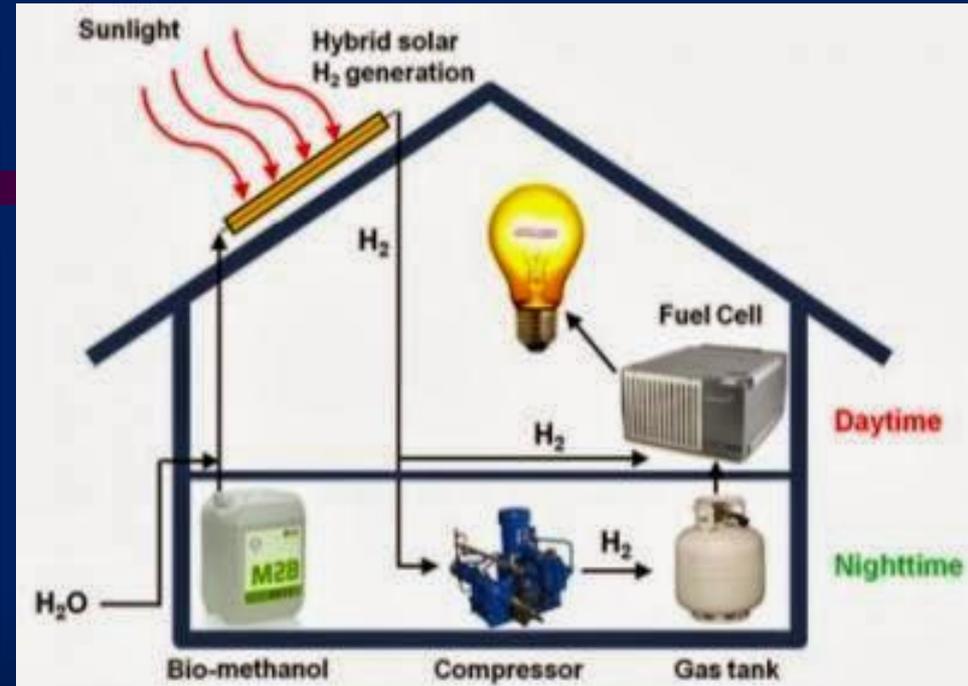
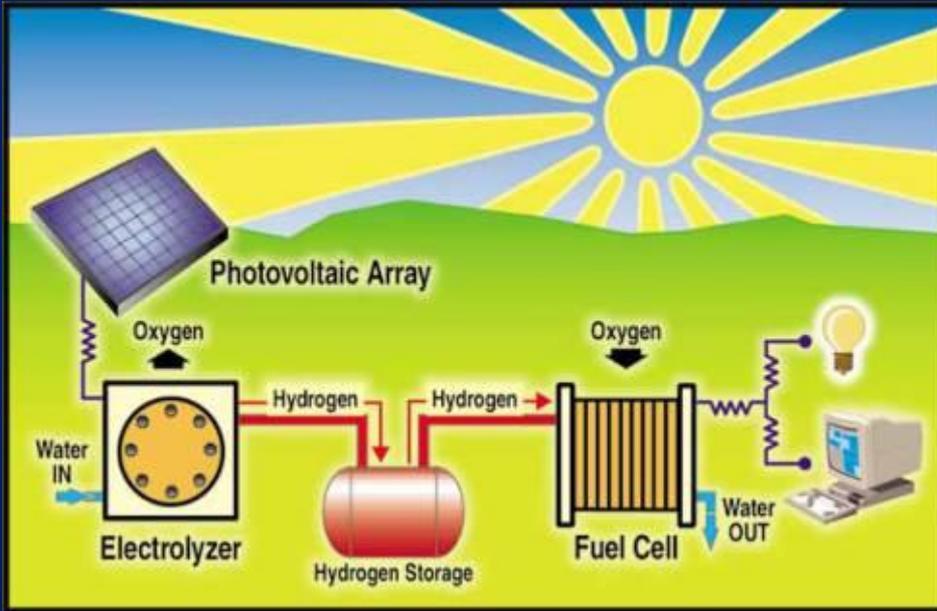


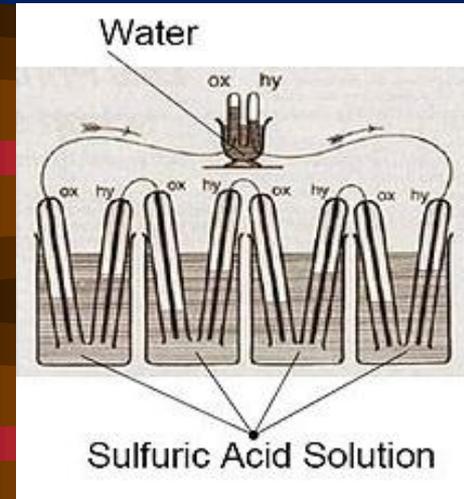
4 y 5

Electrodos de cuarta clase Aplicaciones en celdas de combustible



Historia

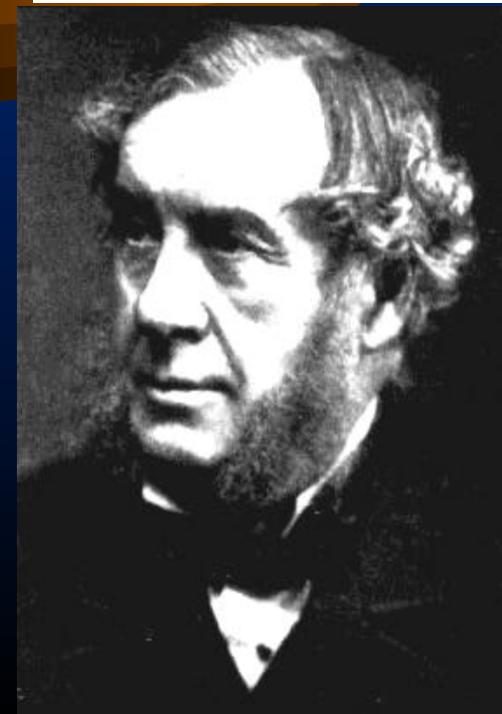
El principio de funcionamiento de la celda de combustible fue desarrollado en base a las ideas de **Michael Faraday** por el científico **Christian Friedrich Schönbein** en 1838 y publicado en enero/1839 en "Philosophical Magazine". La primera celda fue desarrollada en 1843 por **Sir William Grove**, un científico galés que utilizando materiales similares a los usados hoy en día utilizó ácido fosfórico o sulfúrico como electrolito.



En la Real academia de ciencias y filosofía decide doctorarse en física e imparte clases de electroquímica entre 1840 y 1847. Para ello estudio la pila de platino/cinc y produce energía eléctrica en conjunto con una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno. Su trabajo filosófico "On the Correlation of Physical Forces" (1846) enuncia el principio de la conservación de la energía un año antes que el físico alemán **Hermann von Helmholtz** en su famoso trabajo "Ueber die Erhaltung der Kraft".

No fue hasta 1959 cuando el ingeniero británico **Francis Thomas Bacon** que desarrolló con éxito una célula estacionaria de combustible de 5 kW pero para el medio alcalino.

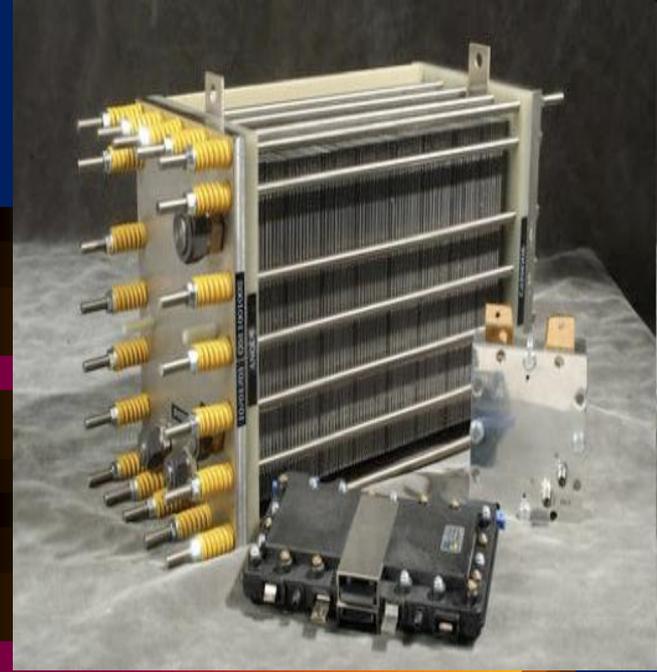
En 1959, un equipo encabezado por **Harry Ihrig** construyó un tractor basado en una celda de combustible de 15 kW para **Allis-Chalmers** que fue expuesto en USA en las ferias del estado. Este sistema utilizó hidróxido de potasio como electrolito e hidrógeno y oxígeno comprimidos como reactivos por ideas de Bacon.



4 y 5

Historia

En 1959, Bacon fue contratado por la **NASA** y con sus colegas (**Bockris, Conway, etc**) fabricaron una unidad de 5 kW capaz de accionar una máquina de soldadura, que condujo, en los años 60 a que las patentes licenciadas por **Pratt & Whitney** en USA fueran promovidas para proveer a los astronautas de electricidad y agua potable a partir del hidrógeno y oxígeno disponibles en los tanques de la nave espacial.



Las primeras unidades fueron creadas en cambio para propulsión, con licencia de **General Electric**, y así se desarrolló la primera pila de membrana de intercambio de protones (**PEMFCs**) para las misiones espaciales **Gemini**. La primera misión que utilizó **PEMFCs** fue la **Gemini V**.

Sin embargo, las misiones del Programa **Apolo** y las misiones subsecuentes **Apolo-Soyuz**, del **Skylab** y las de los transbordadores **Atlantis** utilizaban celdas de combustible basadas en el diseño de Bacon.



Historia

UTX, subsidiaria de UTC Power fue la primera compañía en fabricar y comercializar un sistema de celdas de combustible estacionario a gran escala, para su uso como central eléctrica de cogeneración en hospitales, universidades, y grandes edificios de oficinas.

UTC Power continúa comercializándola bajo el nombre de PureCell 200, un sistema de 200 kW, y sigue siendo el único proveedor para la NASA para su uso en vehículos espaciales. Además está desarrollando celdas de combustible para automóviles, autobuses, y antenas de telefonía móvil.

En el mercado de automóviles, UTC Power fabricó la primera capaz de arrancar a bajas temperaturas: la célula de membrana de intercambio de protones.

Los materiales utilizados eran extremadamente caros y las celdas de combustible requerían hidrógeno y oxígeno muy puros. Las primeras celdas de combustible solían requerir temperaturas muy elevadas que eran un problema en muchos usos.

A pesar de su éxito en programas espaciales, estos sistemas se limitaron a aplicaciones especiales, donde el coste no es un problema. No fue hasta el final de los años 80 que las celdas de combustible se convirtieron en una opción real para uso más amplio. Varias innovaciones, catalizador con menos platino y electrodos de película fina bajaron su coste, haciendo que el desarrollo de sistemas PEMFC (para, por ejemplo, automóviles) comenzara a ser realista.

6

Nuevos Combustibles: hidrógeno

La energía bajo la conversión convencional térmica produce contaminantes químicos como ser dióxido y monóxido de carbono, los cuales son expelidos a la atmósfera. Su conversión en electricidad mediante máquinas produce además contaminación sonora con una baja aún mayor en el rendimiento hacia trabajo útil.

El uso de combustibles carentes de carbono, azufre, nitrógeno y cloro, como el hidrógeno, produce la ausencia del primer factor (y por ende disminución del efecto invernadero) pero no el segundo.

El problema seriado de conversión de energía química, en mecánica y luego en eléctrica, ha sido solucionado mediante **celdas de combustible** o **pilas de combustible**.

Quizás el Programa más exitoso haya sido el de Unión Europea y Japón en los que existe un compromiso al **2050** de incorporar este tipo de combustible en un **25 %** del total de uso variado de combustibles sean convencionales o biocombustibles.

6

CICLO COMPLETO DE LA TECNOLOGIA DEL HIDROGENO

1) Producción del Combustible

- a) Electrólisis del agua
- b) Reformado de los hidrocarburos y biocombustibles.

2) Almacenamiento y Transporte de Hidrógeno

- a) Nanoestructuras de carbono
- b) Hidruros de litio, paladio y aleaciones AB_5 o AB_2
- c) Crioalmacenamiento (Ciclo Linde-Hampsen)
- d) Compresión a más de 120 atm.

3) Conversión eléctrica de energía

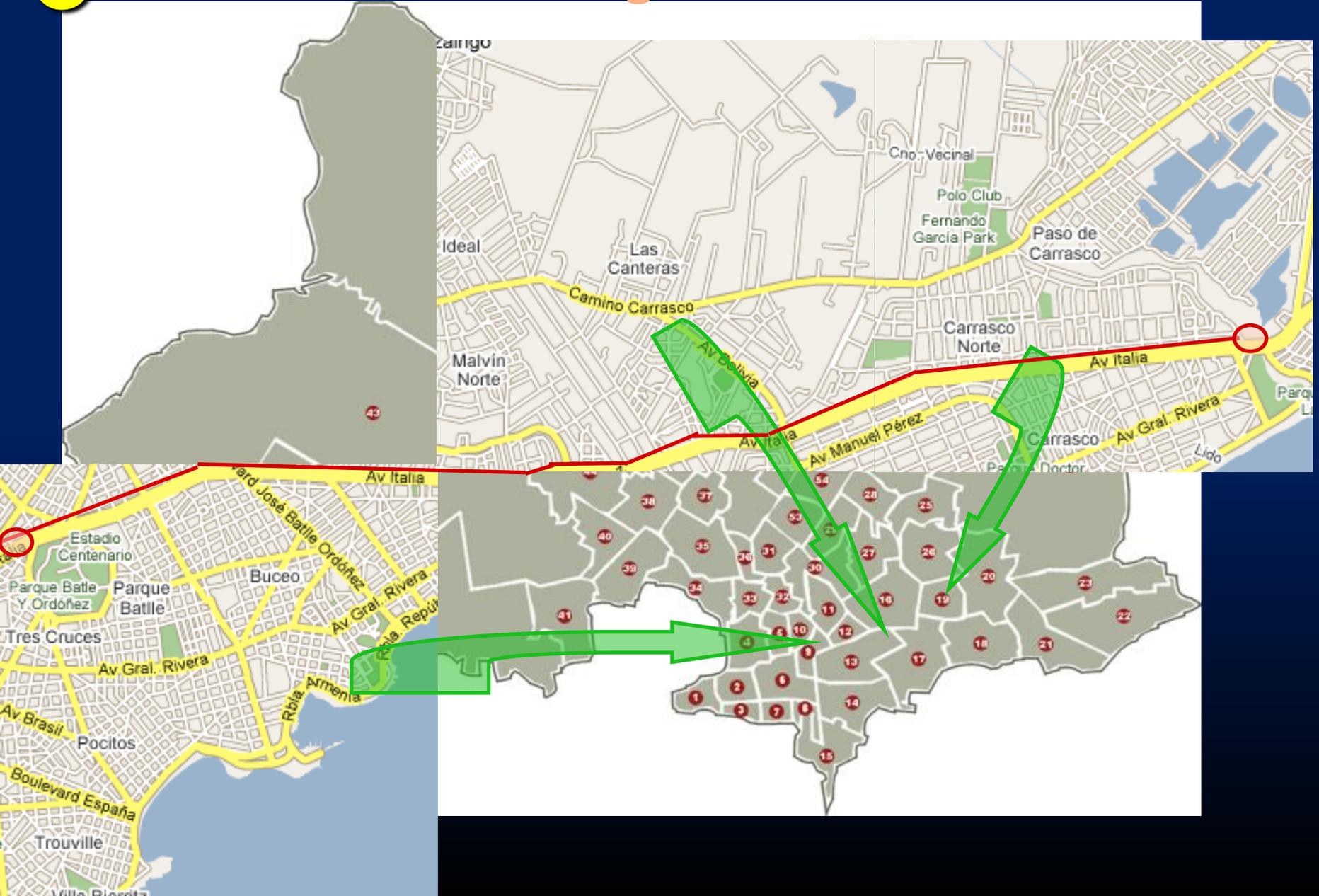
- a) Electroquímicamente por medio de pilas, baterías recargables y celdas de combustible
- b) Térmicamente mediante motores de combustión interna (Miller y Atkinson).

4) Reingeniería del Proceso para la sustentabilidad

- a) Retro-electrólisis en medio alcalino sobre electrodos de platino/paladio
- b) Descomposición catalítica en óxidos de tierras raras

6

El corredor eléctrico en la ciudad Mesa de Energía CONICYT 2004



6 El corredor eléctrico en la ciudad



6 El corredor eléctrico en la ciudad

El corredor eléctrico en la ciudad debe ser puesto en marcha mediante Unidades eléctricas puras o híbridas; Proyecto PNUD-GEF.

Omnibus eléctricos con dos celdas de hidrógeno/aire de 50 KW y una de repuesto de Ni/MH de 75 KW, 35 unidades en 300 km en San Pablo, Los Angeles, Tokyo, El Cairo, Delhi, Shangai, México, etc con Asociación de empresas privadas y del Estado de cada país.

