

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Química



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

Titulado:

**ESTUDIO DE LOS FUNDAMENTOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE
(Fuel Cell)**

Presentado por:

Bach. Rene Armando Rimachi Terres

Asesor:

Dr. Adolfo La Rosa Toro

LIMA-PERÚ

2013

DEDICATORIA: El presente trabajo está dedicado
a mi esposa e hija, que día a día
son para mí un aliento para seguir
Superándome profesionalmente.
Asimismo lo dedico también a mis
padres y hermanos, que siempre
me han apoyado en mi carrera
Profesional.

AGRADECIMIENTOS: A mi Profesor asesor, Dr. Adolfo La Rosa Toro, quien me ha apoyado durante todo este tiempo, para que este Trabajo sea realizado y presentado, también a mis compañeros de estudios del curso de Actualización del 2012 que me apoyaron con información referente para el presente trabajo.

RESUMEN

En la actualidad, se estudian tecnologías alternativas a los combustibles fósiles, entre las cuales se encuentran las celdas de combustible. En los últimos años han surgido adelantos tecnológicos que se mantienen en desarrollo e investigación. Esta monografía se basa en una revisión del estado del arte de esta tecnología, partiendo de los principios básicos, pasando por describir los diferentes tipos de celdas existentes hasta llegar a las aplicaciones y futuros usos de las mismas, como son el caso del metanol y etanol.

Dada la preocupación por la disponibilidad de los recursos no renovables (petróleo y sus derivados), se han realizado investigaciones con el fin de desarrollar nuevas formas de generación de energía eléctrica, que por una parte permitan seguir generando energía de buena calidad y por otro lado tener menores índices de contaminación de los que se tienen actualmente. Las celdas de combustible representan una gran alternativa de generación de energía eléctrica y que en los últimos años se ha incrementado la investigación y el desarrollo tecnológico que sin duda vendrá a dar un cambio importante en el tema de generación de energía eléctrica.

El presente trabajo realizado, es una investigación bibliográfica y está dirigido al estudio de las diferentes tecnologías de un dispositivo electroquímico de conversión de energía, llamada celda de combustible (fuel cell), similar a una batería, y como información adicional se muestran algunos estudios del mecanismo de electro-oxidación de metanol y etanol, como generadores de energía.

El presente trabajo tiene una estructura que está comprendida en cuatro capítulos: el Capítulo I, muestra la parte introductoria sobre la tecnología de las celdas de combustible, la perspectiva y los avances tecnológicos; En el Capítulo II, se describe el funcionamiento de las celdas de combustible, así como los componentes que lo conforman; En el Capítulo III se desarrolla de manera detallada los tipos de celdas de Combustible que existen y las aplicaciones para las cuales están destinadas de acuerdo a su capacidad de generación.

En el Capítulo IV, se describe el desarrollo del uso de metanol y etanol como fuentes generadoras de energía para las celdas de combustible del tipo PMFC, en la cual se describe los mecanismos de electro-oxidación, así como los principales estudios sobre modificaciones, mejoramientos y alternativas de materiales como electro o catalizadores

para cada uso, a través de una revisión de artículos científicos publicados en los últimos años.

Finalmente se detallan algunas recomendaciones, y se mencionan las conclusiones del trabajo realizado, en base a la información bibliográfica referente al funcionamiento y tipos de una celda de combustión, y los procesos de oxidación de los compuestos orgánicos mencionados.

ÍNDICE

Dedicatoria.....	2
Agradecimientos.....	3
Resumen.....	4
Índice.....	6
Objetivos.....	8
Capítulo I: Introducción.....	9
1.1.- Introducción a las celda de combustible.....	10
1.2.- Historia de las celda de combustible.....	12
1.3.- Avances tecnológicos de las Celda de combustible.....	14
1.4.- Aplicaciones de la celda de combustible.....	16
Capítulo II: Descripción del funcionamiento de una Celda de combustible.....	23
2.1.- Definición de una Celda de combustible.....	24
2.2.- Funcionamiento de una celda de combustible.....	25
2.3.- Composición de una celda de combustible.....	27
2.4.- Energía electroquímica de una celda de combustible.....	29
2.5.- Curva de operación de una celda de combustible.....	32
2.6.-Desempeño ideal de una celda de combustible.....	34
Capítulo III: Tipos de celda de combustible.....	36
3.1.- Tipos de celda de combustible.....	37
3.1.1.- Celda de combustible Alcalino.....	38
3.1.2.- Celda de combustible de Ácido Fosfórico.....	45
3.1.3.- Celda de combustible de Carbonatos Fundidos.....	49
3.1.4.- Celda de combustible de Óxido Sólido.....	54
3.1.5.- Celda de combustible Intercambiadora de Protones.....	59
3.1.6.- Celda de combustible de Metanol Directo.....	64
3.2.- Ventajas y desventajas operativas de las Celda de combustible.....	66
Capítulo IV: Mecanismo de Electro-oxidación de metanol y etanol.....	70
4.1.- Primeros estudios realizados.....	71
4.2.- Termodinámica de la electo-oxidación de alcoholes.....	71
4.3.- Estudio de investigación dirigida al uso de celdas de combustible de metanol y etanol.....	74
4.3.1.- Mecanismo de electro-oxidación de alcoholes.....	74

4.3.1.- Mecanismo de electro-oxidación de alcoholes.....	75
Conclusiones.....	91
Recomendaciones.....	93
Referencias.....	94

OBJETIVOS

1. Realizar una revisión del desarrollo y perspectivas de las celdas de combustible.
2. Descripción de los principales tipos de celdas de combustible y su aplicación
3. Estudiar el fundamento de funcionamiento de la celda de combustible tipo metanol y etanol como generadores de energía.

CAPÍTULO I

Introducción a la celda de combustible

1.1.- INTRODUCCION:

Las celdas de combustible son similares a las baterías con respecto a sus componentes y principio de generación de energía eléctrica, se diferencia en que las celdas de combustible no necesitan ser recargadas. Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte energía química en eléctrica, este proceso se logra a través de dos electrodos: ánodo y cátodo, separados mediante un electrolito por donde circulan ciertos iones. Por uno de los electrodos se dirige el oxígeno como elemento oxidante y por el otro el hidrógeno como elemento combustible, cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón que se traslada hacia el otro electrodo mediante un material conductor externo y el hidrógeno a través del otro electrolito. Finalmente ambos se vuelven a reunir en el cátodo y es donde se genera la reacción, produciendo agua (100%pura), corriente eléctrica y calor útil.



La estructura física básica de construcción de una Celda de combustible, consiste en una capa de electrolito en contacto con un ánodo poroso por un lado, y el cátodo ubicado en lado opuesto⁽¹⁾. Una representación esquemática de una celda de combustible con los gases de reactivo / producto y las direcciones del flujo de iones de conducción a través de la celda se muestra en la Figura 1.

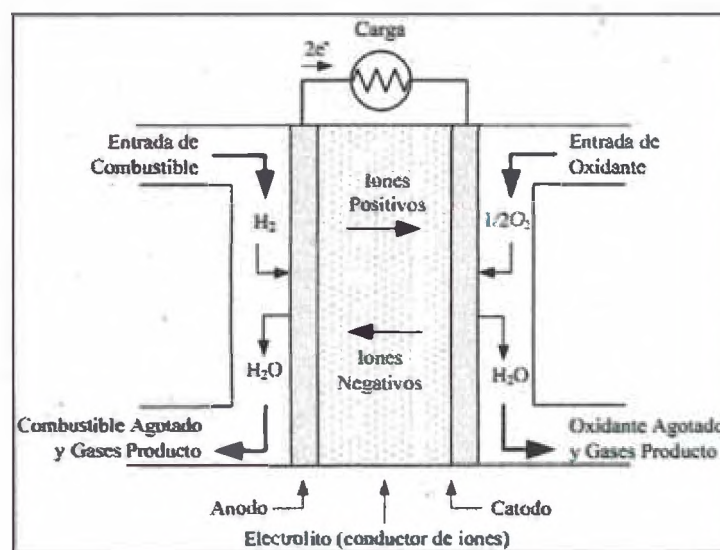


Figura N°1: Esquema de una Celda de combustible individual⁽¹⁾

En una celda de combustible típica, los combustibles gaseosos se alimenta

continuamente al ánodo (electrodo negativo) y un compartimiento oxidante (es decir, el oxígeno del aire) se alimenta continuamente al cátodo (electrodo positivo) comportamiento reductor; las reacciones electroquímicas tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica.

Una celda de combustible, a pesar de tener componentes y características similares a las de una batería típica, difiere en varios aspectos. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía. La energía máxima disponible se determina por la cantidad de reactivo químico almacenado dentro de la propia batería. La batería dejará de producir energía eléctrica cuando los reactivos químicos se consumen (es decir, descargada). En una batería secundaria, los reactivos son regenerados por recarga, que consiste en poner energía en la batería de una fuente externa. La celda de combustible, por otra parte, es un dispositivo de conversión de energía que teóricamente tiene la capacidad de producir energía eléctrica durante el tiempo que el combustible y el oxidante se suministra a los electrodos. La figura N°2, es un diagrama simplificado que muestra cómo funciona la celda de combustible. En realidad, la degradación, la corrosión principalmente, o mal funcionamiento de los componentes limitan la vida de funcionamiento de la celda de combustible⁽¹⁾.

