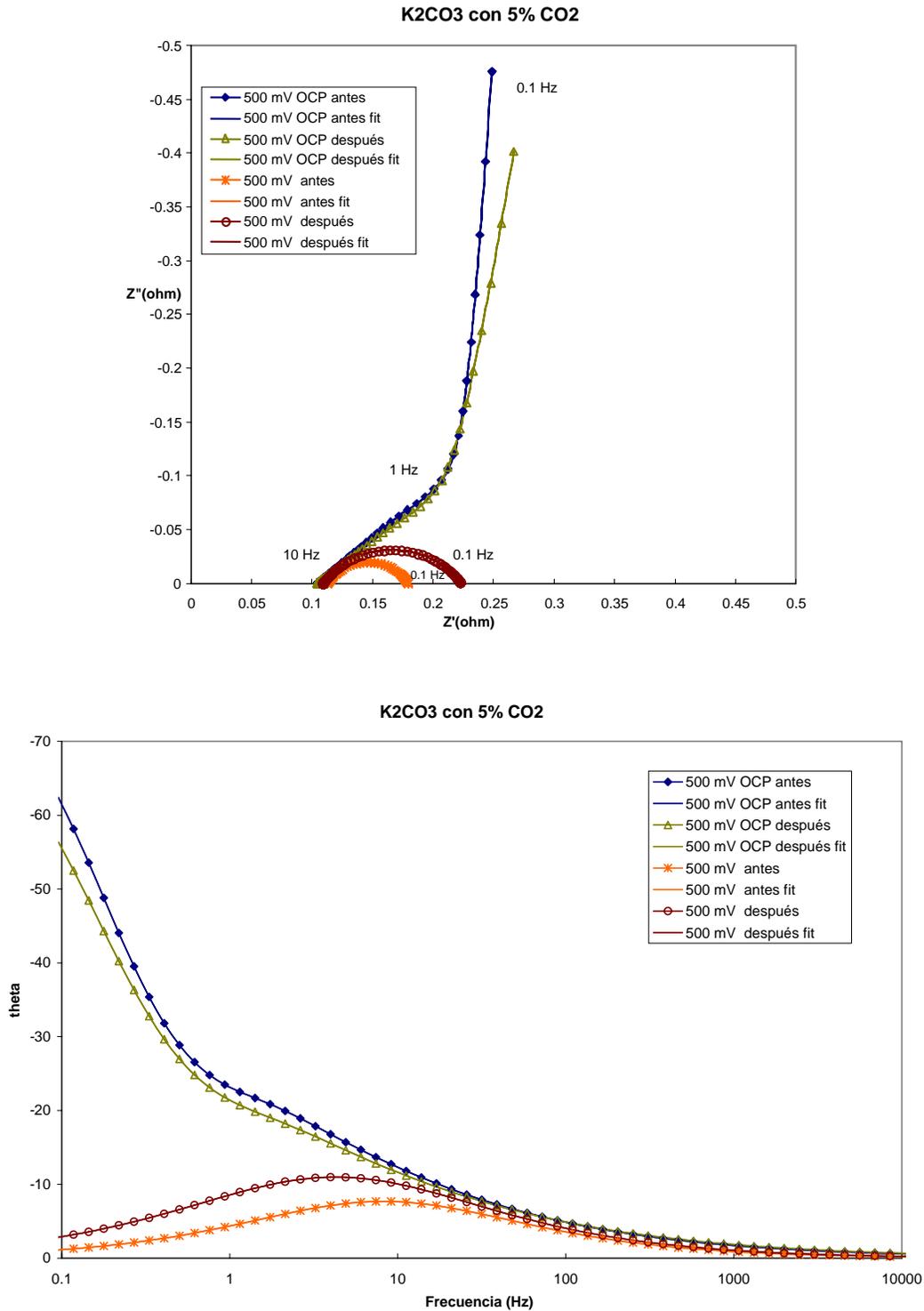


Figura 23. Diagramas de a)Nyquist y de b)Bode del espectro de impedancia de la celda de combustible medido a OCP y 500 mV en 6M K₂CO₃ y 5% de CO₂, con ajuste por circuitos equivalentes