Las unidades en San Pablo fueron construidas por EMTU en Asociación con Ballard, Petrobras, MarcoPolo, etc.



6 El corredor eléctrico en la ciudad

El vehículo mide 12 metros y tiene capacidad para 63 personas, una de ellas en silla de ruedas, y está previsto que cubra un trayecto de 33 kilómetros en la capital paulista.

Su puesta en marcha es fruto del Proyecto Autobús Brasileño a Hidrógeno, desarrollado por el Gobierno nacional y la EMTU, con un costo de 16 millones de dólares.

El bus híbrido tiene autonomía para 300 km con el uso del hidrógeno.

Si es necesario, puede realizar hasta 40 km sólo con la energía almacenada en las baterías. Puede ser utilizado sólo con la pila de combustible, sólo con las baterías o de modo simultáneo.

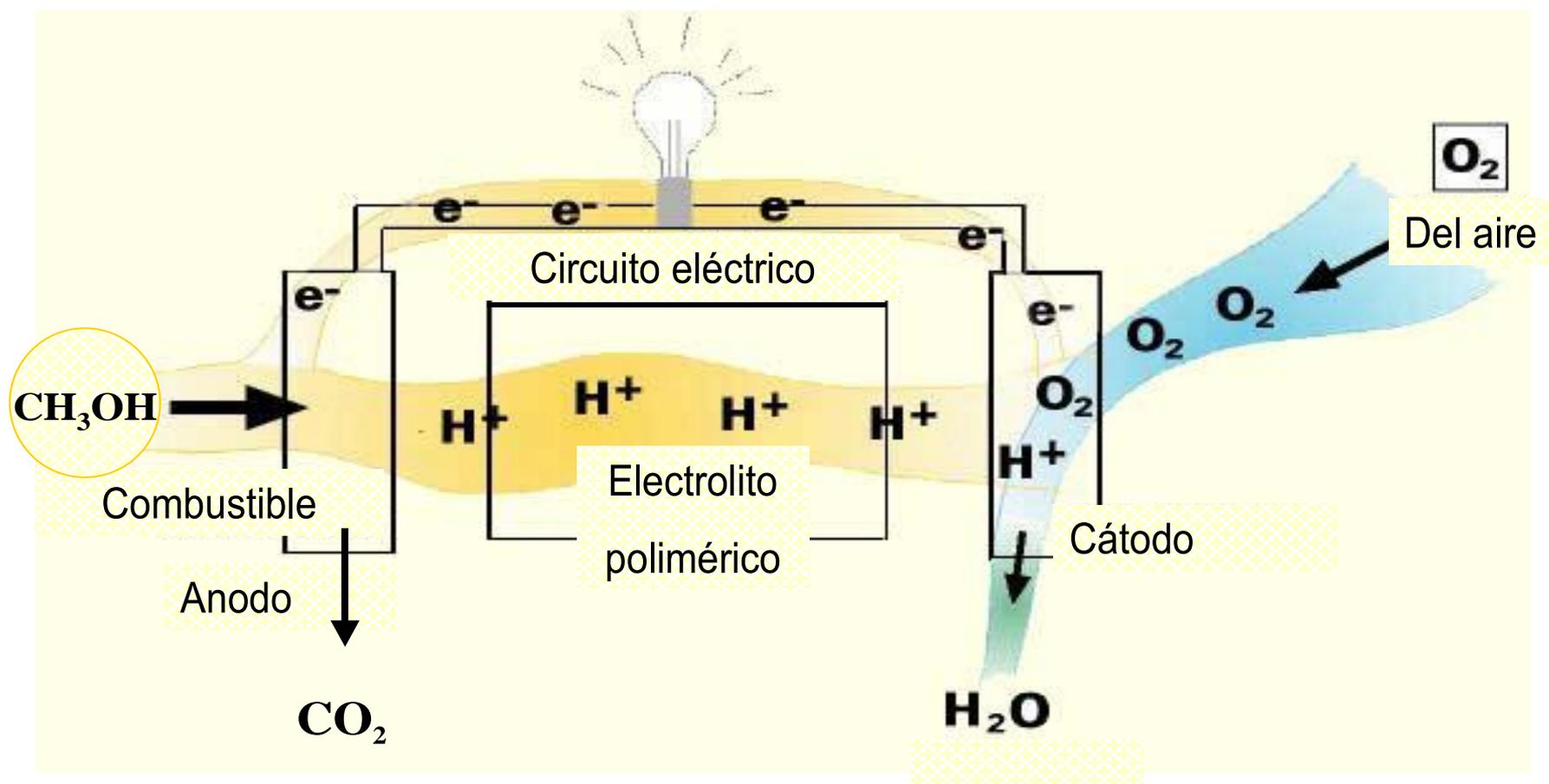
Dispone de una capacidad de 45 kg de hidrógeno en nueve tanques, y presenta una media de consumo de 15 kg cada 100 km.



6

PILAS DE COMBUSTIBLE.

El funcionamiento

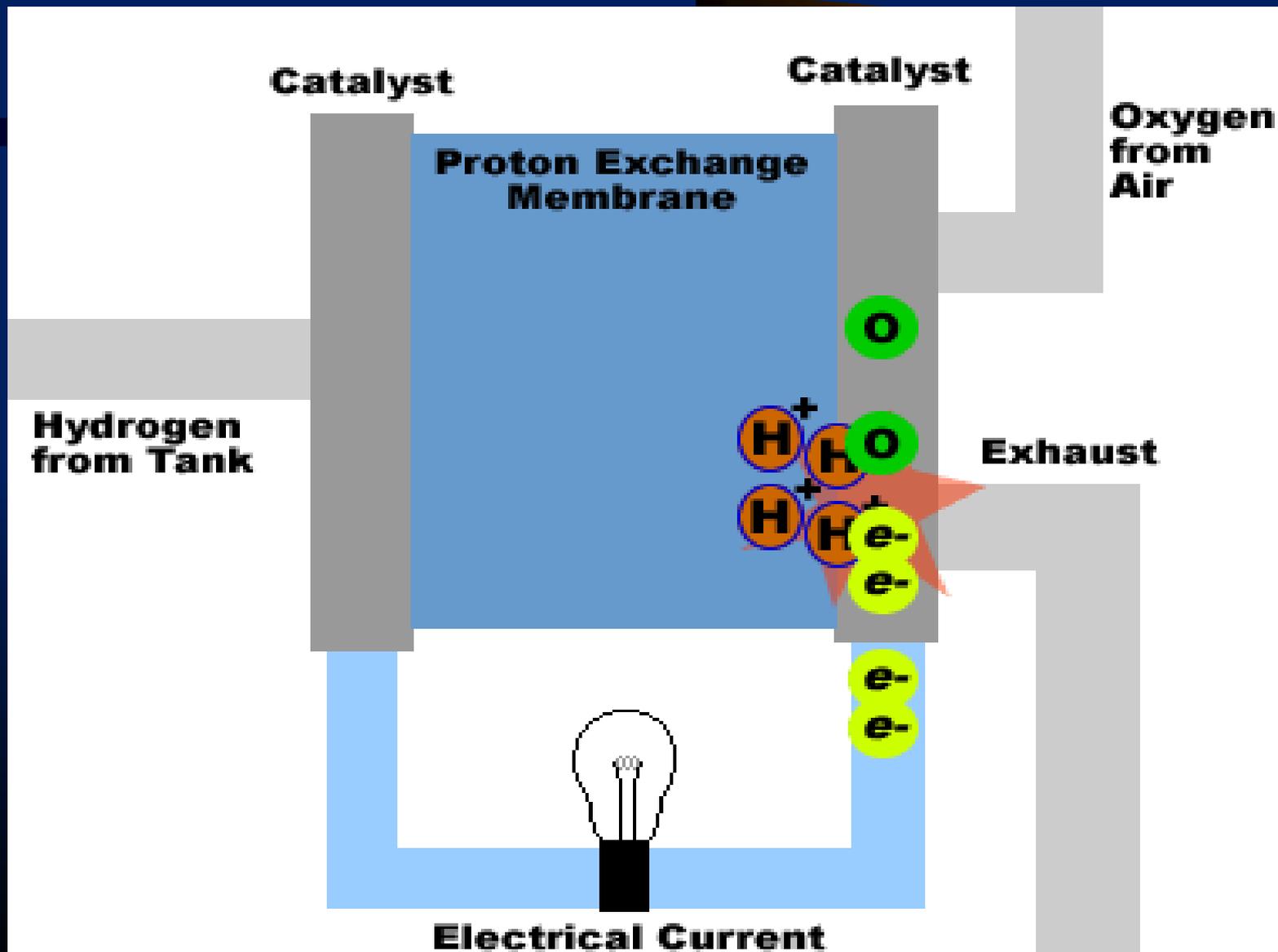


6

PILAS DE COMBUSTIBLE.



How.exe



6

PILAS DE COMBUSTIBLE.

Características principales

- ❖ **Energía sustentable y para algunos casos renovables**
- ❖ **Alta fiabilidad**
- ❖ **Consumo de combustible adecuado (baja contaminación)**
- ❖ **Ausencia de contaminación sonora**
- ❖ **Ausencia de partes móviles (sin desgaste mecánico)**
- ❖ **Alta eficiencia teórica (> 90 %)**
- ❖ **Facilidad de transporte y montaje**

6

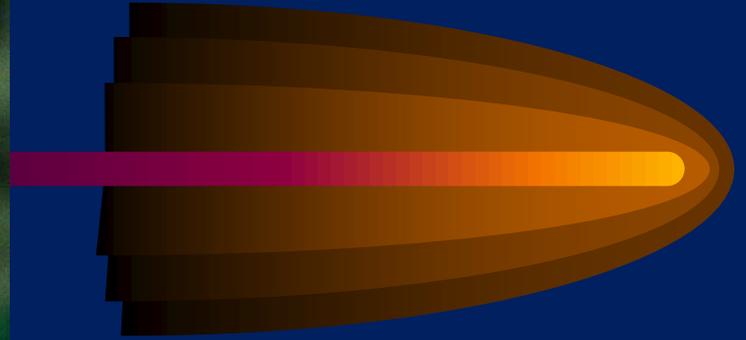
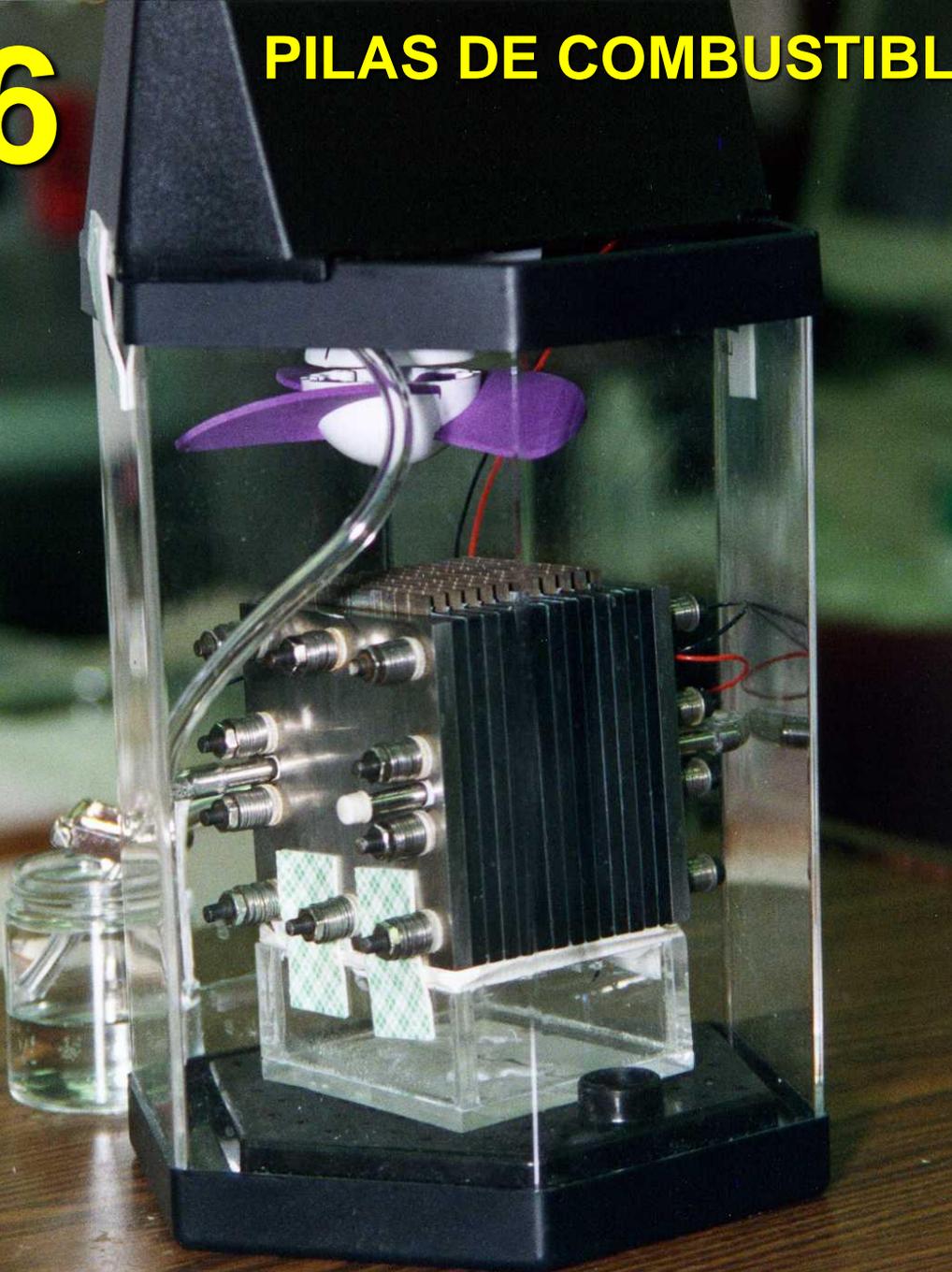
PILAS DE COMBUSTIBLE.

Características principales

- ❖ **Amplio espectro de utilización (idéntica tecnología desde 0.5 Watt a 1 MegaWatt)**
- ❖ **Generación en corriente continua**
- ❖ **Autonómica (arranque en negro)**
- ❖ **Bajo costo de mantenimiento y operación**
- ❖ **Generación distribuida (no centralizada)**
- ❖ **Pocos elementos constitutivos**
- ❖ **Formato compacto y versátil**

6

PILAS DE COMBUSTIBLE.



Batería de Combustible de hidrógeno/aire constituida por 12 pilas conectadas en paralelo. Potencial entregado 0.6 V, corriente entregada 10 A/cm² por cada unidad.

Aplicaciones en celdas de combustible



6

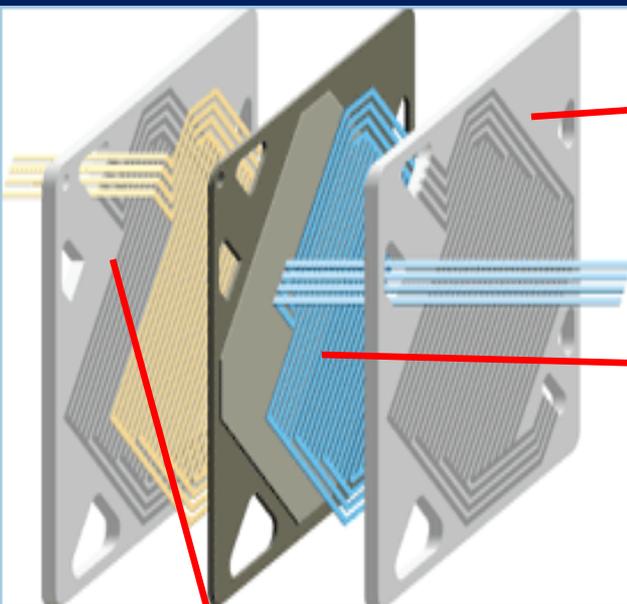
PILAS DE COMBUSTIBLE.

Composición de una celda de combustible

Una celda de combustible está constituida por dos electrodos separados por una membrana.

Este sistema funciona adecuadamente cuando la circulación del combustible y el aire es adecuada.

Para ello se idearon las **placas bipolares con difusión superficial** donde se colocan los electrodos y membranas



Placa bipolar con Electrodo positivo (platino sobre carbono) Oxígeno dando agua

Membrana intercambiadora de protones

Placa bipolar con Electrodo negativo (platino o platino/rutenio sobre carbono) Hidrógeno originando protones, metanol originando dióxido de carbono

6 Eficiencia Termodinámica

De la misma forma que en las máquinas térmicas, el **rendimiento** o **eficiencia** de una pila es una magnitud adimensional del proceso, definida como el cociente de la energía que deseamos obtener de dicha pila y la energía que se debe transferir para su funcionamiento.

A diferencia con el tipo de máquina térmica considerada, la transferencia de estas energías se realizará exclusivamente en forma de trabajo eléctrico evaluado como ΔG o mejor dicho como trabajo eléctrico reversible ($= -\Delta G$).

$$\eta = \frac{E_{deseada}}{E_{necesaria}}$$

La eficiencia termodinámica será el cociente entre la energía útil y la energía total:

$$\eta_{FCrev} = \frac{\Delta' G}{\Delta' H} = \frac{\Delta' H - T_{FC} \Delta' S}{\Delta' H} = E_{rev} / E_{th}$$

6

PILAS DE COMBUSTIBLE.