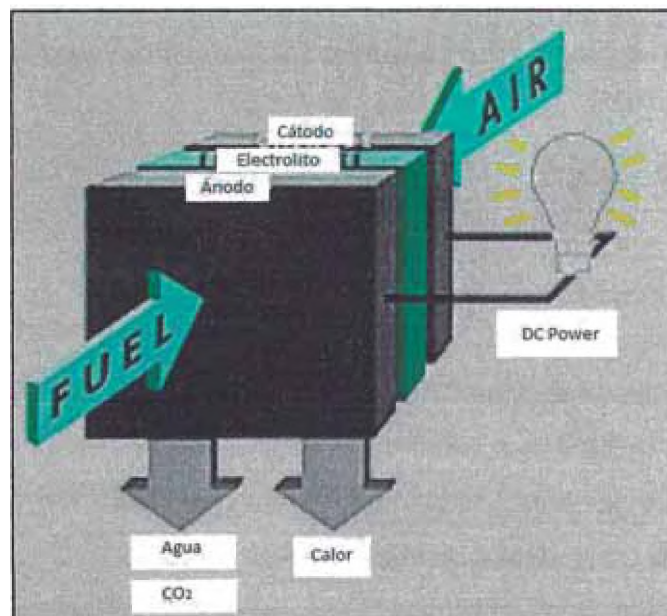


Figura N°2: diagrama simplificado del funcionamiento de una Celda de combustible.

1.2.- HISTORIA DE LAS CELDA DE COMBUSTIBLE:

Los primeros experimentos más conocidos sobre las celdas de combustible, fueron realizados en 1842 por el físico y abogado inglés, Sir William R. Grove (1811-1896), conectando un ánodo de hidrógeno y un cátodo de oxígeno se produjo una corriente eléctrica con el montaje experimental mostrado en la figura 3. Grove presento dos modelos representativos del prototipo para celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) y el segundo modelo de celda es la predecesora de las celdas modernas, sus experimentos se fundamentan en la hipótesis de que enviando una corriente eléctrica a través del agua, esta se divide en hidrógeno y oxígeno, luego de varios experimentos Grove combinó el oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua, siendo esta la base de una celda de combustible simple. Grove fue el primero que construyó una Celda de combustible efectiva, pero fue un científico alemán, Christian Friedrich Schoenbein (1799-1868), quien descubrió el efecto generador de electricidad de las pilas de combustible ⁽²⁾.

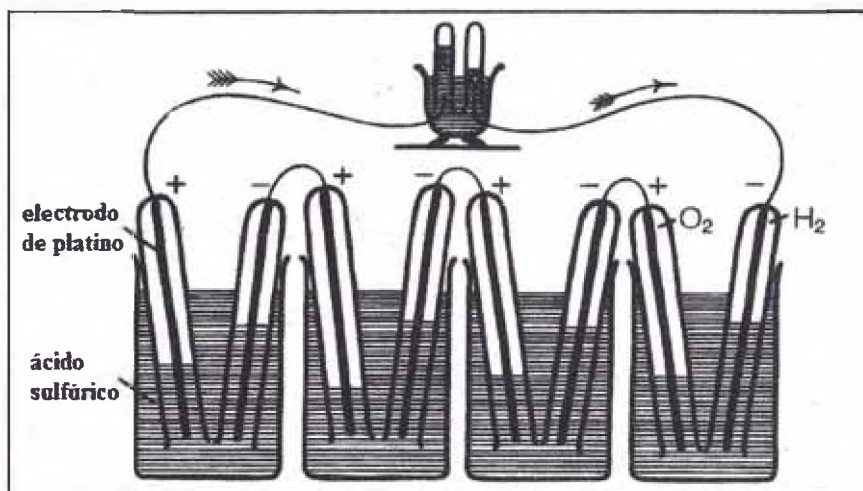


Figura 3: Primera celda desarrollada para la generación de electricidad ⁽²⁾

La manera en que operaba su sistema fue la siguiente: inicialmente se sometió el sistema a un proceso de electrólisis, aplicando electricidad a una solución electrolítica de ácido sulfúrico y agua, mediante el cual obtuvo hidrógeno y oxígeno. Cuando se dejó de suministrar corriente eléctrica, el proceso de electrólisis se detuvo y el sistema se conectó a las terminales de unas celdas dispuestas en arreglo serie y el hidrogeno y oxígeno reaccionaron y el resultado fue la obtención de corriente eléctrica y agua.

Ya en 1839 se informó sobre la corriente producida mediante la combinación del hidrógeno y del oxígeno. Grove estuvo trabajando al mismo tiempo sobre este fenómeno e intercambiaron ideas y desarrollos en los años sucesivos. Mientras que Schoenebein se

centró más en la parte fundamental del descubrimiento, Grove fue el ingeniero. La primera celda de combustible presentada por Grove en 1844/1845, consistía en 10 celdas conectadas en serie y se alimentaba con el hidrógeno procedente de la corrosión del cinc en ácido, como se muestra en la figura Figura N°4. En 1959 cuando el ingeniero británico Francis Thomas Bacon desarrolló con éxito una celda inmóvil de combustible de 5 kilovatios,

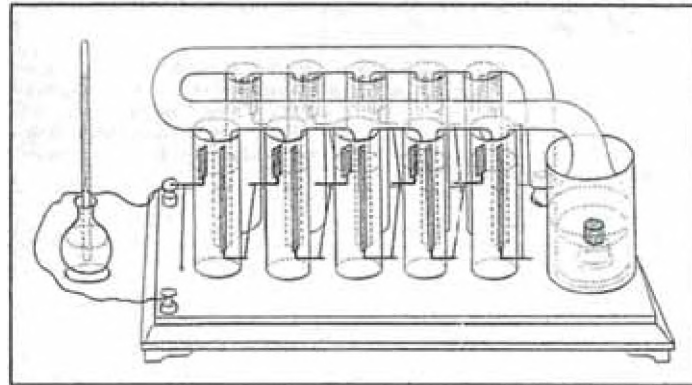


Figura 4: Primera Celda de combustible construida por Grove en 1814 ⁽²⁾

Debido a la fácil accesibilidad y grandes cantidades de petróleo y a la invención del motor de combustión interna, las celdas de combustible fueron olvidadas hasta mediados del siglo XX, hasta que fueron rescatadas con el programa espacial Apolo de los USA (años 1960). El 21 de agosto de 1965, el Géminis 5 fue la primera lanzadera espacial en usar una Celda de combustible de membrana polimérica para reemplazar la batería, y también en el viaje a la luna, en el Apolo, en el 1969.

La primera crisis del petróleo en 1973 condujo al segundo renacimiento de las celdas de combustible. El Profesor Karl Kordesch de la Universidad de Graz (Austria) junto con sus colaboradores desarrolló en los años 1970 una motocicleta y un automóvil propulsado por una celda de combustible alcalina.

El cuestionado uso del Hidrógeno

El desarrollo de la celdas de combustible ha sido cuestionado por el temor que inspira el hidrógeno, gas extremadamente explosivo y peligroso. La mayor parte de estas creencias se basan en el conocido accidente del zepelín “Hindenburg” en 1937, el cual se incendió y partió en Lakehurst (USA), muriendo 35 de los 97 pasajeros, en lo que se atribuyó a una explosión del hidrógeno. Sin embargo, la razón real del incendio fue debido a una pintura explosiva, combinación de aluminio y hierro. Muchos de los pasajeros murieron al saltar del dirigible, y no como consecuencia de las llamas. El hidrógeno es más ligero que el aire, no es tóxico y es menos inflamable que la gasolina.

1.3.- AVANCES TECNOLÓGICOS DE LAS CELDA DE COMBUSTIBLE.-

Durante el siglo 20 las máquinas de combustión interna emergieron como una novedosa tecnología usada en automóviles y locomotoras, con la desventaja de que contribuyeron en gran medida al problema de la contaminación en la atmósfera. En los comienzos de este siglo 21, las celdas de combustible se están posicionando como una tecnología con gran penetración en diversas aplicaciones que van desde su utilización a baja potencia (en Watts), hasta para la generación de energía eléctrica en plantas de gran escala, alta potencia (en Megawatts)⁽¹⁾

La celda de combustible es una tecnología que está empezando a difundirse en diversas aplicaciones como fuentes de energía⁽³⁾:

- Estacionarias
- Portátiles
- Para el respaldo de energía
- Para el uso residencial de energía eléctrica
- Para la generación de energía en centrales eléctricas.
- Y principalmente en sistemas de transporte

Uno de los principales factores que ha influido en el desarrollo de las celdas de combustibles son las consecuencias medioambientales derivadas de la utilización de los combustibles fósiles como fuentes de energía tanto para la producción de electricidad como para la propulsión de los vehículos. La combustión de estos combustibles produce emisiones (NO_x , SO_2 , CO_2 ...) perjudiciales para la salud y el medio ambiente. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) junto con otros hidrocarburos pueden aumentar los niveles de ozono en las capas bajas de la atmósfera (tóxico para los animales y las personas); el azufre que contienen las fuentes naturales de combustible crea dióxido de azufre que se puede oxidar y provoca la lluvia ácida, destruyendo monumentos y bosques; y, el CO_2 no es peligroso para la salud pero contribuye en el efecto invernadero.