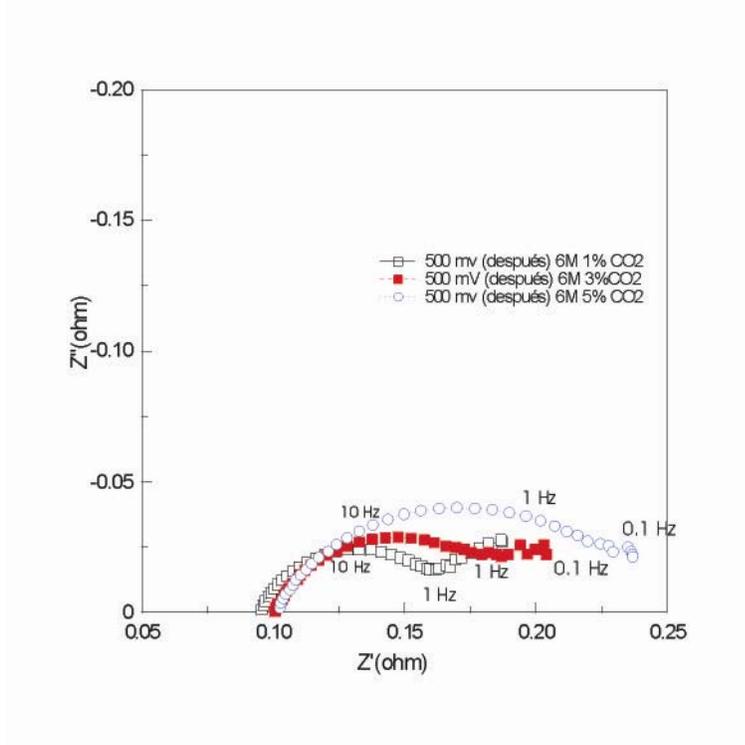


Figura 24. Espectro de impedancia para las soluciones 6M (1,3 y 5% CO₂), 8 M de KOH con 5% de CO₂ y 6M de K₂CO₃

En la Figura 24, se muestran los espectros de impedancia para las soluciones de 6M de KOH después de haber sido contaminadas por CO₂. En la grafica de Nyquist se observa que existe un ligero incremento en la resistencia de la solución conforme se aumenta el porcentaje de CO₂ presente en el flujo de gas.

En la Tabla 11 se presenta el coeficiente de difusión de la Impedancia de Warburg de los datos experimentales y se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^{*O} \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C^{*R} \sqrt{D_R}} \right) \quad (15)$$

Tabla 11 Valor del coeficiente de difusión σ para los sistemas en estudio.

Concentración KOH (M)	% CO ₂	σ (ohm cm ² s ^{1/2}) (OCP)		σ (ohm cm ² s ^{1/2}) (500 MV)	
		antes	después	antes	después
4	1	0.1605	0.1954	0.0563	0.1785
6	5	0.2201	0.2821	0.1290	0.3100
6	3	0.1618	0.2170	0.0793	0.2389
6	1	-----	-----	-----	0.3098
8M	5%	0.1585	0.2206	0.1702	0.2352
K ₂ CO ₃	5%	0.2216	0.2372	0.2373	0.2388

En la Tabla 11 se observa que el coeficiente de difusión es mayor después de que el potencial ha sido aplicado, esto nos indica que existe el fenómeno de difusión en todos los sistemas analizados, pero para el caso de K₂CO₃ el cambio en el coeficiente no es significativo, ya que en este sistema no existe una conversión del electrolito (KOH a K₂CO₃), lo que sigue confirmando que esta conversión es una de las causas principales para que la eficiencia de la celda de combustible baje, debido al fenómeno de difusión que se presenta, lo que dificulta el transporte de los iones OH⁻ a la zona de reacción.

Por todo lo analizado se observa que existen cambios en el comportamiento del sistema cuando este es perturbado y con la ayuda de la técnica de Impedancia Electroquímica podemos conocer de que cambios se tratan.

Capítulo 7

MECANISMO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE ALCALINA

Las celdas de combustible electroquímicas son dispositivos que convierten la energía química de una reacción en energía eléctrica. En una celda electroquímica se hace uso de reactivos en forma de gas, los reactivos anódico (el combustible) y catódico (el oxidante) son alimentados dentro de sus respectivos compartimentos, una capa de electrolito es situada entre los dos electrodos (porosos). La reacción de media celda en el ánodo libera electrones, los cuales son transferidos a los reactivos en el lado catódico. El circuito se completa mediante el transporte de iones de un electrodo a otro a través del electrolito.

Las reacciones de conversión de energía ocurren en los electrodos, con la oxidación del combustible en el ánodo y la reducción del oxidante en el cátodo. La celda de combustible de hidrógeno y oxígeno con electrolito alcalino se muestra esquemáticamente en la Figura 3.