Eficiencia

En realidad lo que sucede en una pila es en realidad mas bien una relación de potenciales calculables según vimos anteriormente

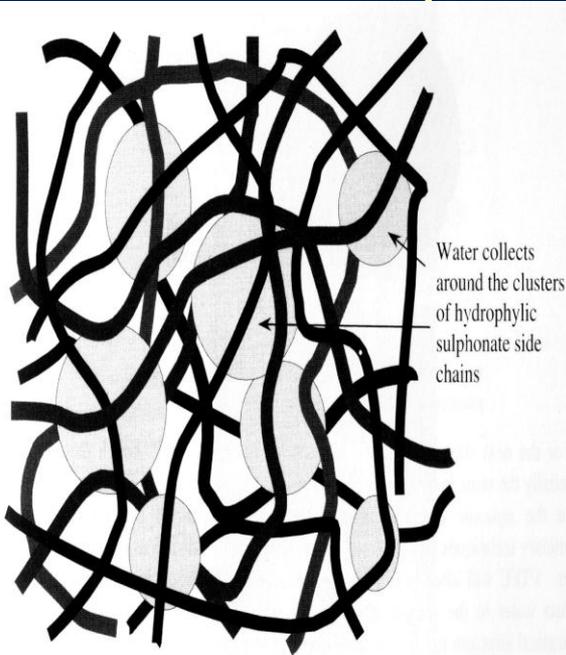
$$\eta = \frac{-\Delta G}{\Delta H} = \frac{n F E}{\Delta G + T \Delta S} = \frac{n F E}{-n F E + T \Delta S}$$

donde se cumpliría como en el caso de máquinas térmicas que $0 < \eta < 1$, pero en el caso de las pilas sucede que muchas veces el signo del cambio de entropía nos haga cambiar la relación y hasta originarle signo negativo al rendimiento.

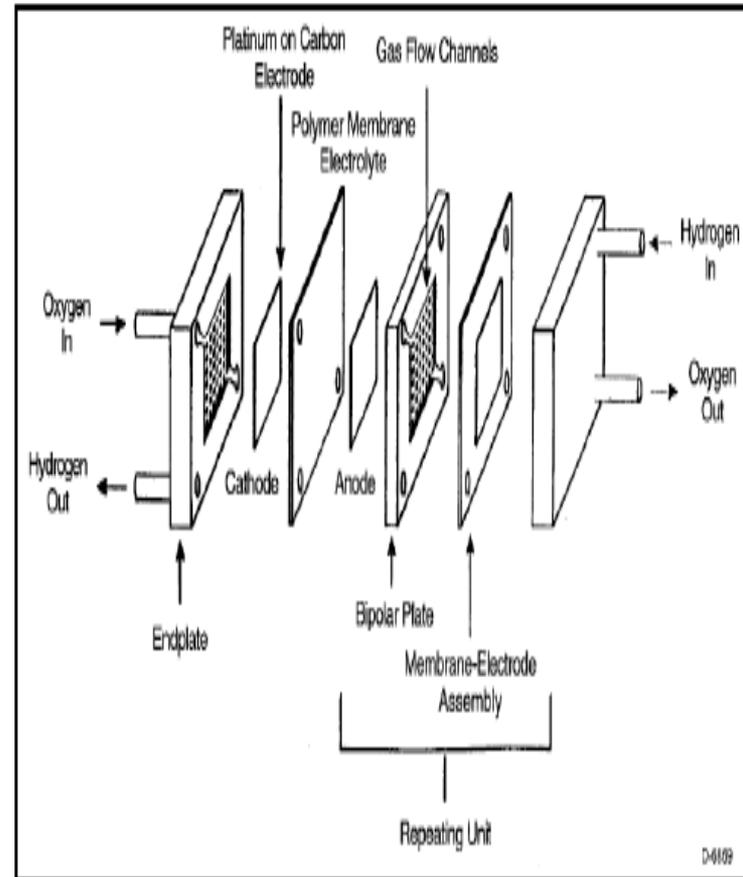
Si esa pila funciona reversiblemente el potencial es el de circuito abierto.

Esto no sucede en realidad ya que la corriente eléctrica que surge (que es lo que interesa) del funcionamiento de la pila nos aleja de ese valor a consecuencia de la irreversibilidad.

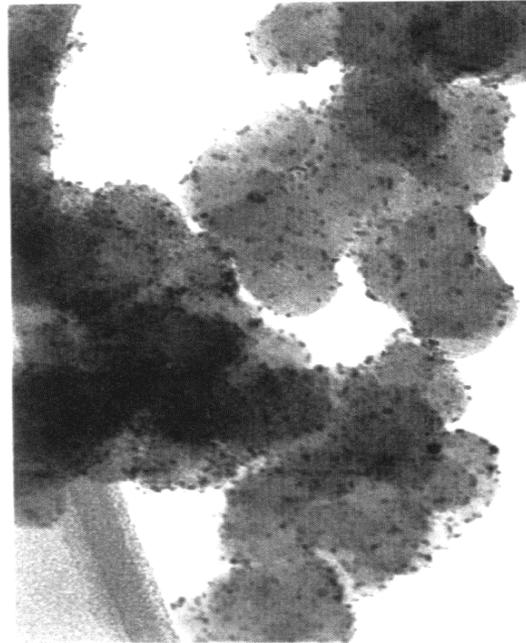
Composición de una celda de combustible



La Membrana es un polifluorocarbono con grupos sulfónicos (Nafion) el cual permite la circulación interna de protones (iones hidrógeno) por difusión-migratoria.



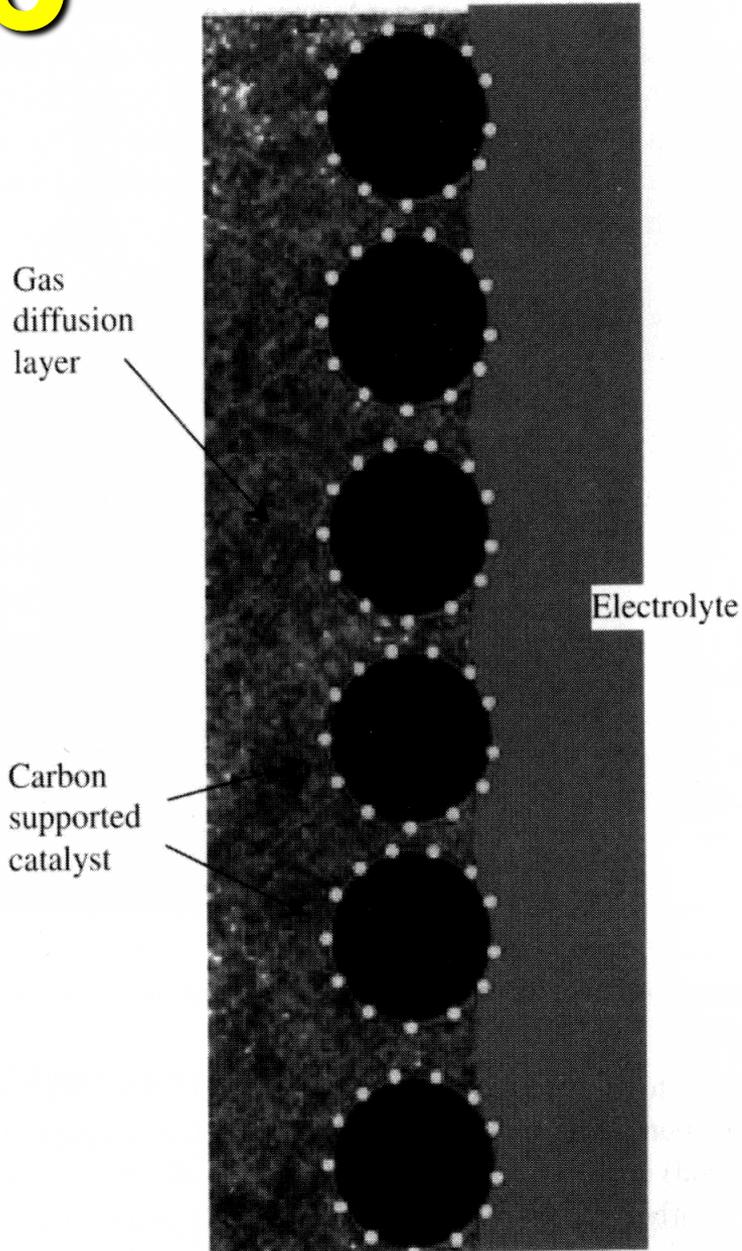
Una microscopía de transmisión de electrones de la superficie del electrodo muestra la composición entramada del platino depositado sobre carbono.



75 nm

6

PILAS DE COMBUSTIBLE.



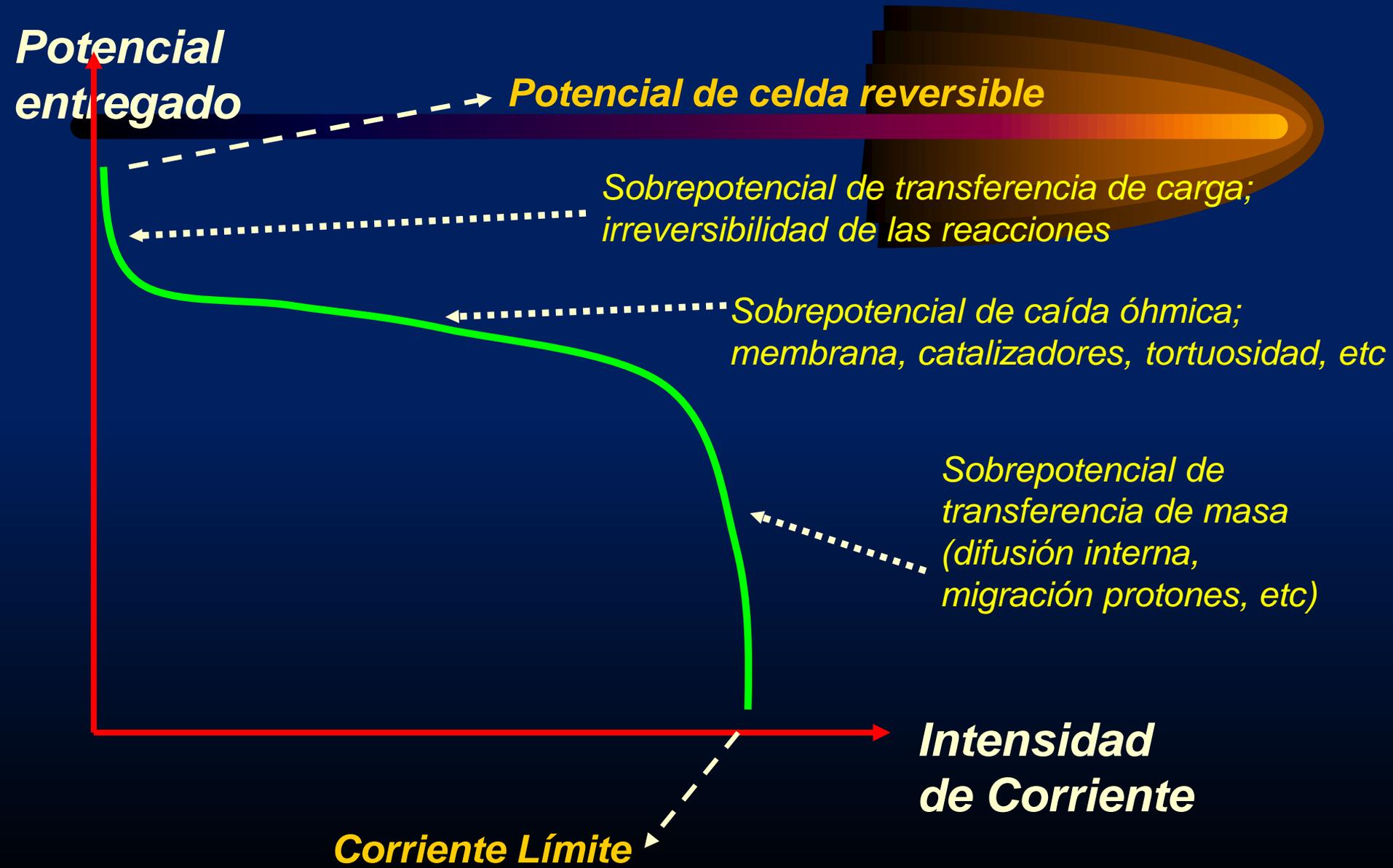
La deposición de platino puede ser ordenada o desordenada (métodos electroquímicos y químicos con catalizadores).

En ambos casos se observa un aumento de área efectiva de la superficie total (distribución de corriente uniforme para la transferencia de carga).

El ensamblaje resultante es como se representa en el esquema a la izquierda y se llama MEA (Membrane Electrode Assembly).

6

Descripción de Operación en pilas



Descripción de Operación en pilas

Potencia
entregada

Potencia
Máxima

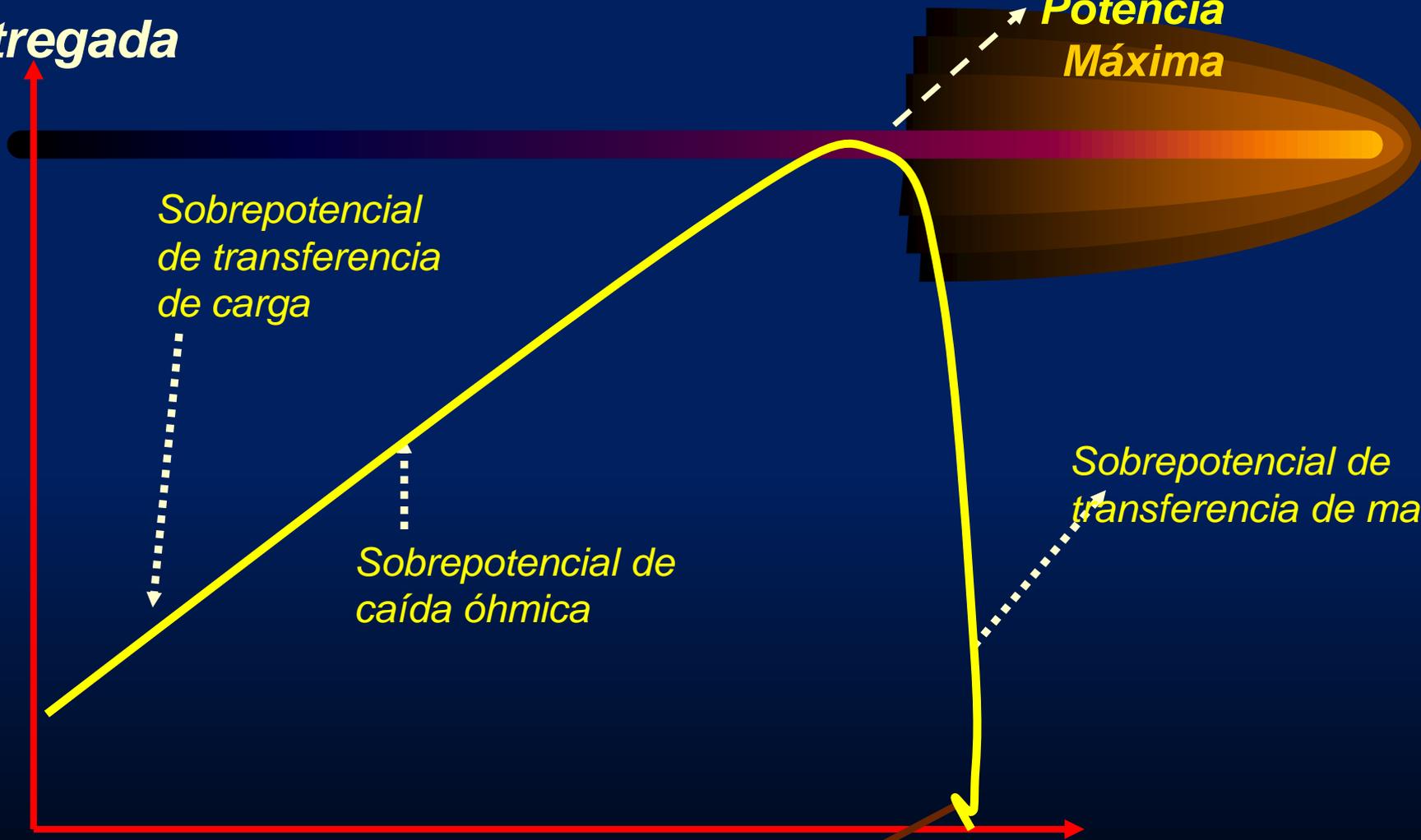
Sobrepotencial
de transferencia
de carga