Una de las ventajas más significativas en este tipo de tecnología es que se generan bajas emisiones de contaminantes y resulta atractivo emplear celdas de combustible como un medio de generación de energía. Otra de las ventajas desde el punto de vista operativo, es que la celda al integrarse en modo de cogeneración con otros dispositivos, alcanza altas eficiencias en comparación con las obtenidas con tecnologías solo a base de combustibles fósiles. Las características de rendimiento de las celdas de combustible en comparación con

otros sistemas de generación de energía eléctrica se muestran en la Figura 5.

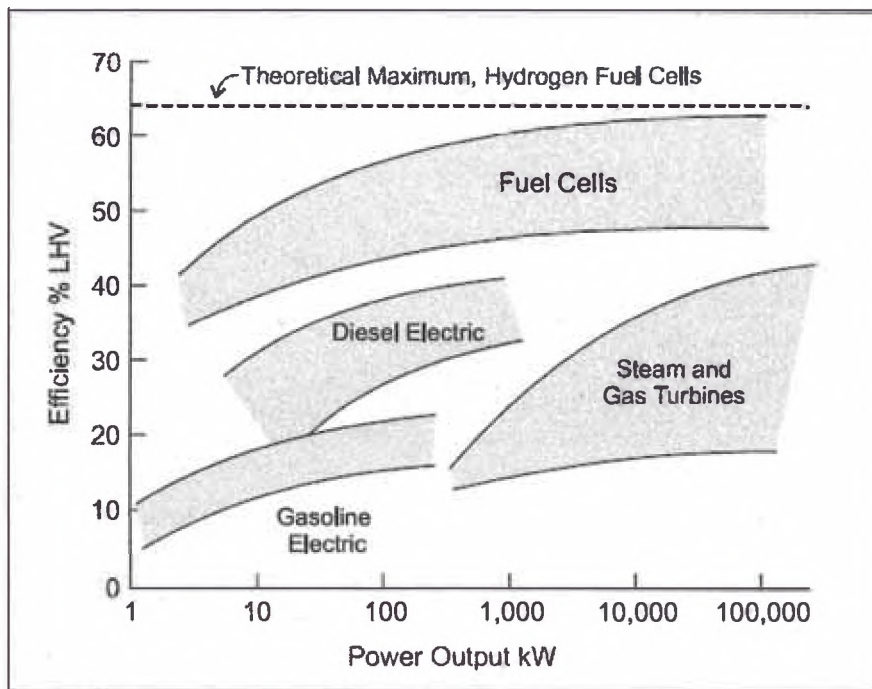


Figura N°5: Comparación de eficiencia energética de sistemas de Generación de energía ⁽⁴⁾

Para analizar la producción de celdas de combustible en los últimos años, hay que hacer una primera división entre las celdas de combustible estacionarias de gran tamaño (mayor a 10Kwhe), y celdas de tamaño pequeño o portátiles. En el caso de celdas de combustible estacionarias de gran tamaño, éstas se utilizan tanto conectadas a la red eléctrica como aisladas, como generadoras exclusivamente de energía eléctrica o generando electricidad y calor simultáneamente. En el 2012 se alcanzó la cifra de 200 MW acumulados de potencia instalada a nivel mundial, siendo la tecnología del carbonato fundido (MCFC) la más utilizada actualmente 40%, seguida del ácido (PAFC) con 35% como indica la figura N°6.

En el caso de las celdas de combustible de menor tamaño o portátiles, las aplicaciones más intensas, están en unidades militares, juguetes, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, y cámaras. En el 2012 se alcanzaron 25000 unidades acumuladas instaladas a nivel mundial, siendo la tecnología PEMC la más utilizada actualmente (70%), seguida de la DMFC con 24%, y el resto compartido con 6%. El combustible mayoritariamente utilizado en estas celdas de combustible es el hidrógeno, aunque también se utiliza metanol, y en menor medida propano, butano y otros alcoholes (figura N°7)

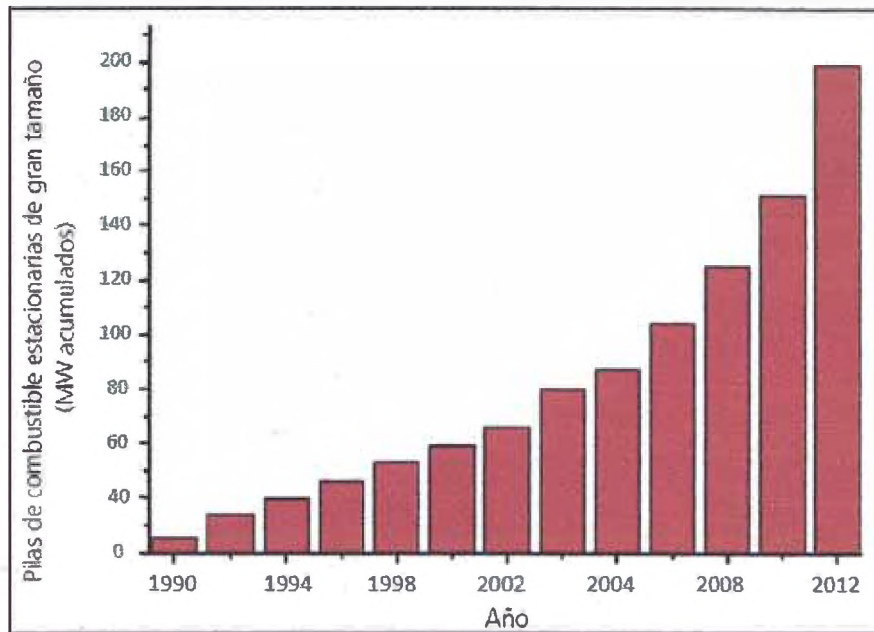


Figura N°6: Evolución de la producción anual de las celdas de combustible estacionarias y de gran tamaño, hasta el 2012 (5).

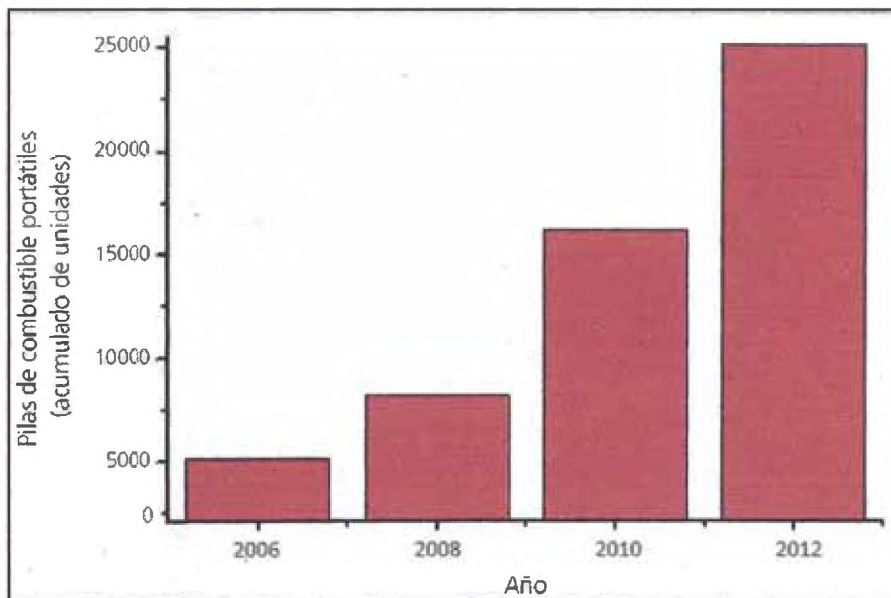


Figura N°7: Evolución de la producción anual de las celdas de combustible portátiles del 2006 - 2012 (5).

1.4.- APLICACIONES DE LAS CELDA DE COMBUSTIBLE.-

De los tipos de celda de combustibles: las celdas de ácido fosfórico cuya aplicación inmediata es la generación distribuida, transporte y aplicaciones móviles, su eficiencia está entre 40 y 85% y la temperatura de operación es de 200° C. Las celdas de carbonatos

fundidos, MCFC, se emplean en generación distribuida, cogeneración y potencia central, su eficiencia es de 45 a 70%, trabaja a 650°C. Para las celdas de óxido sólido SOFC, las aplicaciones son iguales a las MCFC y presentan una eficiencia entre 50 y 80%, opera a 1000°C. Las celdas de polímeros sólidos o membrana de intercambio protónico se utilizan para la generación distribuida, transporte y aplicaciones móviles, ofrecen una eficiencia entre el 40 y el 70% y su temperatura de operación es de 80° C, o menor a ésta.

La efectividad de la celda de combustible es fuertemente dependiente del tipo de electrolito para crear la reactividad química necesaria para el transporte de iones. Las celdas de combustible pueden ser agrupadas en diferentes categorías, sin embargo la clasificación más común es por el tipo de electrolito: Celda de combustible Alcalinas (AFC), Celda de Metanol Directo (DMFC), Celda de Carbonato fundido (MCFC), Celda de Ácido fosfórico (PAFC), Celda de Óxido sólido (SOFC), Celda de Membrana de intercambio de protón (PEMFC). Considerando la temperatura de operación de las celdas de combustible quedan agrupadas en: baja temperatura (PEFC, AFC, PAFC) y alta temperatura (MCFC, ITSOFC y TSOFC).