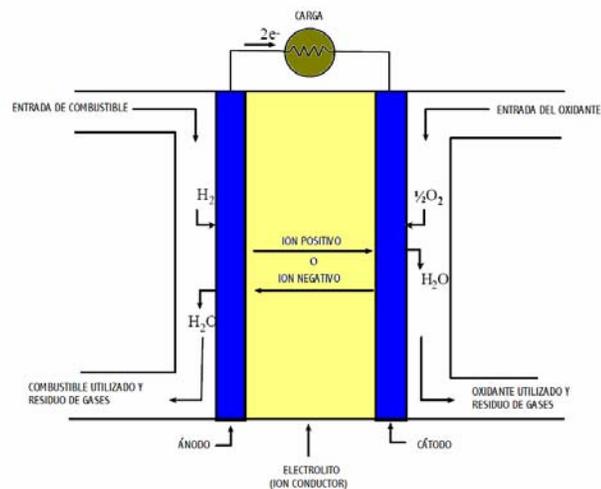
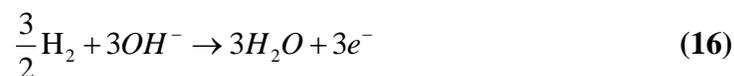


Figura 27. Esquema de la celda Alcalina de hidrógeno y oxígeno.

Proceso anódico

La reacción total de la oxidación del hidrógeno (anódica) en un medio alcalino que está siendo contaminado por CO₂ es como sigue:



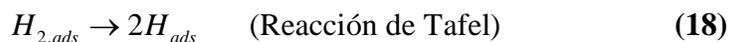
La reacción total se divide en los siguientes pasos [12]:

1. Transporte del hidrógeno molecular de la fase gas o del electrolito hacia el electrodo o la superficie de adsorción,



2. Hidratación e ionización del hidrógeno adsorbido. Existe la posibilidad de dos mecanismos diferentes.

- a) Disociación de la molécula de hidrógeno



Con una reacción subsecuente de Volmer (ionización e hidratación en ciertos puntos de la superficie del electrodo):



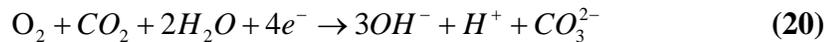
3. Desorción de los productos (H₂O) y transporte en el electrolito

La validez de un mecanismo depende en casos especiales en la estructura de la superficie de los electrodos y condiciones de operación para la corriente [11].

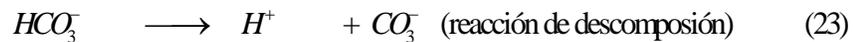
Proceso Catódico

El comportamiento electroquímico en soluciones acuosas en electrodos de platino, oro, plata o carbono (grafito) es esencialmente más complicado que para otros gases tales como el hidrógeno y el cloro. Sobre todo el rango de pH, el potencial de reposo del electrodo de oxígeno es muy lento de determinar, poca reproducibilidad y el valor es aproximadamente 100 mV menor que el valor teórico [12]. La razón de obtener un valor bajo de potencial, es que los ajustes de potencial son muy lentos y además no son reproducibles debido a las fuertes uniones de la molécula de oxígeno. El número posible de etapas de reacción es mucho mayor que el de la oxidación del hidrógeno [11].

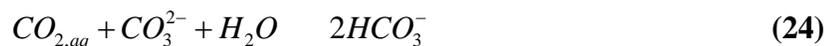
La ecuación de la reacción total para una solución alcalina contaminada por CO₂ es como sigue:



El siguiente mecanismo de reacción ocurre para la reducción de oxígeno en una solución alcalina.

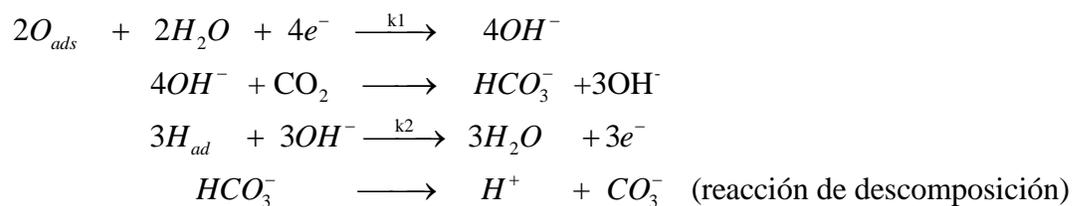


Puede presentarse el siguiente equilibrio, llamado “catálisis del carbonato” puede también estar presente en las soluciones que contienen CO₃²⁻:



Sin embargo, a menos que las soluciones buffer que contienen iones carbonato fueran usadas, los estudios que indican esta contribución pueden ser despreciadas haciendo una comparación con los equilibrios previos [31, 32]

El mecanismo total se propone como sigue:



La primera reacción es en la que el mecanismo se centra, debido a que es la reacción electroquímica que se propone que ocurre en el ánodo y la que controla ;la rapidez global.