Sobrepotencial de
caída óhmica

Sobrepotencial de
transferencia de masa

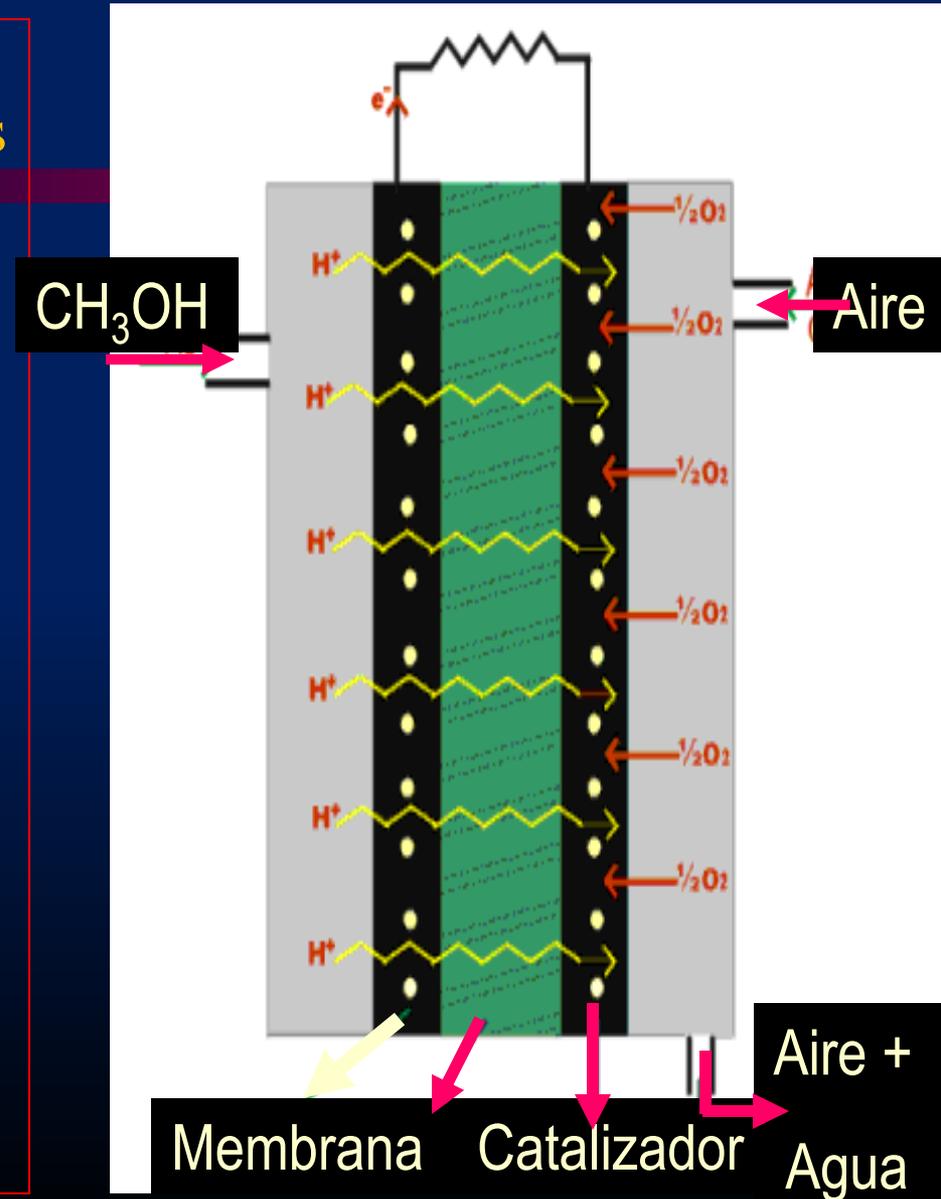
Corriente Límite

Intensidad
de Corriente



6 Pilas de combustible

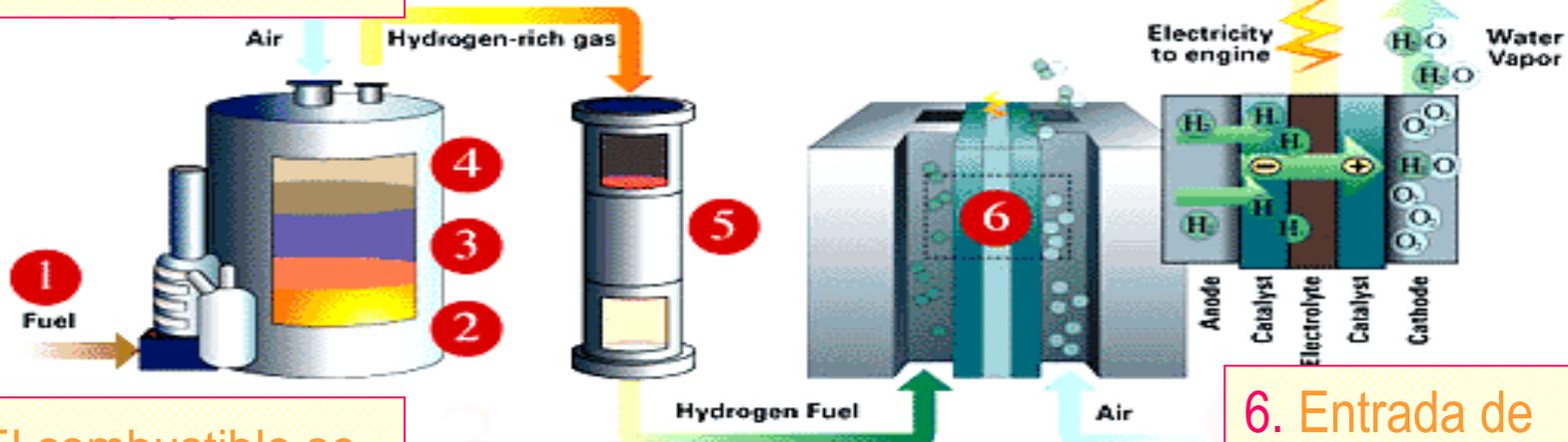
- Las reacciones logran establecer una separación de cargas eléctricas entre ambos electrodos. Así, la pila crea una diferencia de potencial permitiendo la circulación de una corriente de combustible y de aire internamente y una corriente eléctrica externamente.
- A diferencia de la máquina de combustión interna, la eficiencia es muy alta pues no hay intermediarios de transformación.



Reformado

2. El combustible vaporizado se fragmenta en unidades más pequeñas en un reactor.

4. En el reactor se elimina el exceso de monóxido de carbono con catalizadores.



1. El combustible se vaporiza con el exceso de calor proveniente de la pila de combustible

3. En el reactor se eliminan compuestos sulfurados.

5. En un reactor electroquímico se elimina el resto del monóxido (10 ppm)

6. Entrada de combustible refinado en la pila con producción de electricidad.

6

ESTUDIOS DE LABORATORIO PILA DE METANOL

- ❖ Nuestros estudios de laboratorio indican que para una sola pila de metanol puro/agua a 90°C se puede lograr una salida de 0.5 Voltios.
- ❖ Para una pila de 100 cm² se logra una corriente de 50 Amperios durante 1500 horas de continuo.
- ❖ Un litro de metanol permite generar 6 kilowatios hora para una presión de aire de 20 psig.
- ❖ Luego de las 1500 horas es posible reciclarla mediante tratamientos electroquímicos diseñados en nuestro propio laboratorio.

6 *Principios de funcionamiento*

- ❖ La conversión del oxígeno a agua es también una reacción compleja pues ocurre irreversiblemente en las condiciones de trabajo formando productos intermedios.
- ❖ Este grupo de trabajo ya ha solucionado los aspectos relacionados con la reacción de conversión del aire.



- ❖ El avance de esta reacción carga al electrodo positivamente.

6 *Principios de funcionamiento*

- ❖ La oxidación de sustancias orgánicas (por ejemplo el metanol) en celdas de combustible ocurre a través de una reacción electroquímica conocida como oxidación. Este mecanismo convierte directamente la energía química contenida en el combustible en energía eléctrica.



- ❖ El avance de esta reacción carga al electrodo negativamente.
- ❖ Este mecanismo es complejo pues se forman productos intermedios que **envenenan** progresivamente la superficie del electrodo.

6

Objetivo principal

- ❖ **Eliminar la formación de venenos de la superficie de los electrodos.**
- ❖ **Minimizar el espacio interelectrónico a fin de evitar el mezclado de reactivos y productos (cortocircuito).**

6

Estrategias

- ❖ **Modificar el mecanismo de la reacción.**
- ❖ **Minimizar la formación de los venenos mediante los siguientes métodos:**
 - ❖ **cambio de la cristalografía del electrodo**
 - ❖ **formación de compuestos multimetálicos**

Materiales de Arranque

1 Pila de 100 cm²

- ❖ Catalizador Platino
- ❖ Soporte metálico
- ❖ Diafragmas
- ❖ Electrolito

U\$S 35 por unidad

Costos Permanentes

- ❖ Metanol
- ❖ Filtros de purificación de aire

U\$S 0.5 por litro

Contaminación del Platino por impurezas

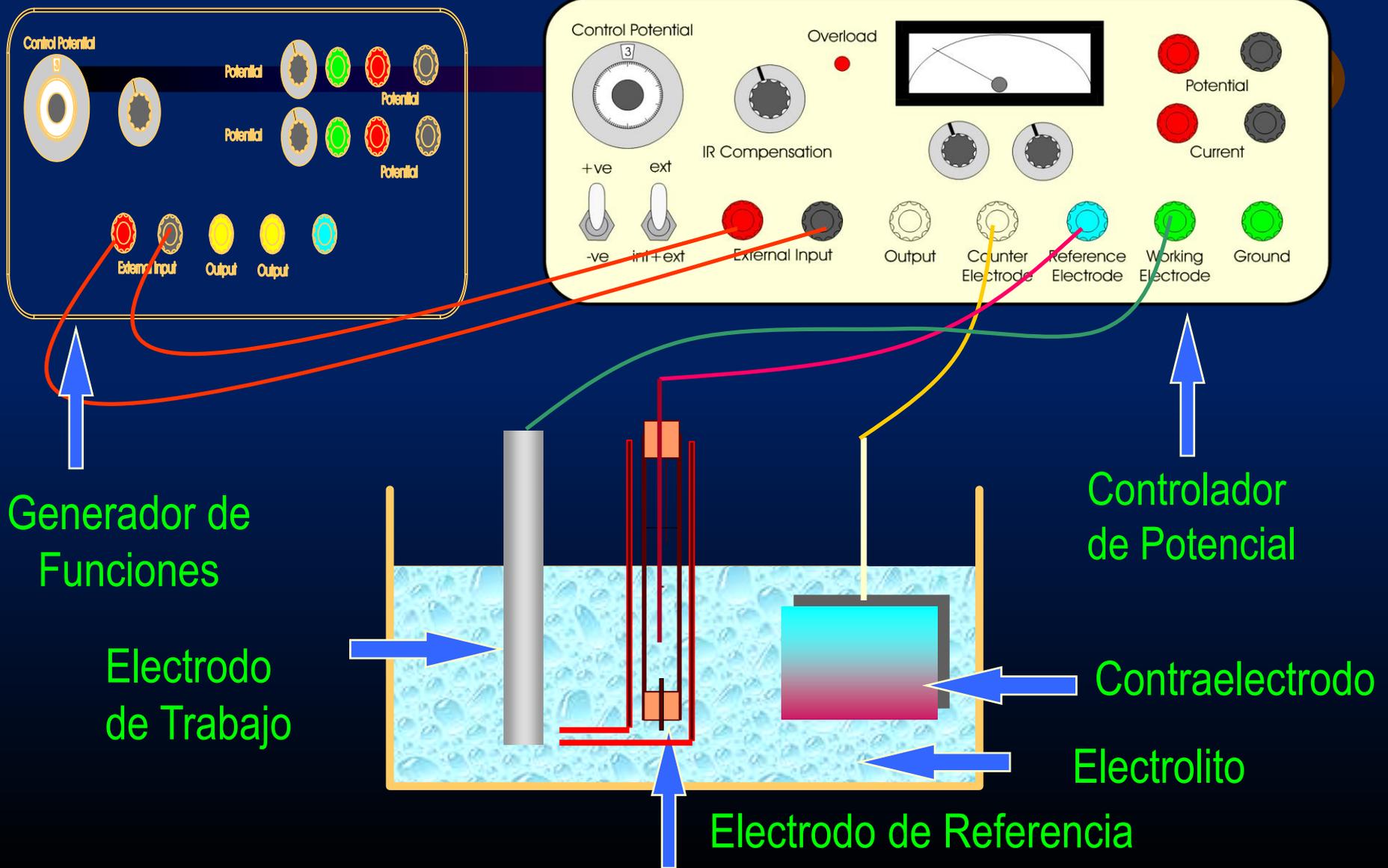
Soluciones Clásicas
Daimler-Chrysler
General Motors, Ford
Toyota, Honda

Soluciones Electroquímicas
Nuestro Proyecto las tiene

Soluciones Químicas
Nuestro proyecto las conoce

7

Técnicas de trabajo



7

Estudio de la oxidación de metanol

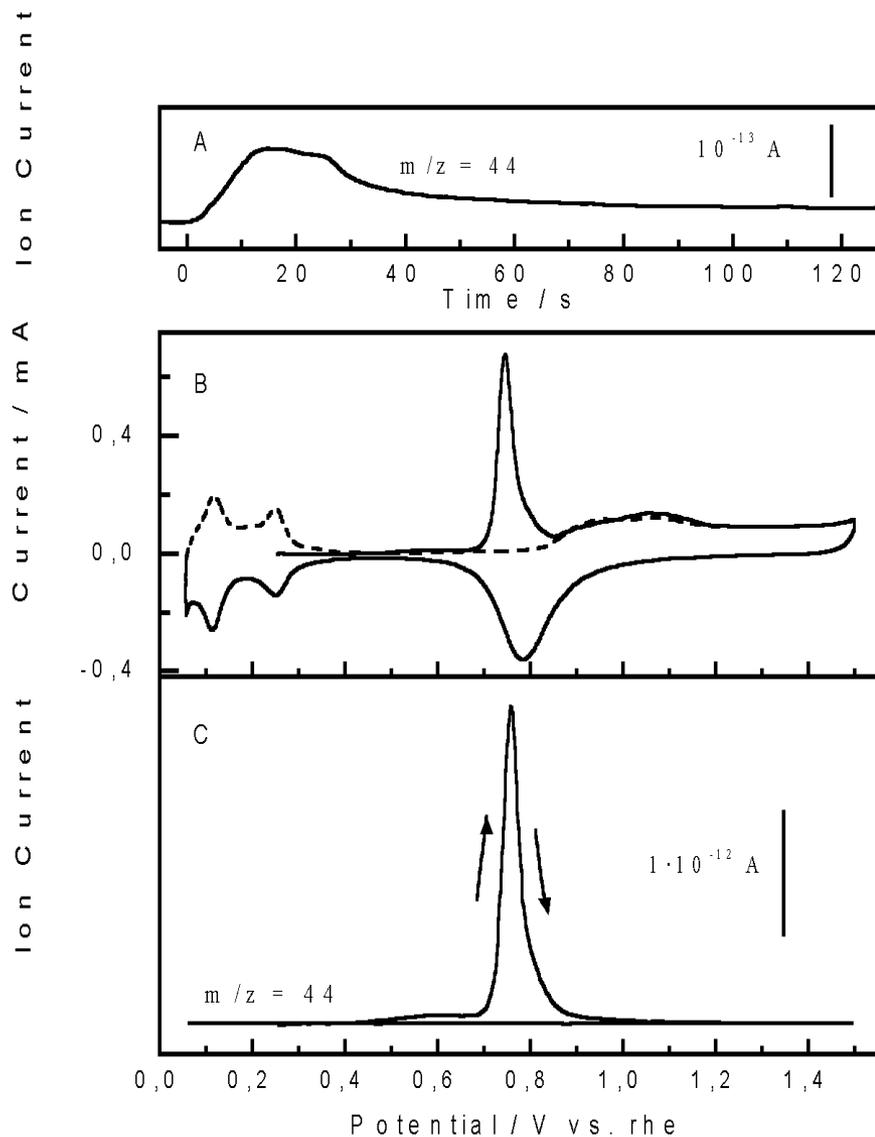


Figura. Formación de venenos catalíticos sobre platino.

A) Formación de monóxido de carbono adsorbido.

B) Oxidación del monóxido de carbono.

C) Formación de anhídrido carbónico durante la oxidación del monóxido de carbono.