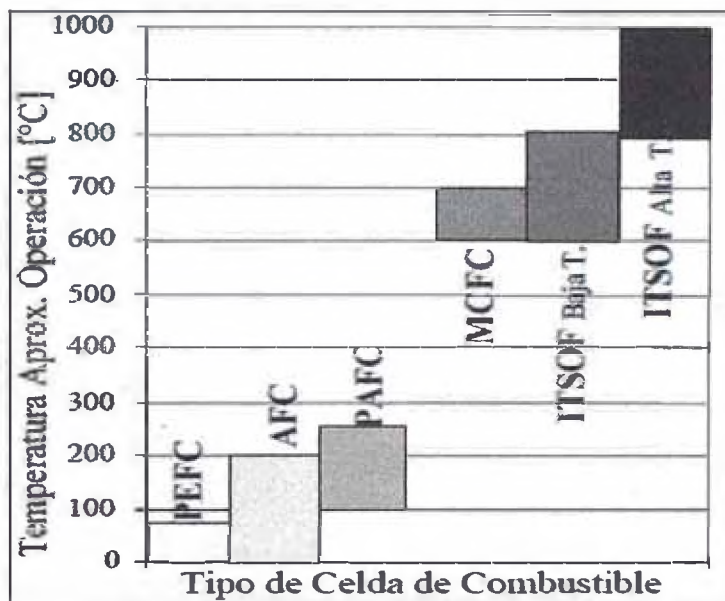


Figura N°8: Temperatura aprox. de operación para cada tipo de celda de combustible ⁽¹⁾.

Entre las celdas de interés están las DMFC, que operan a temperatura relativamente bajas y utilizan metanol como combustible sin necesidad de reformación del mismo. Las celdas más estudiadas han sido las que emplean hidrógeno; sin embargo, debido a problemas inherentes a esta sustancia se buscan otras alternativas como las sustancias ya indicadas anteriormente: metanol, etanol, gas natural y propano, que a su vez emplean para

el funcionamiento mezclas de catalizadores. Aunque el catalizador más usado es el platino ya que se logra una mayor eficiencia, se están realizando esfuerzos a nivel de investigación y desarrollo para lograr disminuir el contenido de este catalizador con objeto de disminuir los costes globales de esta tecnología. A continuación, se muestra un gráfico en el que se refleja la disminución del contenido de Pt en esta tecnología en función de los años:

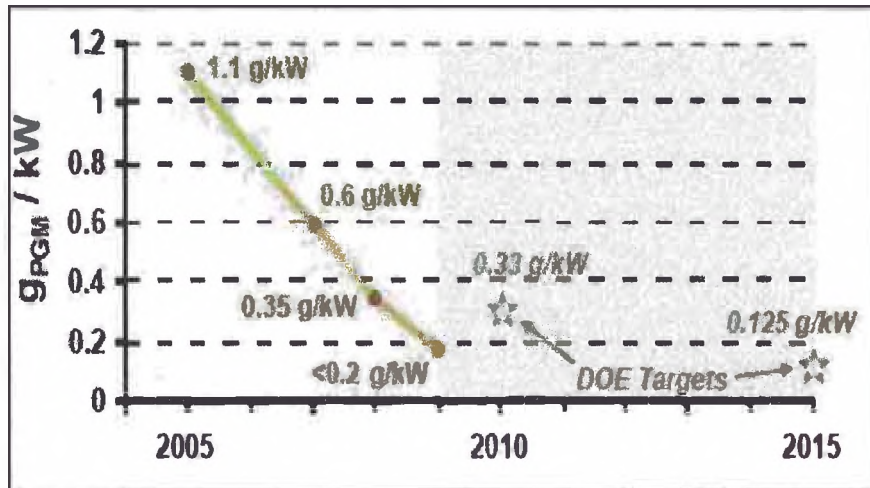


Figura N°9: Disminución del uso de Pt en las celdas de combustible en los últimos años ⁽⁶⁾.

Su naturaleza modular hace que sean adecuadas para pequeños sensores en el intervalo de los mW, así como en grandes plantas de potencia, con capacidad de varios MW., como se muestran las aplicaciones en la Figura N°10.



Aplicaciones en automóviles, FORD



Plantas estacionarias de energía, Westinghouse



Dispositivos electrónicos portátiles, Fraunhofer ISE

Figura N°10: Diferentes medios donde se aplica la tecnología celda de combustible ⁽⁷⁾.

La mayor parte de la investigación se está llevando fundamentalmente a la industria del automóvil, tratando de convertir la ineficiente y altamente contaminante industria actual del petróleo en una mucho más sostenible y a la vez respetuosa con el medio ambiente.

Tabla N°1: Perspectiva de la reducción de CO₂, según venta de vehículos con H₂.

AÑO	% de automóviles nuevos ⁽¹⁾ propulsados alimentados por hidrógeno libre de carbono	% de la flota alimentada por hidrógeno libre de carbono	Reducción del CO ₂ promedio (todos los automóviles) ⁽²⁾	CO ₂ evitado al año (Mt CO ₂)
2020	5	2	2,8 g/km	15
2030	25	15	21,0 g/km	112
2040	35	32	44,8 g/km	240

(1) Cifras basadas en la hipótesis de un parque europeo de 175 millones de vehículos. El tamaño del parque aumentará significativamente de aquí a 2040, por lo que los beneficios serán consiguientemente mayores.
 (2) El cálculo es independiente del número total de automóviles.

Se puede reducir las emisiones promedio de gases de invernadero proveniente del parque automotriz europeo, en comparación con el promedio de 140g/Km de CO₂ previsto para el 2010. Se muestra la cantidad de CO₂ que podría evitarse, a lo que actualmente está en 750-800Mt. Ventas de vehículos basadas en hipótesis de parque europeo⁽⁸⁾.

Vehículos con Celda de combustible

Los vehículos con celda de combustible (FCVs), tienen el potencial de reducir considerablemente nuestra dependencia en el petróleo y sus derivados, y reducir las emisiones nocivas que contribuyen al cambio climático. Los FCVs funcionan con gas de hidrógeno en lugar de gasolina y no producen emisiones de escape nocivas. Varios retos deberán ser superados antes de que éstos vehículos puedan competir con autos convencionales, pero los beneficios potenciales de ésta tecnología son substanciales.

Los FCVs se parecen a los vehículos convencionales por afuera, pero por dentro contienen componentes tecnológicamente avanzados que no encontramos en los vehículos de hoy. La diferencia más obvia es la celda de combustible que convierte el gas de hidrógeno almacenado a bordo con el oxígeno del aire en electricidad para conducir el motor eléctrico que propulsa el vehículo. Los componentes principales de un FCV típico son:

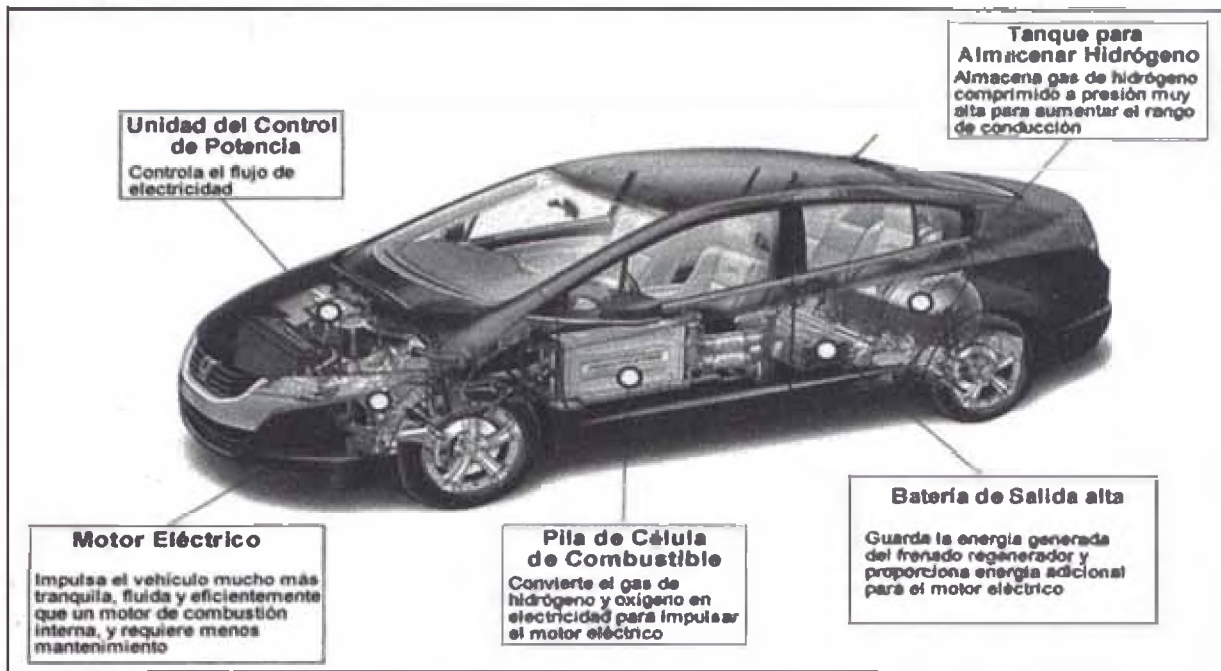


Figura N°11: Componentes principales de una Celda de combustible Vehicular ⁽⁷⁾

De todas las aplicaciones de las celdas de combustible, su uso en un vehículo tipo FCEV, ha atraído la mayor atención en los últimos años. Casi todos los fabricantes de vehículos, actualmente presentan investigación y desarrollo (R&D) en FCEV. Estos, son un tipo especial de vehículos eléctricos construidos con una estructura diferente al motor de combustión interna. En los vehículos convencionales con combustible a diesel o gasolina, la energía es transmitida a partir del combustible desde el motor a las ruedas por un tren de tracción mecánica; sin embargo, en un FCEV, la potencia del tren se obtiene a partir de la electricidad. Estudios recientes, indican que un automóvil híbrido con celda de combustible (FCEV) en combinación con celdas de combustible y un sistema de batería, proporciona en su totalidad mayor eficiencia en comparación cuando solo se utiliza un FCV. Por lo tanto, la preocupación más importante es diseñar y desarrollar dispositivos híbridos tipo FCEVs. Para mejorar la eficiencia de un vehículo mediante el uso de un dispositivo de almacenamiento, se recomienda utilizar una batería o un ultra capacitor "nivelador de carga".