Capítulo 8

CONCLUSIONES

Se llevaron a cabo experimentos utilizando una celda de combustible alcalina, los cuales demostraron que la eficiencia de la celda disminuye cuando el electrolito, en este caso KOH, es contaminado por la utilización de CO₂ en el flujo de entrada del oxidante.

El tiempo de operación promedio, en donde la celda de combustible no presenta una eficiencia menor a 50%, para la celda con 2M de KOH (50 mL) como electrolito es de 1000 s y para 4 y 6 M, es de 2000 a 3000 s.

La curva de polarización proporciona información de la operación de la celda de combustible, si se conoce la corriente de salida se puede calcular el potencial de la celda y viceversa. Además es importante conocer la curva de polarización para las diferentes concentraciones del electrolito, en este caso el KOH, que ayuda a determinar cómo influye la concentración en la densidad de corriente de salida. La densidad de corriente aumenta conforme se aumenta la concentración, pero para esta celda de combustible alcalina, la concentración donde se obtiene la máxima densidad de corriente es para 6M de KOH. Si se trabaja con concentraciones mayores, el beneficio de utilizarlas es en el tiempo de operación, éste aumenta, pero la densidad de corriente no aumenta ya que a determinada concentración el aumento no es proporcional.

El potencial donde se observa la mayor densidad de corriente, para cualquier concentración utilizada, es de 500 mV. La diferencia en el valor de densidad corriente de salida, para este potencial aplicado con las distintas concentraciones de electrolito, es el grado de contaminación, a mayor grado de contaminación, menor el tiempo de operación de la celda. Para prolongar el tiempo de operación cuando se utiliza CO₂ en el flujo de gases, es necesario incrementar la cantidad de KOH, ésta debe ser mayor a 6M.

La conversión de KOH en K_2CO_3 se comprueba con el pH final de la solución y con el valor de la densidad de corriente final que genera el sistema. Además el espectro de impedancia electroquímica corrobora que el producto final es K_2CO_3 . La gráfica que comprueba esta conversión es la del cambio de pH con respecto al tiempo, al final se obtiene el mismo tipo de curva, para el electrolito 6M de K_2CO_3 y las concentraciones de KOH, al final alcanzando el mismo valor de pH.

Los diagramas de impedancia presentan dos comportamientos, cuando se trabaja con potencial a circuito abierto, es controlado por difusión y cuando se trabaja con un potencial de 500 mV, el comportamiento es controlado por activación. Esto indica que el sistema o mejor dicho la cinética de reacción se ve afectada con la aplicación de un potencial, ésta incrementa, y su efecto es el incremento de la corriente de salida desarrollada por el sistema, debido a que la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno se ve favorecida.

La utilización del ajuste por circuitos equivalentes sirve para entender mediante una representación eléctrica como puede estar funcionando nuestro sistema. El circuito equivalente para cuando se trabaja a potencial de circuito abierto, indica que el sistema sólo está controlado por difusión, por lo que se utiliza un elemento de Impedancia de Warburg. Pero el circuito equivalente resultante para cuando se aplica un potencial de 500 mV presenta el término de la impedancia de la doble capa, representada por el elemento de fase constante CPE y la resistencia a la transferencia de carga R_2 .

Referencias

- [1] Hydrogen Energy and Fuel Cells, Final Report of the High Level Group, Special Report, 2003.
- [2] M. L. Perry and T. F. Fuller , A Historical Perspective of fuel Cell Technology in the 20th Century.
- [3] U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, Fuel Cell Handbook, Sixth Edition, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation, 2002
- [4] Bockris, J. O'M and Reddy, Amulya K. N., Modern Electrochemistry 2B 'Electroics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, Second Edition, KlumerAcademic/Plenum Publishers, 2000
- [5] Larminie, J and Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained, Second Edition Wiley 2003
- [6] Atkins, P.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, W.H. Freeman and Company, New York, NY, 1986
- [7] Hooger, G, Fuel Cell Technology Handbook, CRC PRESS, 2003
- [8] J. H. Reid, US Patent No. 736 016 017 (1902); US Patent No. 757 637 (1904).
- [9] P. C. L. Noel, Fr. Patent no. 350 111 (1904).
- [10] E. Gulzow, Alkaline fuel cells: a critical view, J Power Sources 1996, 99-104.
- [11] Kordesch K., Simader G. Fuel Cells and their applications, VCH, 1996
- [12] Vielstich W. Fuel Cells: Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy, Wiley-Interscience, 1965
- [13] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, An assessment of alkaline fuel cell technology. Int J Hydrogen Energy 2002;27:507-26
- [14] Kivisaari J, Lamminen J, Lampinen MJ, Viitanen M. Preparation and measurement of air electrodes for alkaline fuel cells. J Power Sources 1990;32:233-41.
- [15] De Geeter E, Mangan M, Spaegen S, Stinissen W, Vennekens, G. Alkaline