7 Estudio de la oxidación de metanol

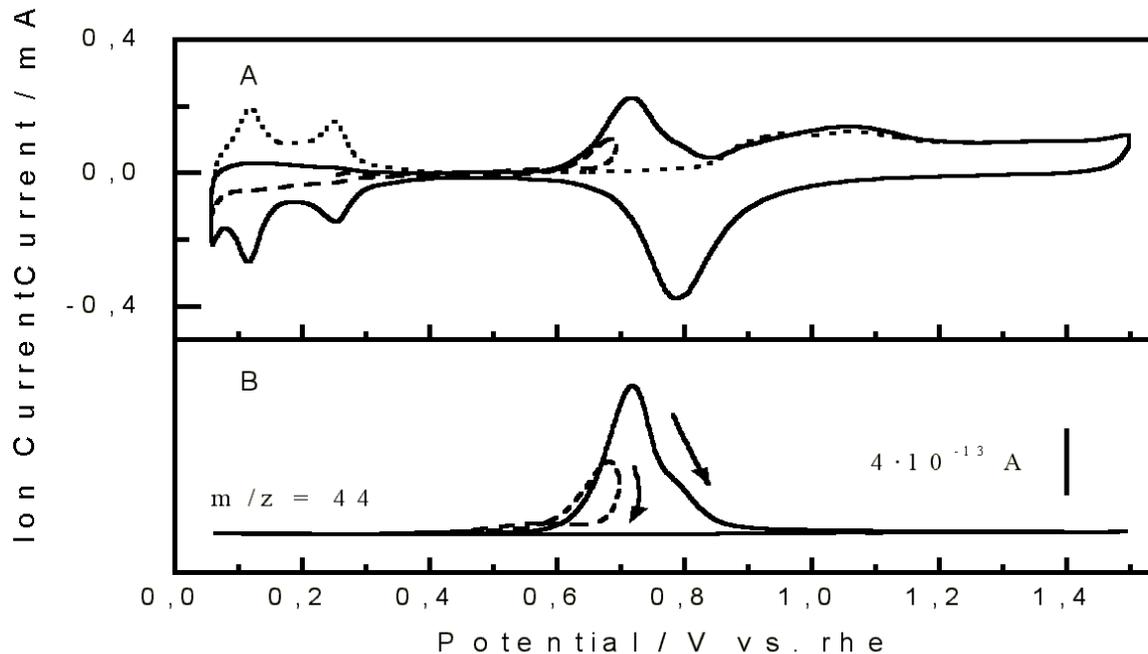


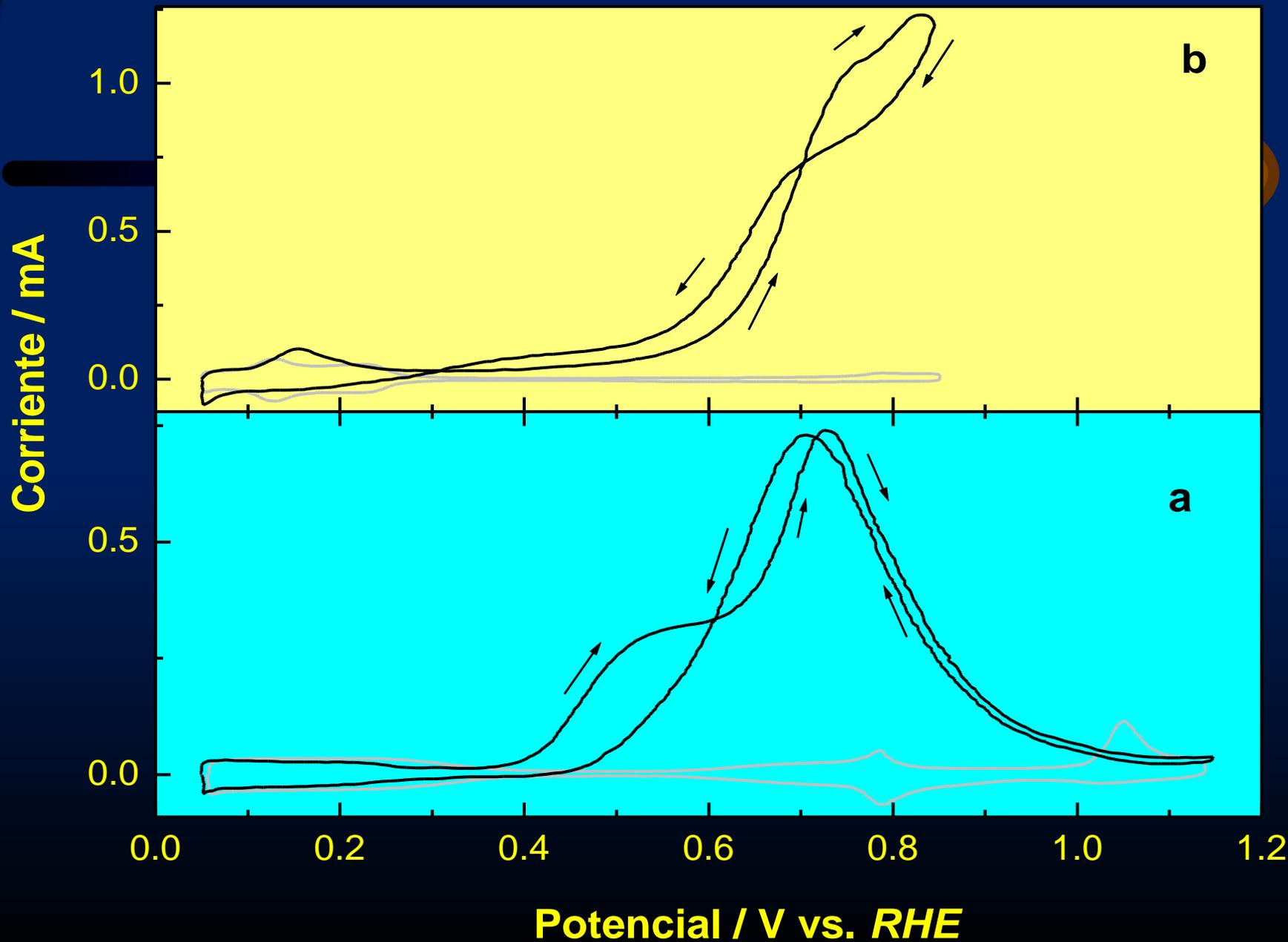
Figura. Oxidación de venenos catalíticos en electrodos modificados.

A) oxidación del veneno de monóxido de carbono sobre el electrodo modificado.

B) Formación de anhídrido carbónico durante la oxidación del monóxido de carbono sobre el nuevo electrodo.