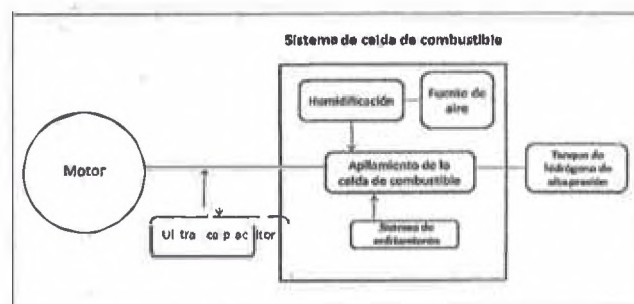


Figura N°12: Tren de potencia de un auto híbrido con celda de combustible FCEV ⁽⁹⁾

En la figura 12, se muestra un esquema del tren de potencia para un FCEV híbrido. Comúnmente, se utiliza un apilamiento de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico como fuente de energía para un FCEV, debido a su baja temperatura de operación (cerca de 80°C), densidad de potencia, corriente, tamaño compacto, es ligera, rápida inicialización del sistema y rápido ajuste en la potencia de salida. La tabla 2, muestra los fabricantes de automóviles involucrados en la investigación y desarrollo de los FCEVs.

Tabla 2: Fabricantes relacionados con la investigación y desarrollo de las FCEV ⁽⁹⁾.

Compañía	Tipo de sistema	Celda de combustible	Combustible
Daimler-Chrysler	Celda de combustible continua-batería híbrida	Directa-Indirecta	Hidrógeno-Metanol
Ford	Celda de combustible continua	Directa/indirecta	Hidrógeno/Metanol
General Motors	Celda de combustible-batería híbrida	Directa/indirecta	Hidrógeno/Metanol
Honda	Celda de combustible-ultra capacitor híbrido	Directa/indirecta	Hidrógeno/Metanol
Mazda	Celda de combustible- batería híbrida	Directa	Hidrógeno
Nissan	Celda de combustible- batería híbrida	Indirecta	Metanol
Renault	Celda de combustible- batería híbrida	Directa	Hidrógeno
Toyota	Celda de combustible- batería híbrida	Directa/indirecta	Metanol
Volkswagen	Celda de combustible continua -batería híbrida	Directa/indirecta	Hidrógeno-Metanol
ZeTech	Celda de combustible- batería híbrida	Directa	Hidrógeno

1.4.1.- Aplicaciones en el transporte.

- **Ballard suministra sistemas basados en celdas de combustible a Australia y entrega autobuses impulsados por celdas de combustible a Londres:** Ballard líder fabricante en celdas de combustible, proveerá tres de sus últimos desarrollos en sistemas basados en celdas de uso rudo a la compañía EvoBus para su integración en un autobús Citaro de la compañía Mercedes-Benz, en Australia en 2006⁽⁹⁾.
- **La fuerza área de Estados Unidos prueba con éxito sus autobuses:** EnovaSystems, que ha integrado exitosamente un sistema a base de celdas de combustible que se incorporó a su primer vehículo híbrido en sus instalaciones en Honolulu, Hawái 2005. ⁽⁹⁾
- **GVB opera su primer autobús impulsado por hidrógeno:** comenzó a operar 4 autobuses impulsados por celdas de combustible, los autobuses extraen el hidrógeno de 9 tanques de agua dispuestos en el techo de los mismos, y cada uno es capaz de proveer el suficiente combustible para impulsar el autobús durante 250 Km.

1.4.2.- Energía estacionaria

- **La Universidad de Yale realiza actividades de investigación sobre celdas de combustible, Celda de combustible,** Planta de generación de energía eléctrica a base

de celdas de combustible de alta eficiencia en su centro de ciencia ambiental. La celda de 250 kW, suministrará aprox. el 25% de la electricidad necesaria en el edificio y el calor generado por la celda será usado para mantener controlada la temperatura y los controles de humedad en la instalación⁽¹⁰⁾

1.4.3.-Energía de respaldo y portátil

- **Nueva York lanza nuevo generador de celda de combustible:** Astris Energy lanzó al mercado su nuevo modelo portátil E8 de Celda de combustible tipo alcalina de 2.4 kW, POWERSTACK MC250, en la primera mitad del 2008⁽¹¹⁾.

1.4.4.- Combustibles / reformadores / almacenamiento.

- **Nueva York construye "Hydrogen HI WAY".** En el estado de Nueva York, el cual consiste en validar la infraestructura necesaria para la instalación de centrales de hidrógeno⁽¹⁰⁾.
- **Dynetek entrega sistemas de almacenamiento a FORD.** Industrias Dyna tekLtd entregará sistemas de almacenamiento de hidrógeno a la compañía automotriz FORD, para sus autos impulsados por celdas. Dynetek proveerá todos los componentes y el sistema de almacenamiento de combustible, 2005 en adelante⁽¹²⁾.

Tabla 2: Resumen de los usos actuales de las celdas de combustible.

TIPO DE CELDA	USOS PRINCIPALES	GRADO DE DESARROLLO ACTUAL
PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> • Transporte terrestre vehicular (mayor aplicación) • Potencia estacionaria residencial y comercial (reciente). • Carga para equipos portátiles 	<ul style="list-style-type: none"> • Prueba pre-comercial. • Prototipo de vehiculos (0.1 – 50 kW.). • Prueba pre-comercial para generación de potencia estacionaria (250 kW.).
AFC	<ul style="list-style-type: none"> • Espacio (naves espaciales) • Militar (submarinos). • Transporte terrestre vehicular (menos aplicación). 	<ul style="list-style-type: none"> • Programas espaciales (comercial). • Etapa pre-comercial (<< de 100 kW.).
PAFC	<ul style="list-style-type: none"> • Transporte terrestre vehicular (incipiente). • Potencia estacionaria (residencia y comercial) combinación de calor y potencia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Disponible comercialmente (200 kW.). • Prototipo planta (hasta 1100 kW.).
MCFC	<ul style="list-style-type: none"> • Potencia estacionaria y comercial (combinación de potencia y calor). 	<ul style="list-style-type: none"> • Prueba de campo (200 a 2000 kW.).
SOFC	<ul style="list-style-type: none"> • Potencia estacionaria comercial. • Potencia estacionaria comercial e industrial (combinación de potencia y calor). • Transporte terrestre vehicular (en desarrollo). • Transporte terrestre (trenes) 	<ul style="list-style-type: none"> • Laboratorio y campo (100kW).

CAPÍTULO II

Descripción del funcionamiento de una Celda de Combustible

2.1.- DEFINICION DE UNA CELDA DE COMBUSTION

Existen muchas definiciones en la literatura especializada en celdas de combustible, pero se tomara la más común y la más sencilla de entender a manera de ejemplo. De acuerdo a Báez una celda de combustible se puede definir como sigue: "Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma energía química almacenada por un combustible, directamente en energía eléctrica, y lo que es más importante, de forma continua"⁽¹³⁾.

La estructura física básica de una celda de combustible se observa en la figura N°12 y consiste en una capa de electrolito en contacto con un ánodo y un cátodo de naturaleza porosa.

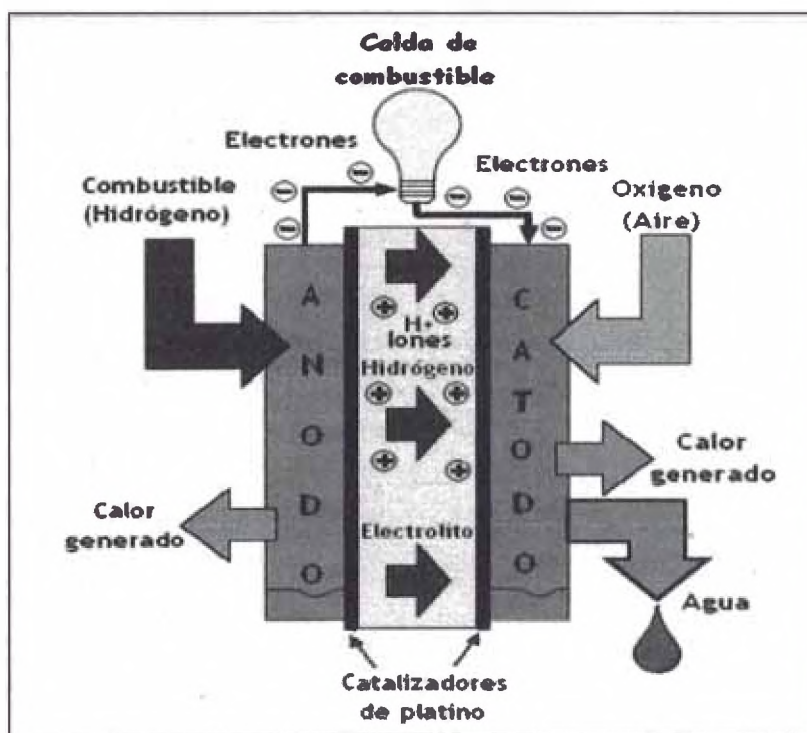


Figura 12: Estructura física básica de una Celda de Combustible⁽¹³⁾.