- fuel cells for road traction. *J Power Sources* 1999;80:207–12.
- [16] M. Schulze, E. Gulzow, G. Steinhilber, Activation of nickel-anodes for alkaline fuel cells. *Appl. Surf. Science* 2001; 179:251-06
- [17] M. A. Abdel Rahim, R.M. Abdel Hameed, M. W. Khalil, Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium
- [18] Blomen LJMJ, Mugerwa MN. *Fuel cell systems*. New York: Plenum Press, 1993.
- [19] Kordesch K. *Power Sources for Electric Vehicles. Modern Aspects of Electrochemistry*, 10, Plenum Press, New York, 1975. p. 339–443.
- [20] Kordesch KV. *Outlook for Alkaline Fuel Cell Batteries. From Electrocatalysis to Fuel Cells*, Seattle, WA, 1972. p. 157–64.
- [21] Kordesch K. *Electrochemical Power Generation. International Symposium on Electrochemistry in Industry: New Directions*, Plenum Press, New York, 1982.
- [22] Kordesch K. Fuel cell R& D—toward a hydrogen economy. *Electric Vehicle Develop* 1989;8:25–6.
- [23] Kordesch K, Gsellmann J, Cifrain M. Revival of alkaline fuel cell hybrid systems for electric vehicles. *Proceedings of Fuel Cell Seminar, Palm Springs*, 1998.
- [24] Kordesch K. Intermittent use of low-cost alkaline fuel cell-hybrid system for electric vehicles. *J Power Sources* 1999;80:190–7.
- [25] AstrisEnergi Inc. (<http://www.astris.ca>), last accessed September 26, 2005
- [26] P. Gouérec, L. Poletto, J. Denizot, E. Sanchez-Cortezon, J.H. Miners, The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte, 2004,129:193-204
- [27] Kinoshita K. *Electrochemical oxygen technology*. New York: Wiley, 1992
- [28] E. Gulzow, *Alkaline Fuel Cells*, Report Institute for Technical Thermodynamics, German Aerospace Center, Pfaffenwaldring 38-40
- [29] S. Busquet, C. E. Hubert, J. Labbé, D. Mayer, R. Metkemeijer, A new approach to empirical electrical modelling of a fuel cell, an electrolyser or a regenerative fuel cell

- [30] D. D. Macdonald, Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 2005,
- [31] Sullivan B. P., Krist K., Guard H. E., *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide*, Elsevier 1993, Amsterdam, The Netherlands.
- [32] Cotton, F. Albert, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, 1988
- [33] Eckhard Karden, Stephan Buller, Rik W. De Doncker, A method for measurement and interpretation of impedance for industrial batteries, *Journal of Power Sources*, 2000, p. 72-78
- [34] F. Huet, A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 1998, p. 59-69
- [35] N. Wagner, E. Gülzow, Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 2004, p.341-347
- [36] F. Berthier, J.-P. Diard, R. Michel, Distinguishability of equivalent containing CPEs Part I. Theoretical part, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, p. 1-11
- [37] David A. Harrington, Electrochemical impedance of multistep mechanisms: a general theory, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 1998, p. 9-28
- [38] Hyun-Kon Song, Yong-Ho Jung, Kun-Hong Lee, Le H. Dao, Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochimica Acta*, 1999, 3513-3519
- [39] Andrzej Lasia, Impedance of porous electrodes, *Journal of the Electroanalytical Chemistry*, 1995, 27-33
- [40] J. Y. Song, H.H. Lee, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Two and three electrode impedance spectroscopy of lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 2002, p. 255-267
- [41] Ashaki A. Rouff, Evert J. Elzinga, Richard J. Reeder, Nicholas S. Fisher, The influence of pH on the kinetics, reversibility and mechanism of Pb(II) sorption at the calcite-water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, p. 5173-5186
- [42] Richard T. Lowson, M.-C Josick Comarmond, Geetha Rajaratnam, Paul L. Brown, The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, p. 1687-1966