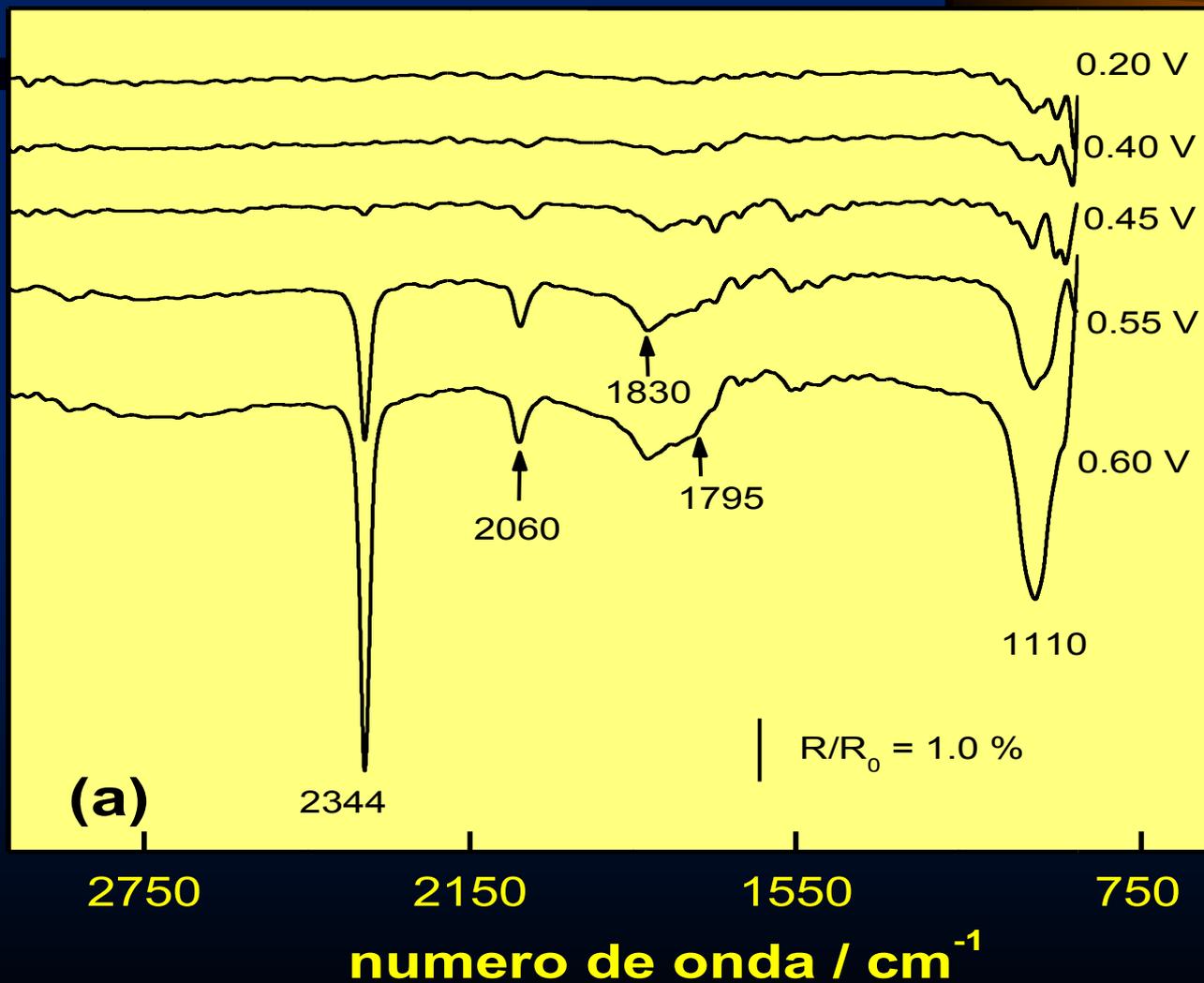
7

Estudio de la oxidación de metanol

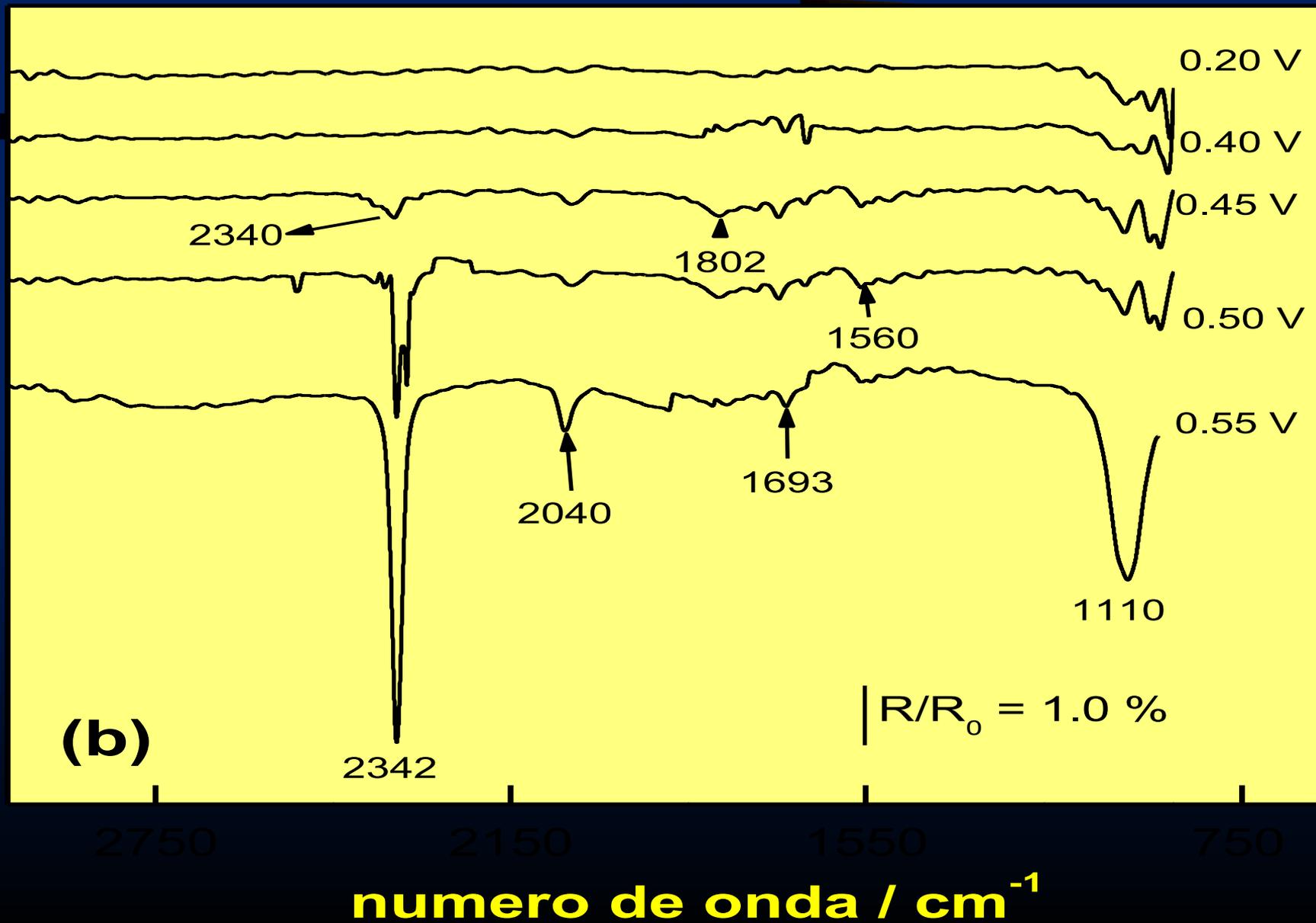


7 *Estudio de la oxidación de metanol*

Intensidad de banda

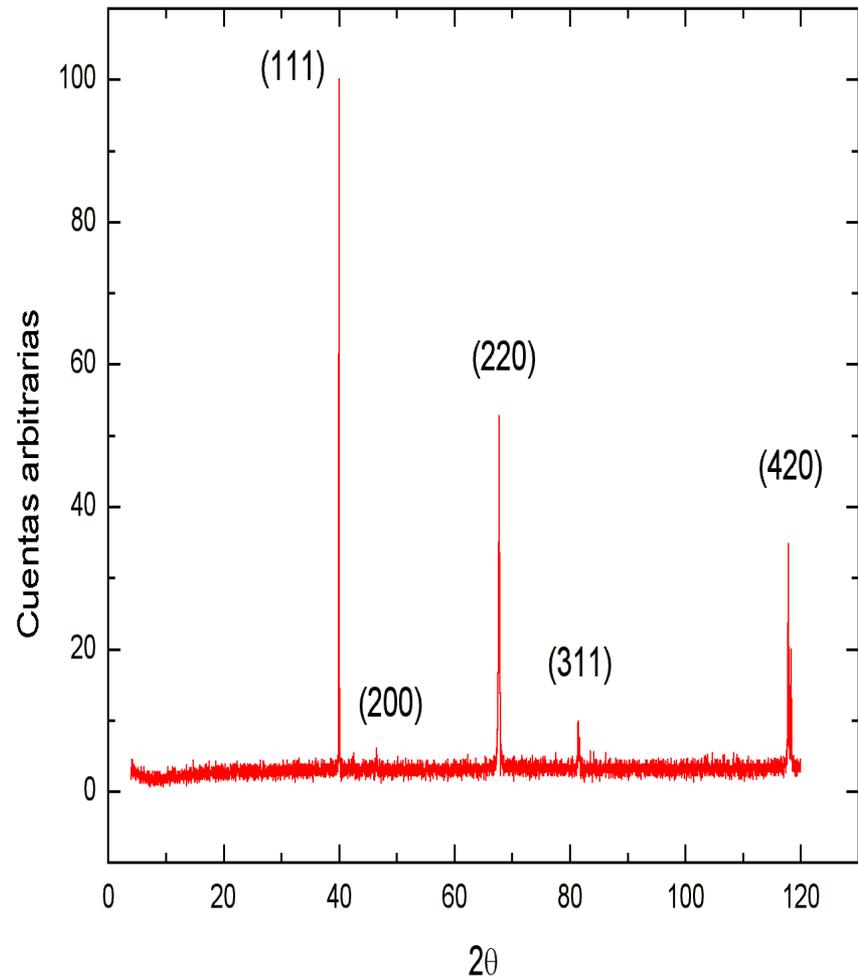


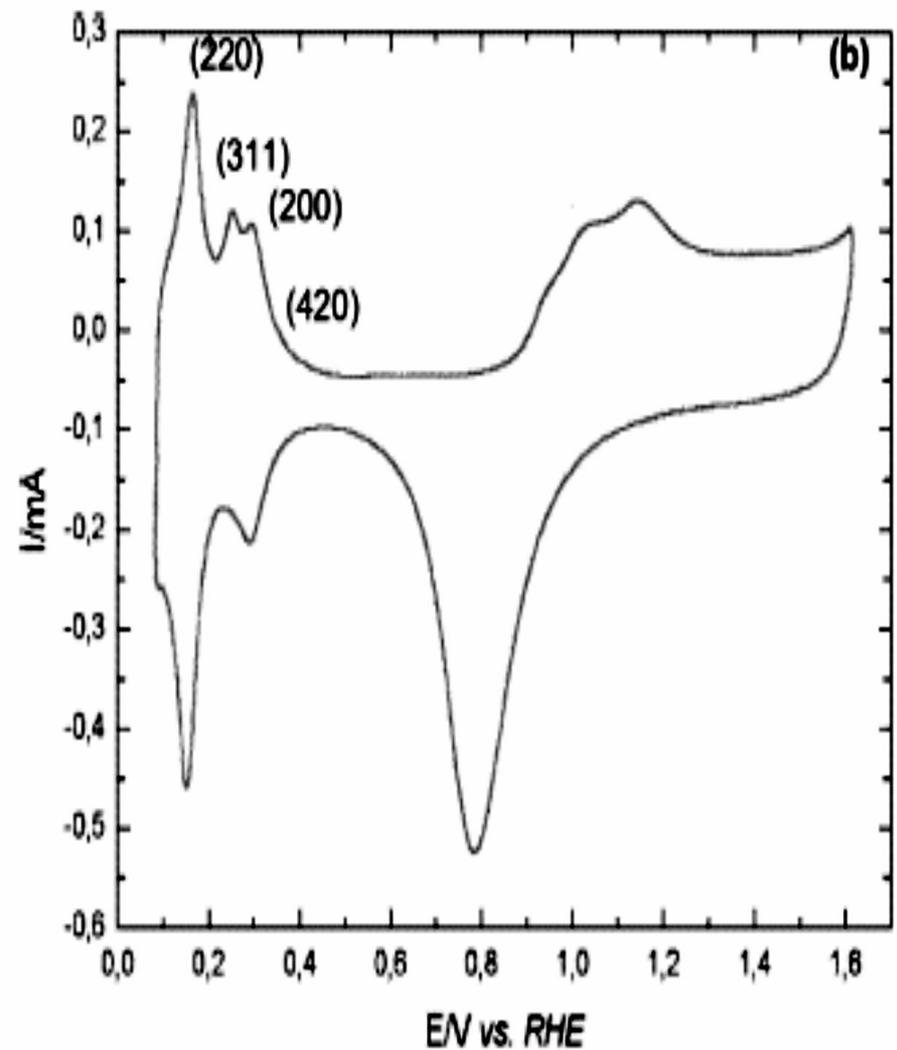
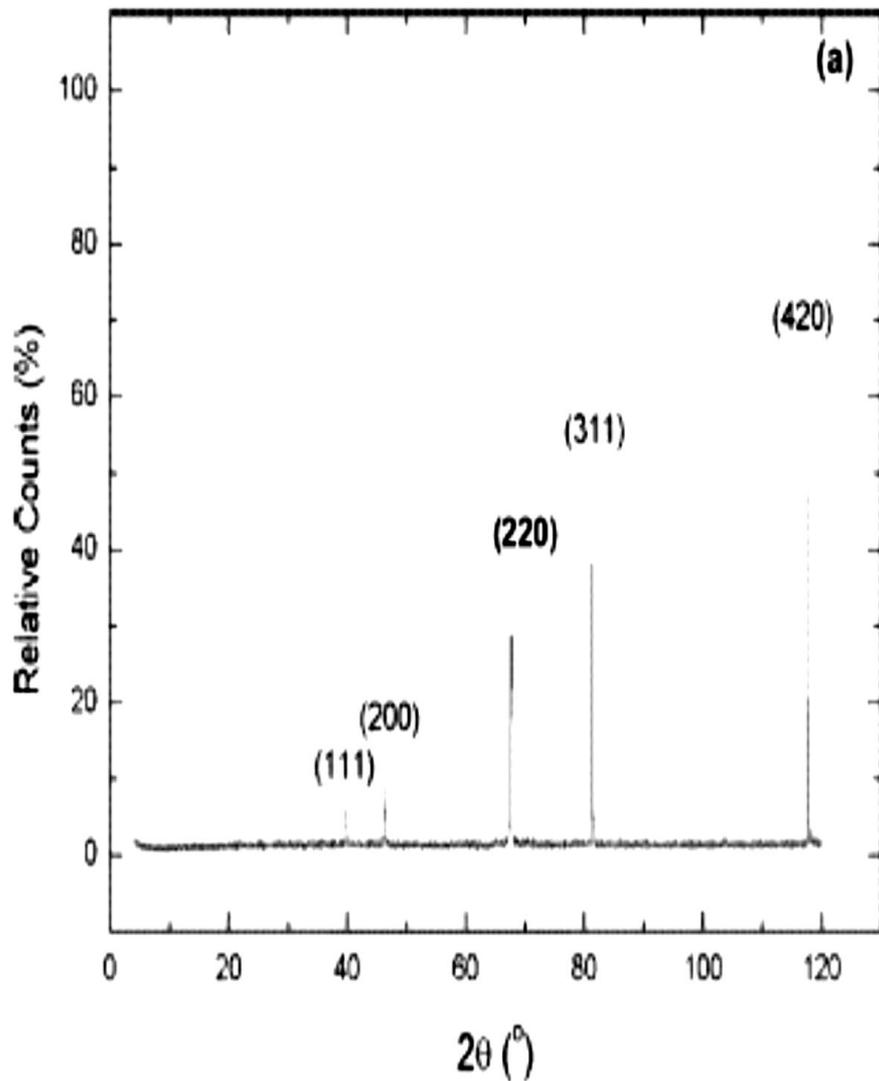
7 Estudio de la oxidación de metanol



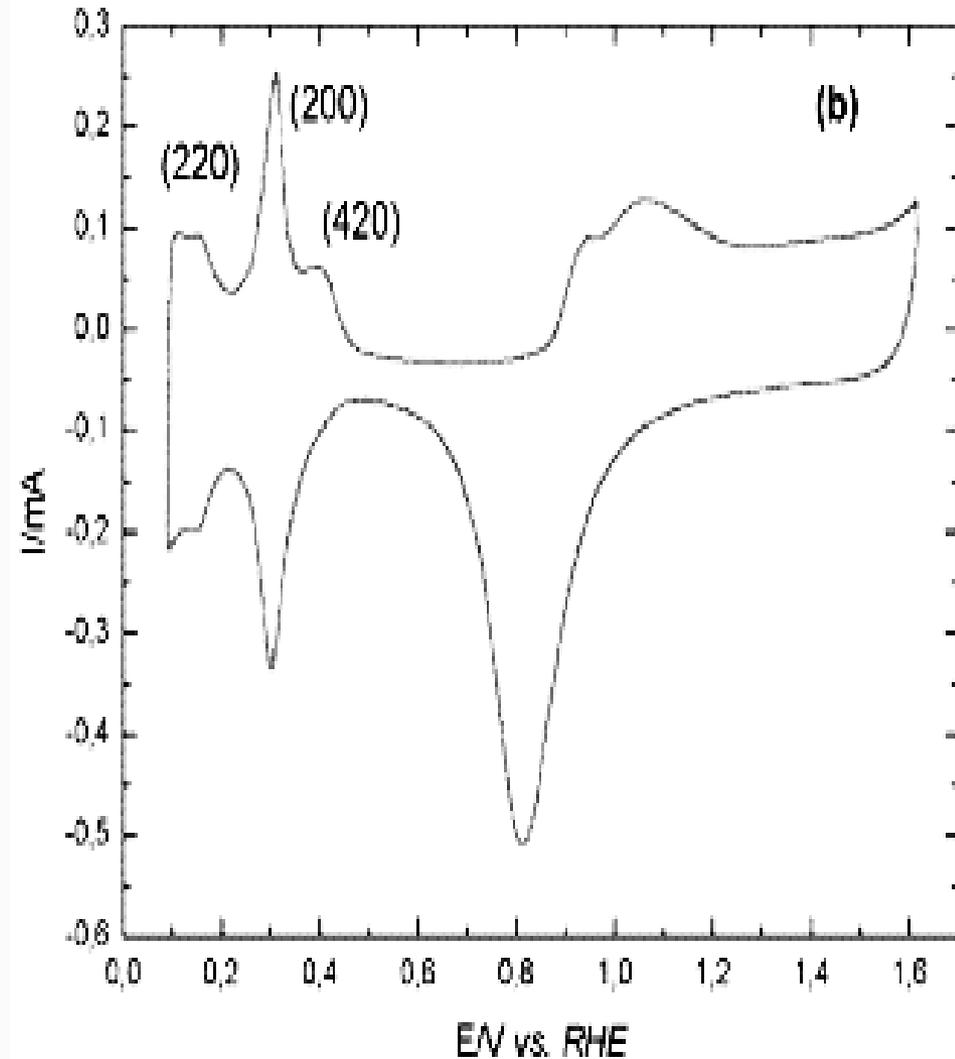
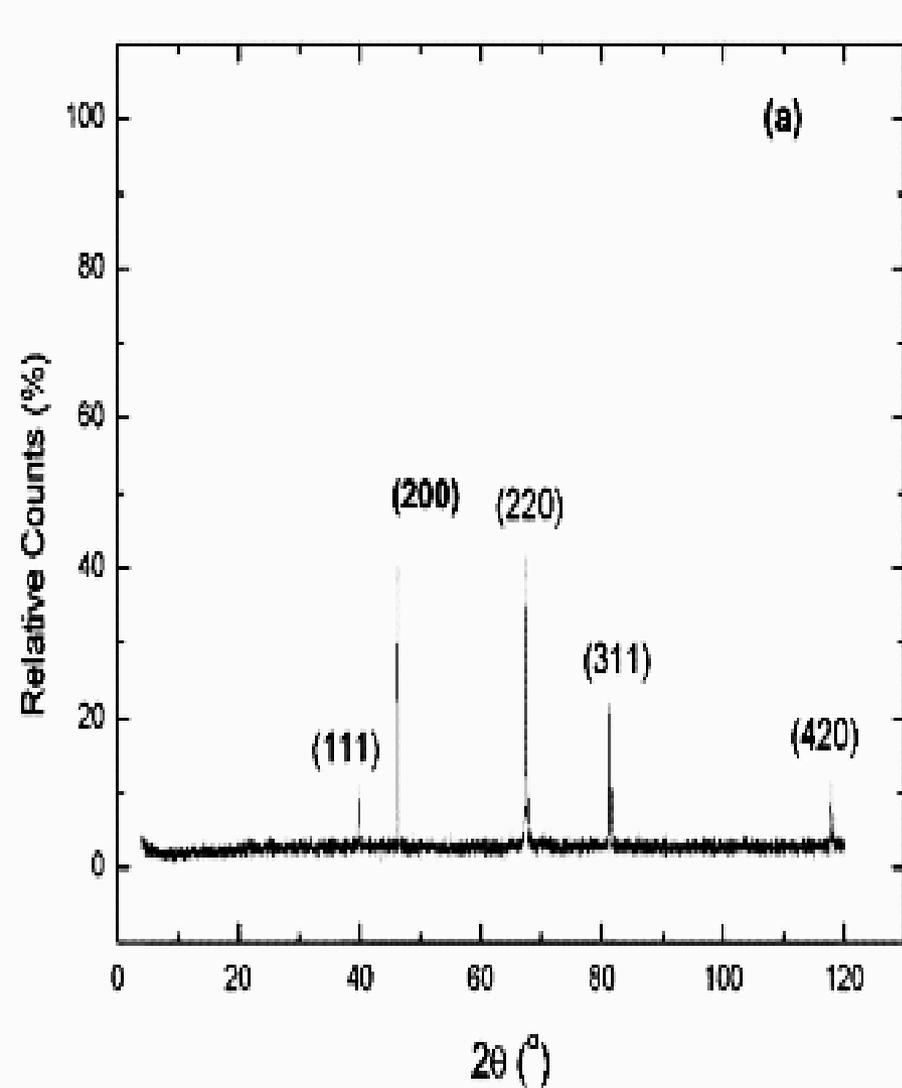
7 Conclusiones

❖ Es posible minimizar la formación de los venenos catalíticos bloqueantes de la superficie metálica en las celdas de combustible por medio del uso de electrodos modificados de cristalografía adecuada como la encontrada en la figura adjunta.



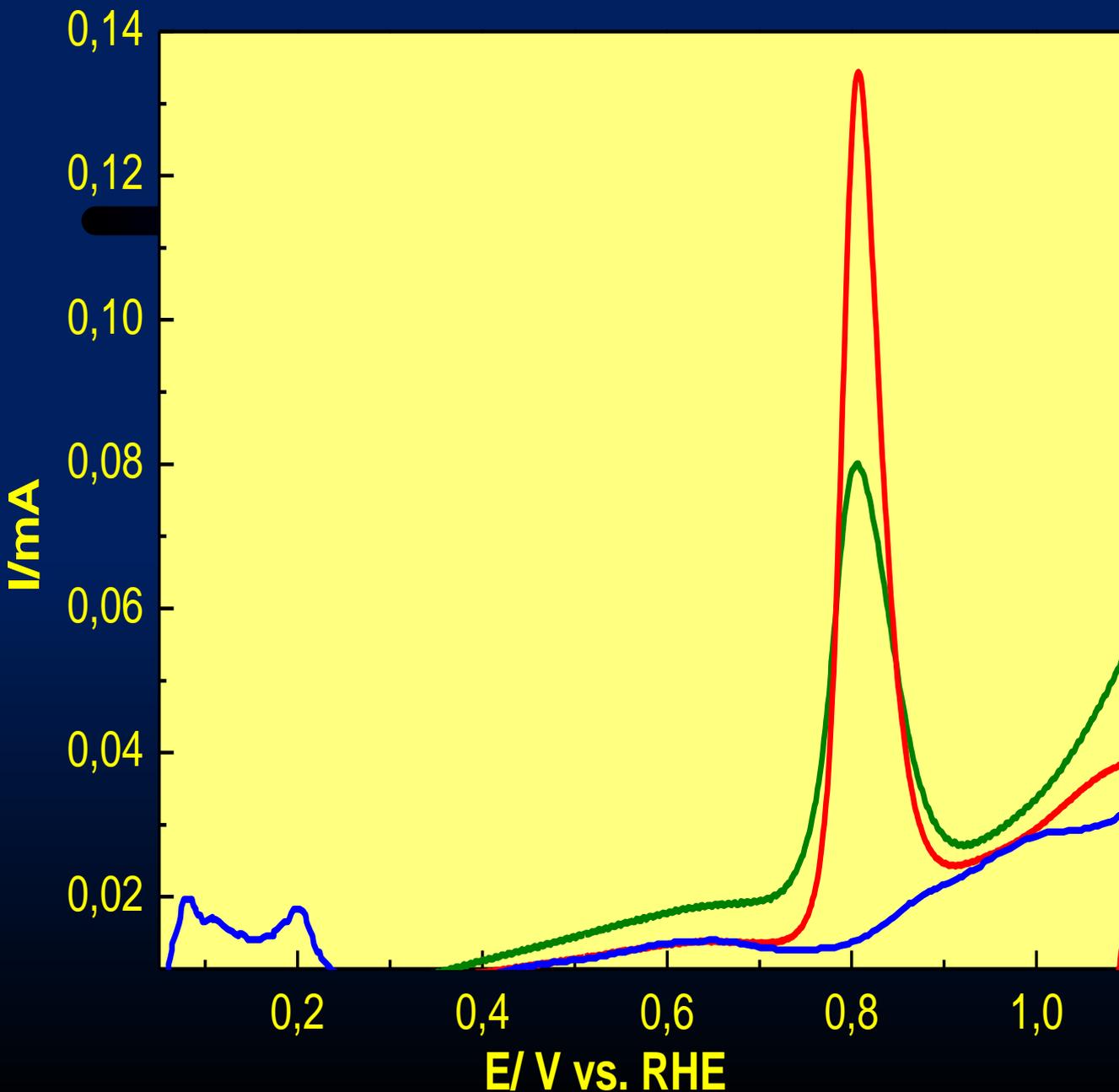


❖ Superficies cicladas hasta estabilidad. $E_{sup}=1.35$ V, $E_{inf}=0.65$ V, $f = 3$ kHz. Voltamperometría cíclica y difracción de Rayos X



❖ Superficies cicladas hasta estabilidad. $E_{\text{sup}}=1.55$ V, $E_{\text{inf}}=0.05$ V, $f=5$ kHz. Voltamperometría cíclica y difracción de Rayos X

Voltamperometría de stripping anódico



Residuos de metanol minimizados

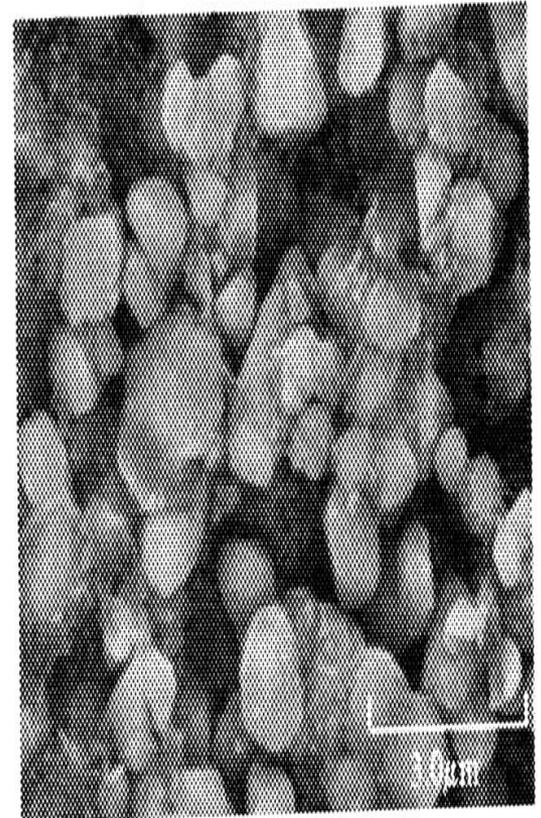
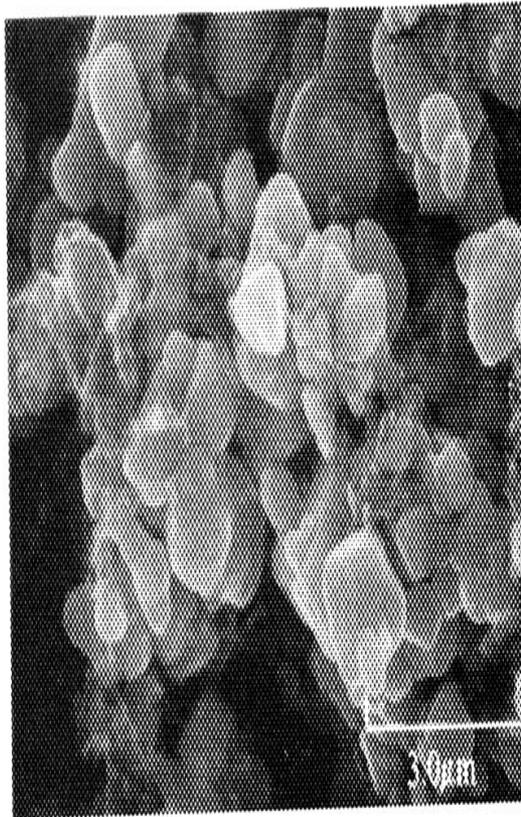
Curva roja;
superficie con (200) y (220)

Curva verde; superficie con (420) y (311)

Curva azul;
superficie con (111) y (220)

7 Conclusiones

❖ La microscopía muestra la superficie de platino sin tratar (escala de 30 μm). Se observan cristalitas con simetría prismática y cúbica típica del electrodepósito de platino brillante.