La celda de combustible es un dispositivo que se alimenta, en el ánodo, con un combustible (hidrogeno preferentemente) y en cátodo, con oxígeno o aire. La reacción electroquímica global da como resultado la producción de agua y la generación de corriente eléctrica.

2.2.- FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTION.-

Una Celda de combustible es un convertidor electroquímico de energía, que convierte la energía química en energía eléctrica, a través de dos reacciones electroquímicas separadas. En una Celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) alimentada por hidrógeno, éste es oxidado a protones y electrones en el ánodo. Los protones migran a través de la membrana electrolito hacia el cátodo. Debido a las propiedades aislantes de la membrana, los electrones son forzados a circular hacia el cátodo, a través de un circuito eléctrico externo. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones para producir agua, que es el único subproducto obtenido a partir de una PEMFC alimentada por hidrógeno, como muestra la siguiente figura N°13 ⁽¹⁴⁾.

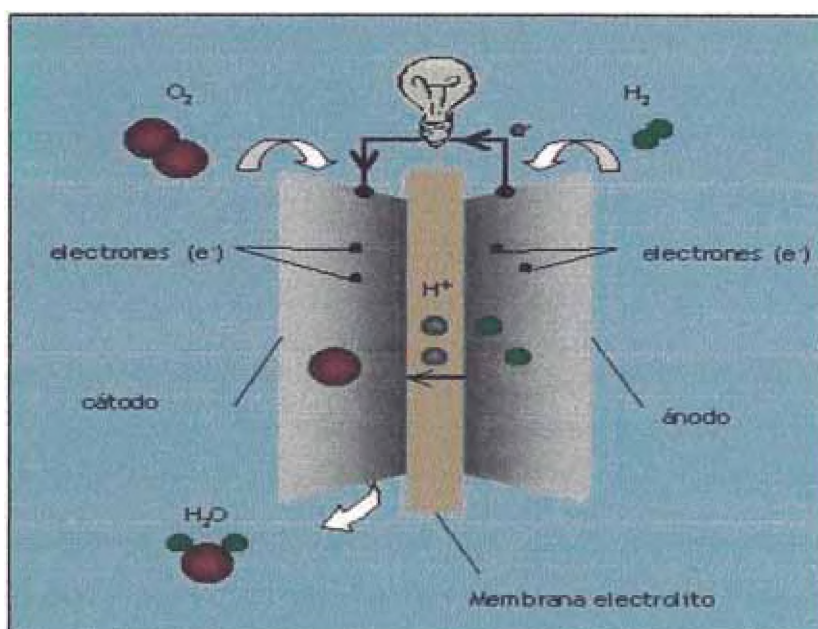


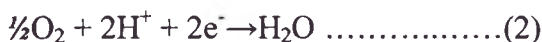
Figura 13: Funcionamiento de una Celda de combustible de PEMFC

La forma de operar es la siguiente: se tiene una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, en ella se hace circular oxígeno sobre un electrodo (cátodo) y el hidrógeno sobre el otro (ánodo), para que se produzca una reacción electroquímica. En el interior de la celda, una molécula de hidrógeno es ionizada por la pérdida de dos electrones y esto se debe a la oxidación de la molécula de hidrógeno en el ánodo, es decir, la formación de dos iones hidrógeno; al ocurrir esto, el hidrógeno oxidado, ahora en forma de protón, y los electrones, producto de la oxidación, toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El hidrógeno lo hará a través del electrolito, mientras que los electrones lo hacen a través de un circuito externo. Por tanto, las reacciones parciales que ocurren en el proceso electroquímico en la celda, están dadas por las siguientes ecuaciones químicas:

El hidrógeno es oxidado en el ánodo a protones:



mientras el oxígeno es reducido en el cátodo:



La reacción total en la celda es:



Como se observa en la ecuación (1), el hidrógeno al descomponerse en iones de hidrógeno y en electrones, implica que se libere energía, mientras que en el cátodo el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo y con los iones de hidrógeno (H^+) del electrolito para formar agua, ecuación (2). A partir del hidrógeno y del oxígeno se obtiene electricidad, calor útil y agua 100% pura. Se observa que en ambas reacciones para que sucedan continuamente, los electrones producidos en el ánodo deben de pasar a través de un circuito eléctrico al cátodo, en tanto que los iones H^+ deben de pasar a través de un electrolito que no presente resistencia al flujo de los iones.

La fuerza impulsora en una celda de combustible es su afinidad por una menor energía libre. El H_2 y O_2 reaccionan espontáneamente formando agua mediante una reacción redox, la cual posee una energía libre menor que los reactantes (figura 14) y es, por lo tanto, la situación de menor energía preferida por el sistema. Forzando a que esta oxidación y reducción tenga lugar en diferentes lados de un electrolito, la diferencia de energía química entre reactantes y productos puede ser convertida en energía eléctrica.

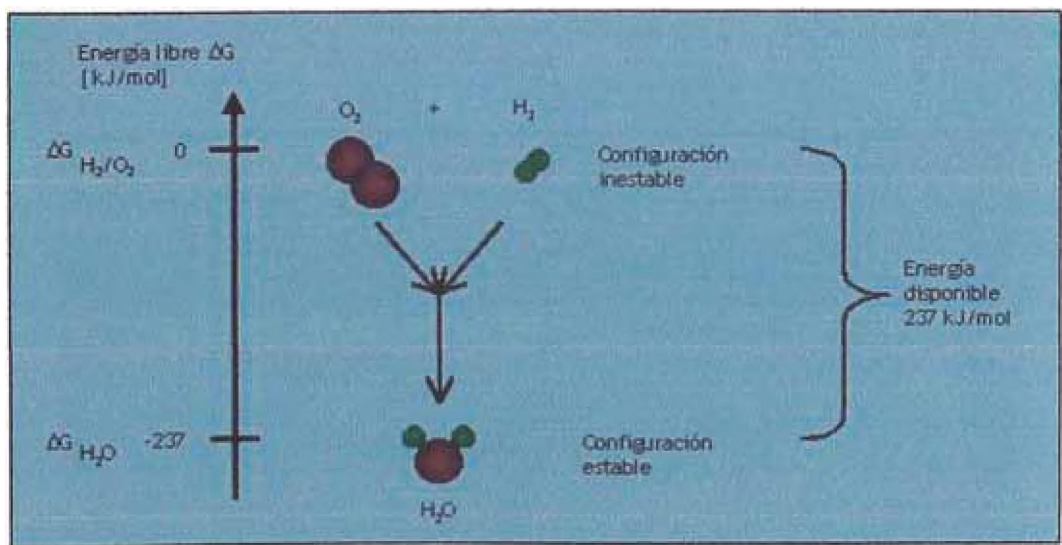


Figura N°14: Energía libre para la formación del agua en el sistema⁽¹⁴⁾

El máximo voltage operativo en una única celda es menor de 1 V. Para tener una utilidad práctica muchas celdas deben operar conjuntamente. Esto se realiza conectando varias celdas en serie en lo que se llama un "stack". Variando el número y tamaño de las celdas, el sistema puede ser ajustado para cumplir los requerimientos exigidos por una aplicación concreta.

- La Forma de operar es la siguiente: se llena una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, en ella se hace circular oxígeno sobre un electrodo (cátodo) y el hidrogeno sobre el otro (ánodo), para que se produzca una reacción electroquímica.
- En la reacción electroquímica, una molécula de hidrógeno es ionizada per la perdida de dos electrones esto se debe a la oxidación de la molécula de hidrógeno en el Ánodo, es decir, la formación de dos iones hidrogeno; al ocurrir esto, el hidrogeno oxidado, ahora en forma de protón, y los electrones, producto de la oxidación, toman diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El hidrogeno lo hará a través del electrolito, mientras que los electrones le hacen a través de un circuito externo.

2.3.- COMPOSICION DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.-

La construcción de una celda de combustible en sí misma resulta simple, pues consta de muy pocas partes. Lo más importante son los electrodos y el electrolito. Además, se necesitan placas con canales de flujo para distribuir los reactantes homogéneamente por toda el área de la celda. La siguiente figura muestra los componentes de una Celda de combustible de electrolito polimérico, PEMFC.

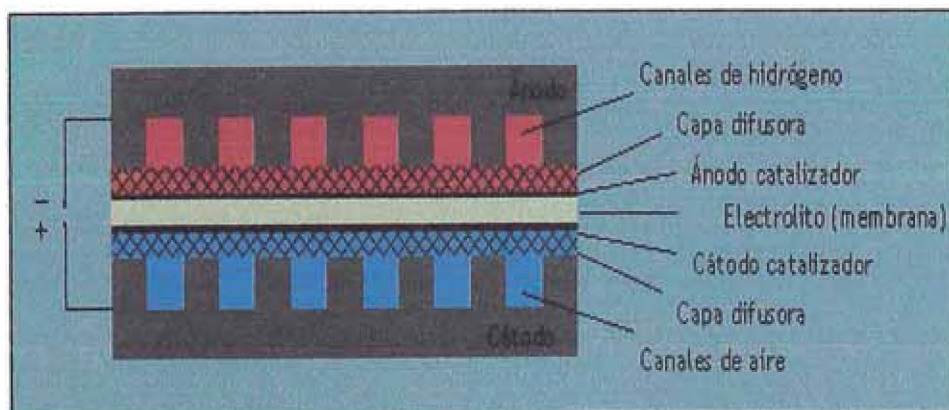


Figura N°15: Componentes de una celda de ombustible PEMFC⁽¹⁴⁾.