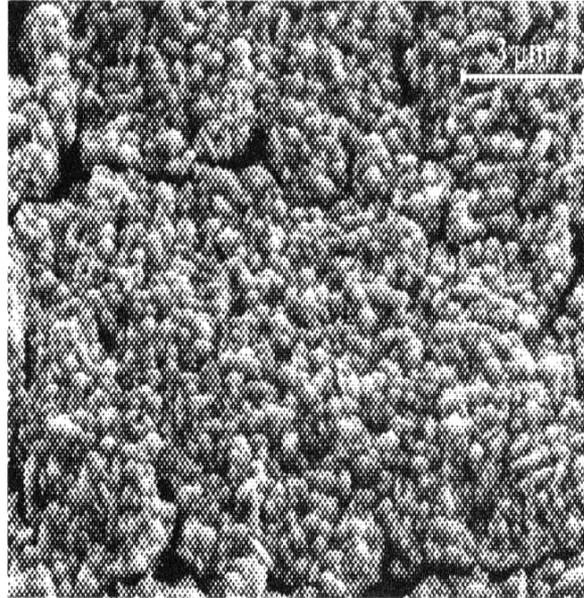
❖ La Figura muestra 4 tipos superficies de platino (escala de $3\ \mu\text{m}$) modificadas por ondas cuadradas simétricas.

A) y B) $E_{\text{sup}}=1.5\ \text{V}$,
 $2.0\ \text{V}$, $E_{\text{inf}}=0\ \text{V}$, $f = 7\ \text{kHz}$.

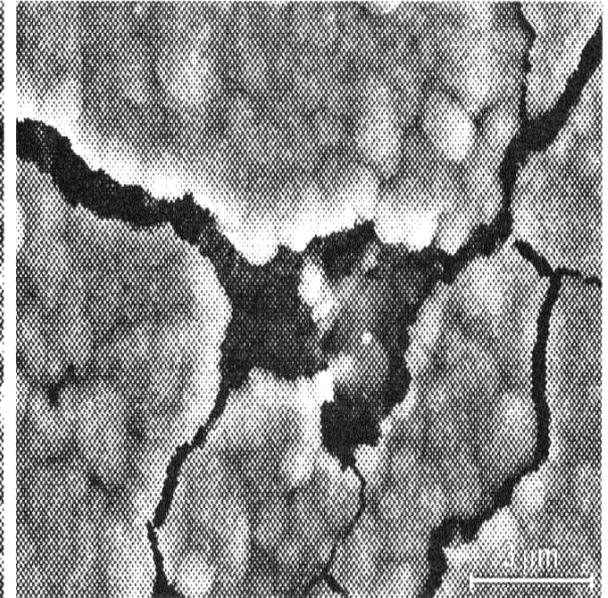
C) $E_{\text{sup}}=1.5\ \text{V}$, $E_{\text{inf}}=0\ \text{V}$,
 $f = 0.5\ \text{kHz}$,

D) $E_{\text{sup}}=2.0\ \text{V}$, $f = 0.5\ \text{kHz}$.

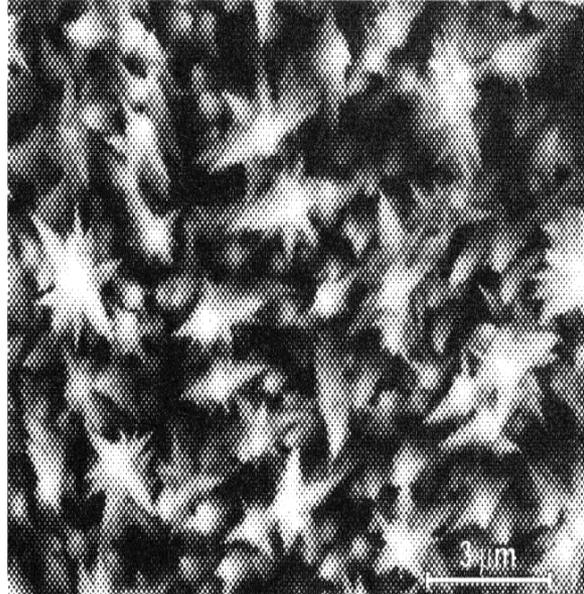
A



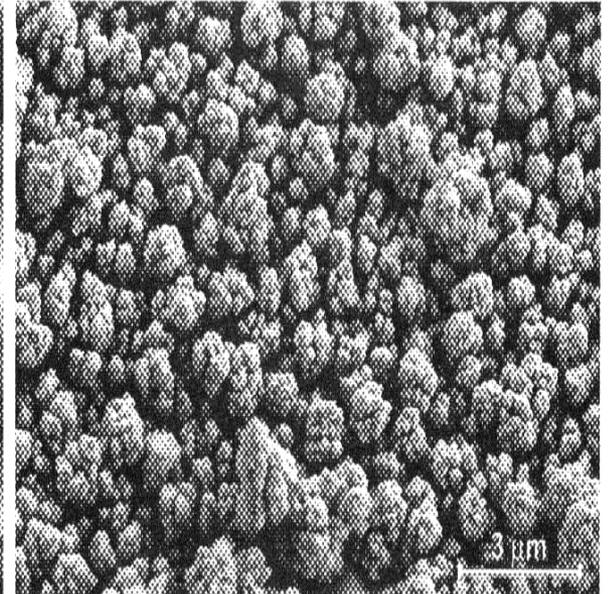
B



C



D



8 Cinética del Electrodo

$$E_{celda} = (E_{catodo} - E_{anodo})_j = E_{cat_{j=0}} + \eta_{cat} - E_{an_{j=0}} - \eta_{an}$$

Se denomina **sobrepotencial** η , a la diferencia entre la diferencia de potencial en la interfase, E_j , cuando por ella circula corriente de densidad j , y la diferencia de potencial en la interfase cuando no pasa corriente, $E_{j=0}$.

$$E = E_{I=0} + \eta$$

$$\eta = \eta_{TC} + \eta_{TM} + \eta_{RQ} + \eta_{Sup}$$

- transferencia de carga.
- transferencia de materia hacia y desde el electrodo.
- reacciones químicas anteriores o posteriores a la transferencia de carga.
- “fenómenos de superficie”, que incluyen fenómenos de formación o ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, formación de burbujas en el desprendimiento en un gas.

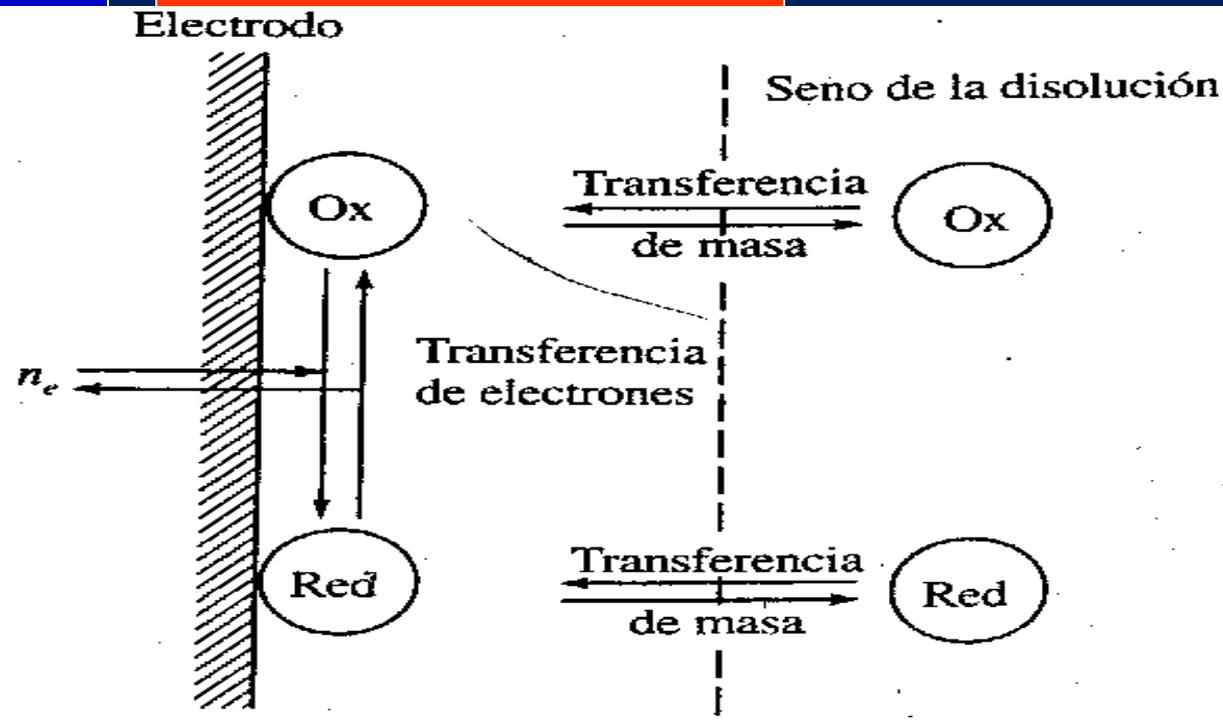
PILAS DE COMBUSTIBLE.

a. - Cinética de transferencia de carga

$$E_{celda} = (E_{catodo} - E_{anodo})_j = E_{cat_{j=0}} + a_{cat} - b_{cat} \log j - E_{an_{j=0}} - a_{an} - b_{an} \log j$$

Sobrepotencial
catódico

Sobrepotencial
anódico



Notar que existe un sobrepotencial de transferencia de carga para cada reacción pero comparten siempre la misma densidad de corriente, j .

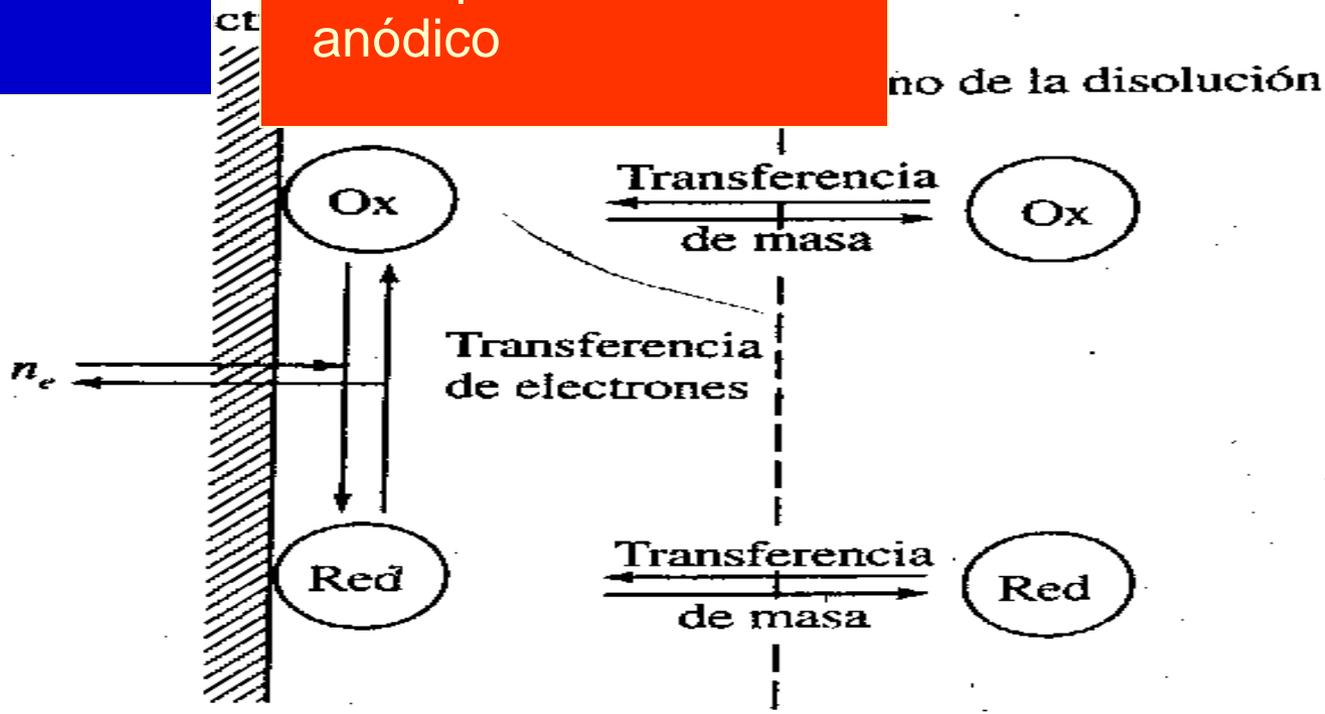
PILAS DE COMBUSTIBLE.

b. - Cinética de transferencia de masa

$$E_{celda} = (E_{catodo} - E_{anodo})_j =$$
$$E_{cat_{j=0}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{L,cat}} \right) - E_{an_{j=0}} - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{L,an}} \right)$$

Sobrepotencial
catódico

Sobrepotencial
anódico

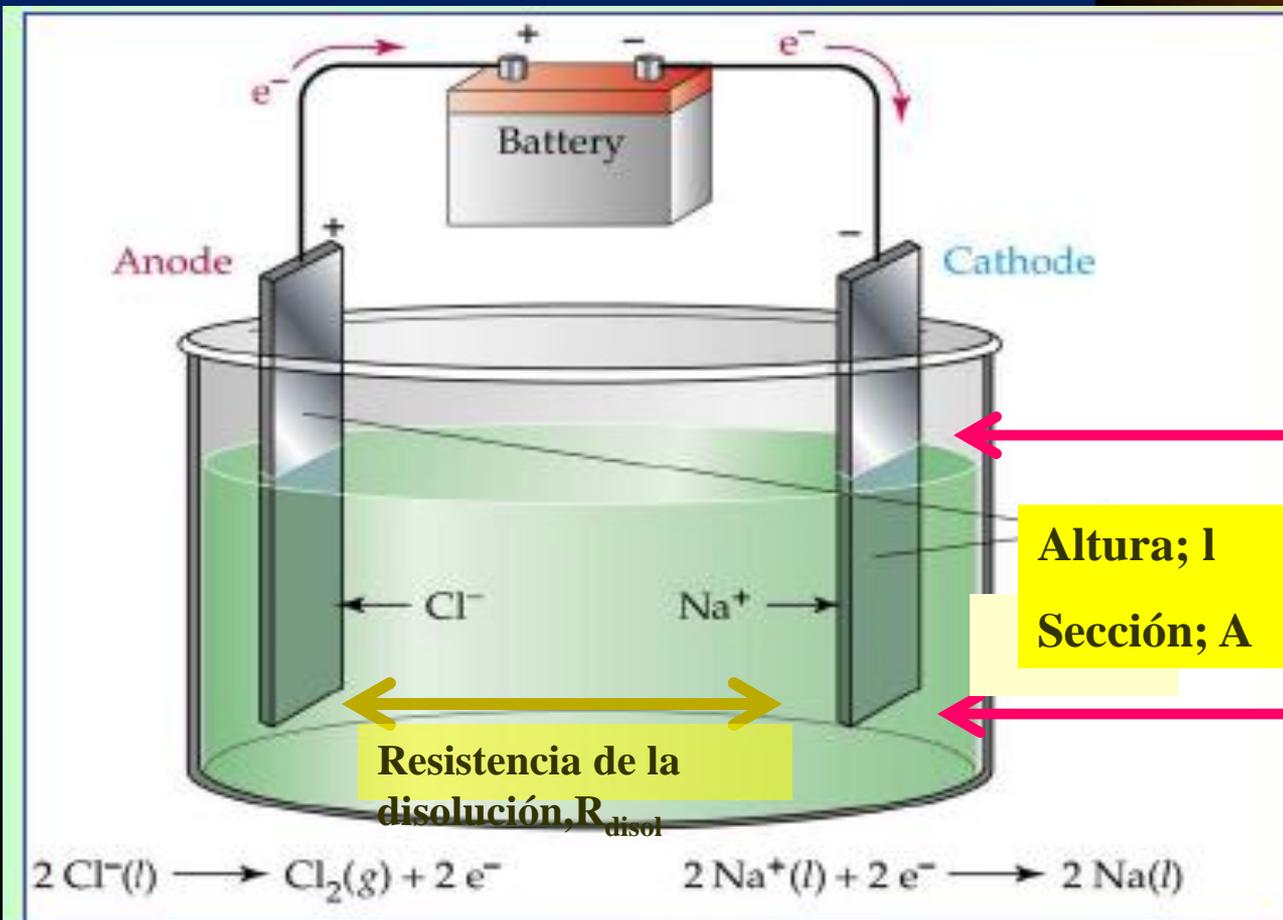


Notar que existe un sobrepotencial de transferencia de masa para cada reacción pero comparten siempre la misma densidad de corriente, j .

PILAS DE COMBUSTIBLE.

c.- Cinética total: TRANSF. DE CARGA Y MASA y CAIDA OHMICA

$$E_{celda} = E_{cat_{j=0}} + \sum \eta_{cat} - E_{an_{j=0}} - \sum \eta_{an} + IR_{disol}$$



8

PILAS DE COMBUSTIBLE.

Eficiencia Cinética en base Termodinámica

$$E_{celda} = E_{cat_{j=0}} + \sum \eta_{cat} - E_{an_{j=0}} - \sum \eta_{an} + IR_{disol}$$

$$\eta_{real} = \frac{E_{celda}}{T(\partial E_{celda} / \partial T)_P - E_{celda}} = \frac{E_{celda}}{E_{termoneutro}}$$

$$\eta = \frac{E_{cat_{j=0}} + \sum \eta_{cat} - E_{an_{j=0}} - \sum \eta_{an} + IR_{disol}}{T \left(\frac{\partial E_{celda}}{\partial T} \right)_P - E_{cat_{j=0}} - \sum \eta_{cat} + E_{an_{j=0}} + \sum \eta_{an} - IR_{disol}}$$

8

PILAS DE COMBUSTIBLE.

Descripción de Operación en pilas

Potencia
entregada

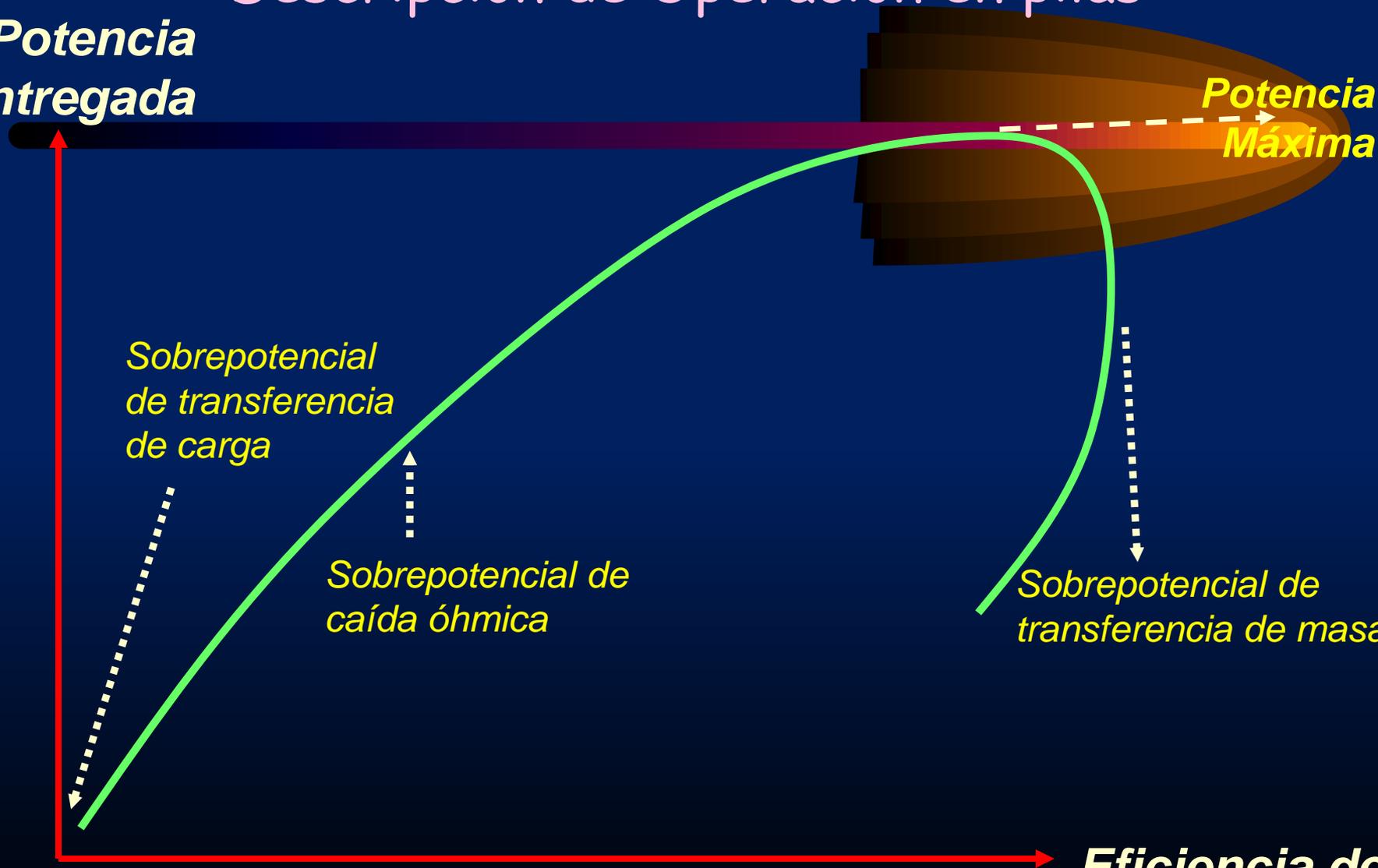
Potencia
Máxima

Sobrepotencial
de transferencia
de carga

Sobrepotencial de
caída óhmica

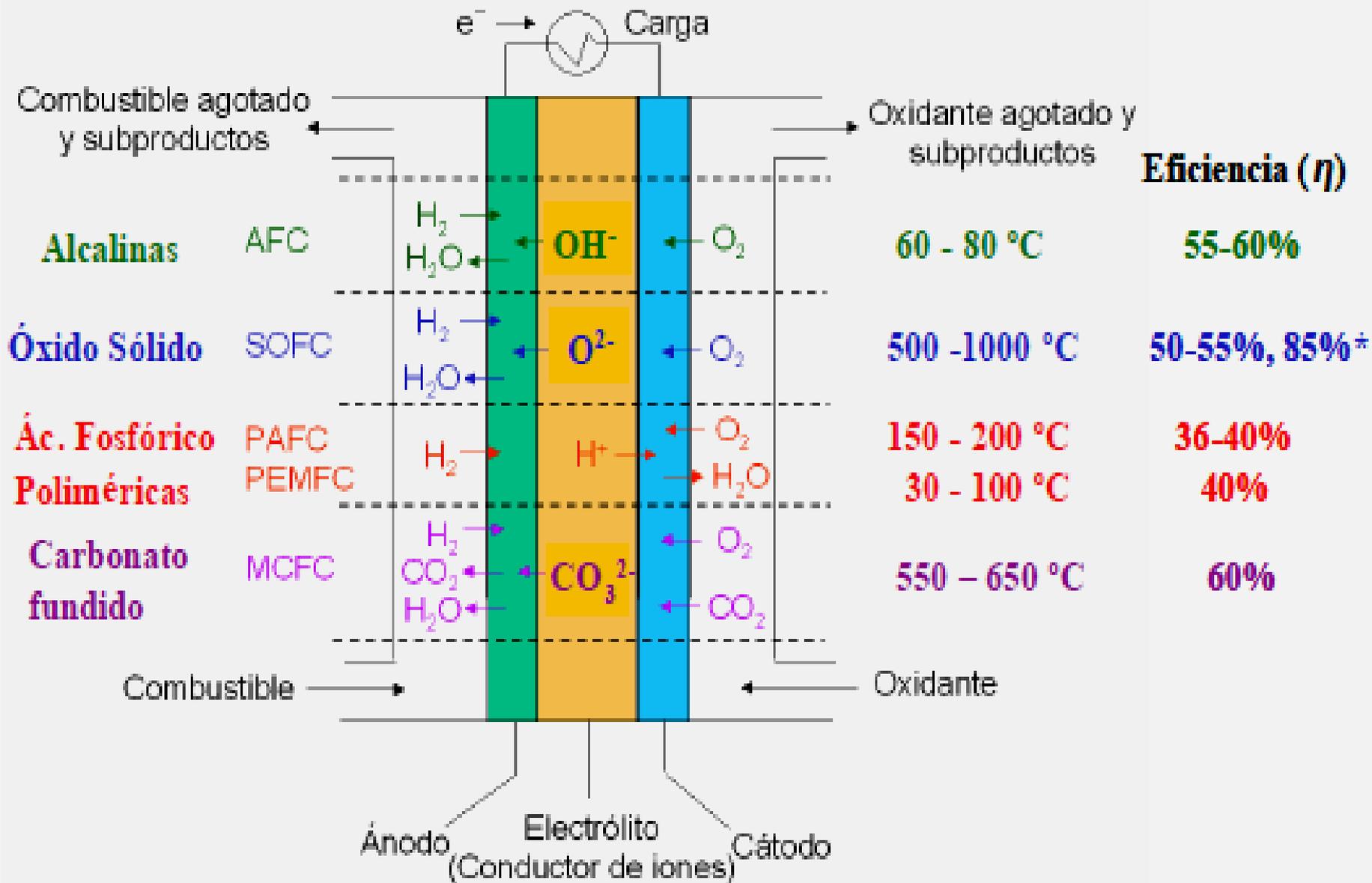
Sobrepotencial de
transferencia de masa

Eficiencia de
potencial, η



8

PILAS DE COMBUSTIBLE.



Eficiencia

Celda de combustible	Eficiencia de potencial real ca. Corriente límite
Alcalinas	60 %
Oxido sólido	85 %
Acido Fosfórico	40 %
Poliméricas MeOH	40 %
Carbonato fundido	60 %
Poliméricas Hidrógeno	70 %

La eficiencia real de un motor de combustión interna puede llegar a un 25 o 35 %, pero las de ciclo combinado hasta un 60 %. Un sistema de pilas de combustible de baja potencia hasta un 40 o 60 % pero en los sistemas híbridos combinados con turbinas a gas hasta un 80 % fácilmente.

9

Placas bipolares preparadas en nuestro Laboratorio

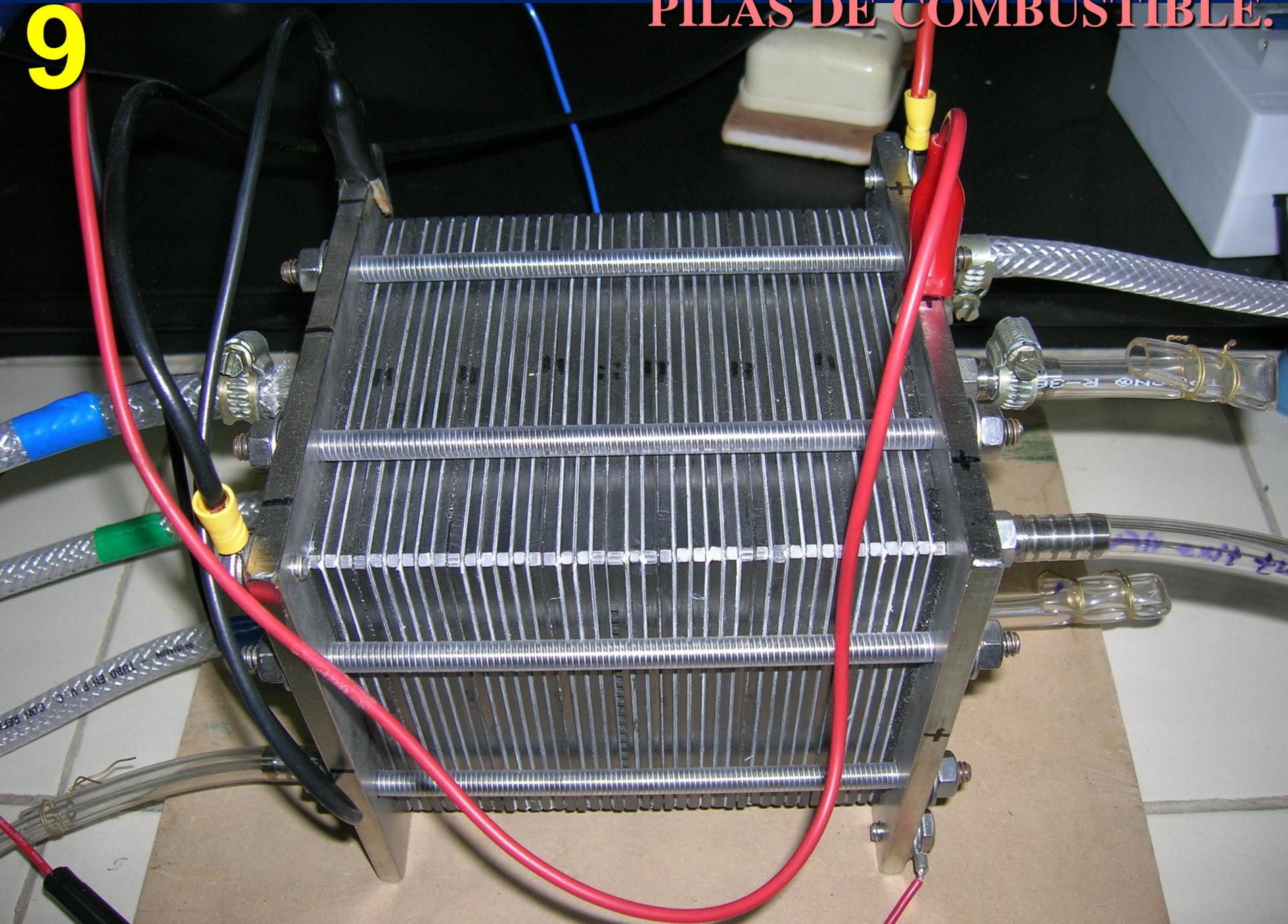


Gravado y fresado de las placas bipolares de grafito



9

PILAS DE COMBUSTIBLE.

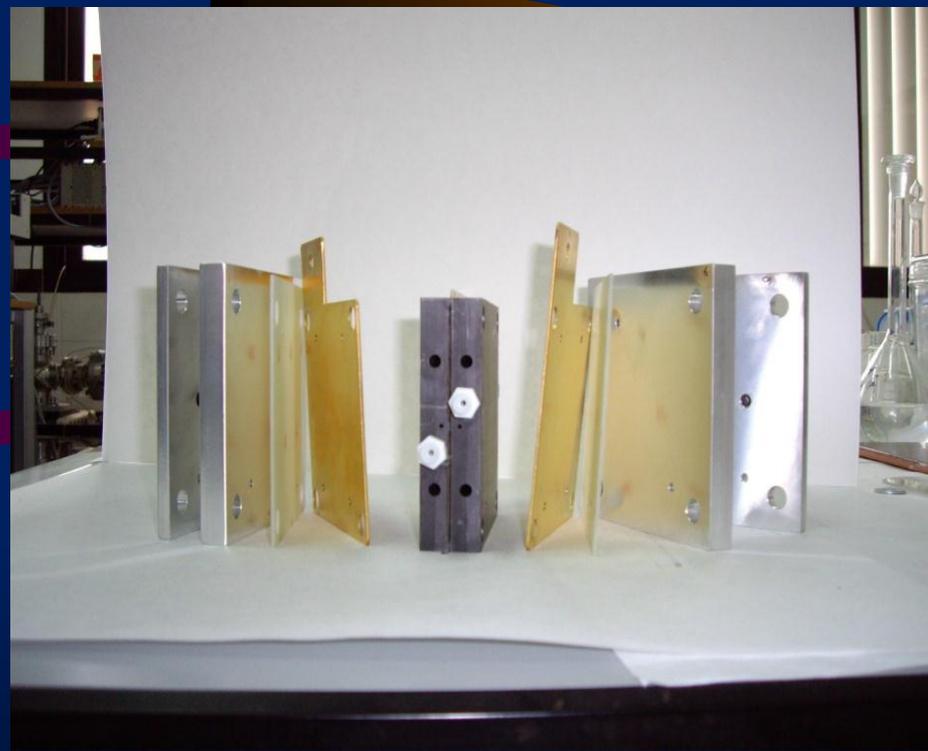


9

Dispositivos en los componentes de las celdas de combustible



Colocación de las placas bipolares finales con los aislantes



Disposición final de las placas bipolares, platos finales y colectores de corriente.

9

Curvas de polarización para la celda hidrógeno/oxígeno