Descripción general de todos los componentes y sus propiedades⁽¹⁴⁾:

- **Electrolito** – El electrolito tiene tres funciones principales: conductor iónico, aislante electrónico y separador de los reactantes anódicos y catódicos. Los iones deben pasar a través de la membrana para mantener el equilibrio de cargas entre el ánodo y el cátodo. La especie iónica en y su dirección varía según el tipo de celda de combustible. Como se ha descrito en los fundamentos, la idea básica de una celda de combustible es la separación de los reactantes y que las reacciones electroquímicas anódica y catódica tengan lugar separadamente. Cualquier flujo, corriente o reactantes a través del electrolito disminuirá la eficiencia de la celda. De aquí que estas propiedades tengan una gran influencia en la operación de la celda de combustible.
- **Electrodos** – Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de los electrodos. El combustible es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. La combinación de una membrana y dos electrodos se conoce como conjunto electrodos/membrana o MEA (membrane electrode assembly). En el caso de pilas de combustible de baja temperatura se necesitan metales nobles para aumentar la velocidad de reacción. El platino es el catalizador más ampliamente utilizado, a veces en combinación con otros metales. Esto no es necesario a altas temperaturas, de modo que pueden utilizarse materiales y metales más baratos.
- **Capas difusoras de gas (GDL)**- Las GDLs sólo se usan en celdas de combustible de baja temperatura. Son las responsables de la distribución de los reactantes hacia la superficie del electrodo y de eliminar los productos de la reacción. Una cuestión importante es la eliminación del agua del cátodo, por ejemplo, en una PEMFC. Las GDLs son optimizadas cambiando sus propiedades hidrofóbicas. Puesto que se colocan entre los electrodos y los colectores de corriente deben ser eléctricamente conductoras.
- **Canales de flujo/placas bipolares** – Las placas con canales de flujo aseguran la distribución del combustible y del oxidante por todo el área de la celda. Diferentes tipos de canales en forma de serpentín, paralelos e interdigitados se mecanizan en las placas por donde los gases, por ejemplo, hidrógeno y aire fluirán. Según el tipo de celda de combustible son de un material u otro. Por ejemplo, el grafito, acero inoxidable y plástico se utilizan para pilas de baja temperatura, mientras que los cerámicos se utilizan para las de alta temperatura. Además, pueden actuar como colectores de corriente.

2.4.-LA ENERGÍA ELECTROQUÍMICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

El comportamiento ideal de una celda de combustible viene caracterizado por su potencial de Nernst, que está representado como la fuerza electromotriz de la celda. Otro parámetro relacionado con el comportamiento es la eficiencia de la Celda de combustible, y se define como la relación entre la tensión de la celda en operación y su tensión ideal. Con este objetivo se utilizan modelos termodinámicos que describen el funcionamiento de la celda según las diversas condiciones de operación: temperatura, presión, componentes de los gases entre otras. Se muestran los planteamientos termodinámicos ⁽¹⁾:

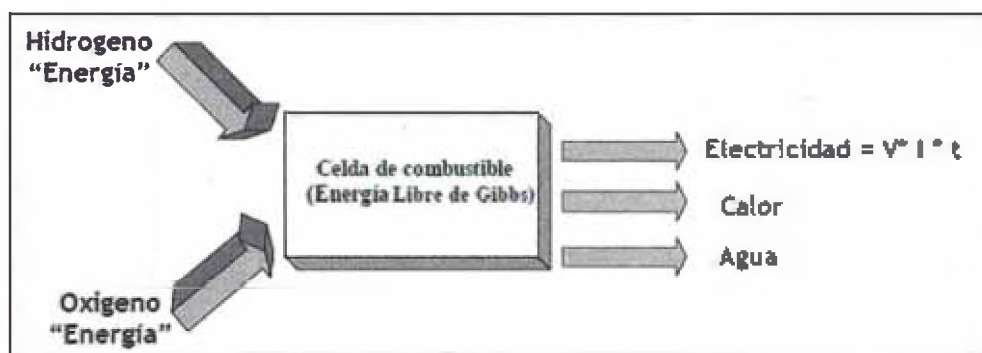


Figura N°17: Esquema de entradas y salidas en el procesamiento de energía en una celda de combustible

2.3.1.- La energía Libre de Gibbs: Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno y viceversa. Todo esto es conocido como primera ley de la termodinámica, que también se denomina ley de la conservación de la energía ⁽¹⁵⁾. Esta Ley la podemos expresar como el cambio de energía interna U de un sistema en cualquier proceso, y es igual al calor q agregado al sistema más el trabajo hecho sobre el sistema por su entorno. La segunda ley de la termodinámica indica que, "Un proceso siempre ocurre en la dirección que cause un incremento en la entropía del universo". Luego, es posible definir dos nuevas funciones de estado que dependen exclusivamente de las propiedades del sistema y establecer nuevos criterios de espontaneidad para un proceso. Estas dos nuevas funciones de estado son la energía libre de Gibbs y la energía libre de Helmholtz ⁽¹⁶⁾, las cuales se relacionan con la cantidad de trabajo que puede realizar un sistema.

En una celda de combustible el "trabajo externo" se traduce en movimientos de electrones alrededor de un circuito externo, cualquier trabajo hecho por un cambio en volumen entre la salida y la entrada, no es aprovechado por la celda de combustible ⁽¹⁾. La entalpía de un sistema es una función de estado y no depende de la historia del sistema, sino

sólo de su condición actual. Por tanto la energía libre de Gibbs de un sistema está definida en términos de la entropía y la entalpía y se define por la ecuación:

$$G = H - TS \dots\dots\dots(4)$$

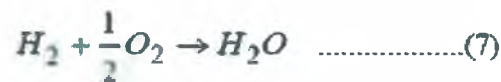
Para hacer comparaciones más sencillas, es conveniente considerar estas cantidades en forma molar, estas cantidades se indican por medio de un guión alto (-) sobre una letra minúscula. Por tanto, la energía libre de Gibbs molar de formación, la entalpía molar de formación y la entropía molar de formación se relacionan de la siguiente manera:

$$\bar{g}_f = \bar{h}_f - T\bar{s} \dots\dots\dots(5)$$

En este caso, el cambio en la energía es importante. En una Celda de Combustible la temperatura es una constante, entonces se puede decir que la energía libre de Gibbs se define como:

$$\Delta\bar{g}_f = \Delta\bar{h}_f - T\Delta\bar{s} \dots\dots\dots(6)$$

Considerando la reacción global de la celda de combustible de hidrógeno:



Las entradas son un mol de hidrógeno H₂ y medio mol de O₂ y el producto obtenido es un mol de agua, de forma general entonces se puede definir que:

$$\Delta g_f = g_f \text{ de productos} - g_f \text{ de reactivos} \dots\dots\dots(8)$$

De esta forma tenemos que:

$$\Delta\bar{g}_f = (\bar{g}_f)_{H_2O} - (\bar{g}_f)_{H_2} - \frac{1}{2}(\bar{g}_f)_{O_2} \dots\dots\dots(9)$$

La energía libre de Gibbs de formación no es constante, y cambia con la temperatura y el estado físico del agua. Si no existen pérdidas en la celda de combustible o más propiamente dicho, si el proceso es reversible, entonces toda la energía libre de Gibbs es convertida en energía eléctrica, en la práctica alguna de esta energía se libera en forma de calor. Esta simplificación se usa para encontrar el voltaje reversible a circuito abierto de una celda de combustible⁽¹⁷⁾.

2.3.2.- El voltaje generado por una celda: La operación básica de una celda de combustible, se puede resumir como sigue: para la celda de hidrógeno, dos moles de electrones pasan alrededor de un circuito externo por cada mol de agua producida y cada

mol de hidrógeno usado, así que, para un mol de hidrógeno usando $2N$ electrones circulan por el circuito externo (Donde N es el número de Avogadro). Si $-e^-$ es la carga en un electrón, entonces la carga que fluye en la celda está definida por:

$$-2N e = -2F \text{ Coulombs} \dots\dots\dots(10)$$

Donde F es la constante de Faraday, o la carga en un mol de electrones.

Si E se define como el voltaje de una celda de combustible, entonces el trabajo eléctrico realizado por el movimiento de cargas alrededor de este circuito es:

Trabajo eléctrico hecho = carga X voltaje = $-2 F E$ Joules.

Ahora bien, si el sistema es reversible (sin pérdidas) el trabajo eléctrico realizado será igual a la energía libre de Gibbs liberada Δg_f . Así que:

$$\overline{\Delta g_f} = -2FE \dots\dots\dots(11)$$

Por tanto:

$$\boxed{E = \frac{-\overline{\Delta g_f}}{2F}} \dots\dots\dots(12)$$

Esta ecuación define la fuerza electromotriz o el voltaje de circuito abierto de la celda de combustible de hidrógeno.

2.3.3.- Eficiencia Ideal y Real de una Celda de Combustible: La eficiencia térmica de un aparato de conversión energética se define como el cociente de la cantidad de energía útil producida y el cambio de energía química almacenada (comúnmente denominada energía térmica) y que se produce cuando un combustible reacciona con un oxidante.

$$\eta_{th} = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} \dots\dots\dots(13)$$

En el caso ideal de un convertidor electroquímico, como el de una celda de combustible, el cambio en la entalpía ΔG de la reacción es aprovechable como energía eléctrica útil a una temperatura de la conversión. La eficiencia ideal de una celda de combustible, operando reversiblemente, es entonces⁽¹⁷⁾:

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} \dots\dots\dots(14)$$

La eficiencia más utilizada de una Celda de combustible, está basada en el cambio de entalpía derivada de la combustión del hidrógeno en oxígeno y donde se tiene como producto de la reacción agua en estado líquido, como se indica en la ecuación de la energía

libre para el agua. En condiciones normales, es decir a 25°C (298 K) y 1 atm de presión, la energía calorífica del sistema (ΔH) en la reacción tiene un valor de -286 kJ/mol .

El máximo cambio de energía libre de Gibbs o fuerza electromotriz a condiciones estándar en una celda hidrógeno es de $\Delta G = -237.2 \text{ kJ/mol}$, por tanto, la eficiencia termodinámica de una celda de combustible ideal operando reversiblemente con hidrógeno y oxígeno puros en condiciones estándar es:

$$\text{eficiencia} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-237.2 \text{ kJ/mol}}{-286 \text{ kJ/mol}} = 0.83 \quad \text{.....(15)}$$

La eficiencia real de una celda de Combustible, se puede expresar como la relación entre la tensión de la celda en operación a su tensión ideal. La tensión real de la celda es menor que la tensión ideal debido a las pérdidas asociadas con las polarizaciones de activación, óhmicas y de concentración de la celda.

$$\eta_R = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia útil}}{\left(\frac{\Delta G}{0.83}\right)} = \frac{\text{Tensión}_{\text{real}} \times \text{corriente}}{\text{Tensión}_{\text{ideal}} \times \text{corriente} / 0.83} \quad \text{.....(16)}$$

La eficiencia real en una Celda de Combustible se puede expresar finalmente como:

$$\eta_R = \frac{0.83 \times V_{\text{real}}}{V_{\text{ideal}}} \quad \text{.....(17)}$$

2.5.- LA CURVA DE OPERACIÓN DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE:

Como se observa en la figura 18, existen tres regiones principales de operación y en cada una de ellas se tienen pérdidas asociadas, y son las siguientes:

Sobrepotencial por activación. Está referido a las pérdidas de voltaje que se tienen a causa de la lentitud de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie de los electrodos. Una parte del voltaje generado se pierde en impulsar la transferencia de electrones hacia o de los electrodos. Esta caída de voltaje es altamente no lineal⁽¹⁾.

Sobrepotencial por polarización óhmica. Esta región se caracteriza por tener pérdidas de carácter resistivo relacionadas con el flujo de electrones a través del material de los electrodos y varias interconexiones, así como a la resistencia al flujo de iones a través del electrolito. Se considera la zona óptima de operación de la celda, donde se desea mantenerla funcionando.

Sobrepotencial de polarización por concentración. En esta región se presentan pérdidas por el cambio en la concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos. no es recomendable esta zona de operación puesto que el voltaje cae a valores muy bajos con densidades de corriente muy altas.

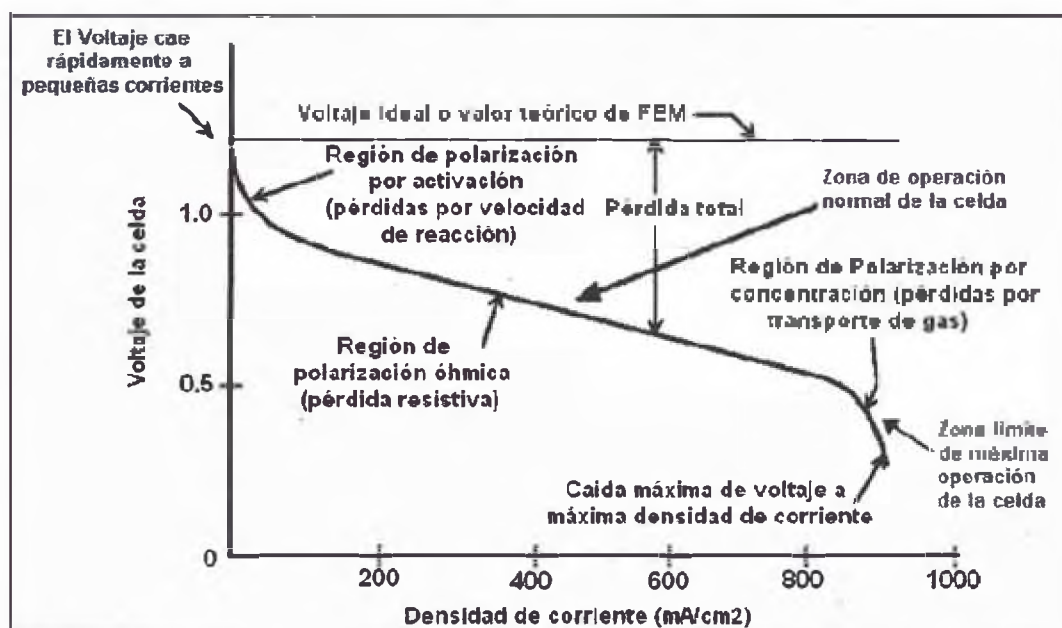


Figura 18: Perfil característico de voltaje-densidad de corriente, de una celda de combustible⁽¹⁸⁾.

Los puntos claves para poder interpretar la gráfica anterior son:

- Al arranque, el voltaje a circuito abierto es menor que el valor teórico.
- Al arranque existe una caída inicial rápida, no lineal, en voltaje.
- En la zona de operación el voltaje cae más lentamente y de mucho más lineal.
- En la zona límite de operación existe a veces una alta densidad de corriente a la cual el voltaje cae más rápidamente.

Si una celda de combustible es operada a una temperatura elevada, el perfil de la gráfica de voltaje/densidad de corriente, cambia. Este perfil es obtenido con valores en estado estable, es decir, cada punto es graficado después de que la celda de combustible

alcanzó su estado estable. Se han llevado a cabo diversos estudios⁽¹⁾ y formas de deducir la ecuación del voltaje generado por la celda de combustible, además de simulaciones para obtener la gráfica. La ecuación general que determina el voltaje generado por la celda de combustible está dada por:

$$V_{FC} = E_{NERNST} - V_{ACT} - V_{ohmic} - V_{CON} \dots\dots\dots(19)$$

Dónde:

V_{FC} , es el voltaje a circuito abierto de la celda de combustible

E_{NERNST} , es el potencial termodinámico de la celda y representa su voltaje reversible en balance termodinámico.

V_{ACT} , es Sobrepotencial de activación.

V_{OHMIC} , es la caída de voltaje óhmico, Sobrepotencial óhmico.

V_{CON} , representa la caída de voltaje que resulta de la concentración o transporte de masas de oxígeno e hidrógeno (Sobrepotencial de concentración).

2.6.- EL DESEMPEÑO IDEAL DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE

El desempeño ideal está definido por su potencial de Nernst, el cual es el potencial a circuito abierto, es decir sin carga asociada. La ecuación de Nernst provee una relación entre el potencial ideal (E_0) para la reacción de la celda y el potencial ideal de equilibrio (E) a otras temperaturas y presiones parciales de los reactivos y productos⁽¹⁸⁾. Una vez que el potencial ideal a condiciones estándar es determinado, el voltaje ideal puede ser calculado a otros valores de temperatura y presión a través de la ecuación de Nernst. De acuerdo a esta ecuación, para una reacción usando hidrógeno como combustible, el potencial ideal de la celda a condiciones estándar de temperatura y presión y el potencial ideal a otra temperatura, pueden ser incrementados mediante la manipulación de las presiones de los reactivos, y con ello el desempeño de la celda, como se indica en la Tabla N°3

Tabla 3: Reacciones electroquímicas en las Celdas de Combustible⁽¹⁸⁾.

CELDA DE COMBUSTIBLE	REACCIÓN EN EL ÁNODO	REACCIÓN EN EL CÁTODO
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC, TSOFC, ITSOFC	$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^-$

Cuando un combustible impuro está presente en la reacción anódica se produce CO₂. En el caso de las MCFC el CO₂ se requiere en la reacción del cátodo para mantener una concentración invariante de carbonato en el electrolito. Debido a que en las celdas MCFC el CO₂ es producido en el ánodo y consumido en el cátodo y a que las concentraciones en las corrientes de alimentación del ánodo y cátodo no son necesariamente iguales, las presiones parciales de CO₂ están presentes en las ecuaciones de Nernst y se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: Reacciones globales y ecuación de Nerst asociado al tipo de celda ⁽¹⁸⁾.

Tipo de celda	Reacción global en la celda de combustible *	Ecuación de Nernst asociada
PEMFC, PAFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$E_{NERNST} = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right]$
AFC	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_{2(a)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E_{NERNST} = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O} (P_{CO_2})_{(a)}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}} (P_{CO_2})_{(c)} \right]$
MCFC	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$E_{NERNST} = E^0 + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \right]$
SOFC,TSOF C,ITSOFC	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E_{NERNST} = E^0 + \left(\frac{RT}{8F}\right) \ln \left[\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}^2 (P_{CO_2})} \right] + \left(\frac{RT}{8F}\right) \ln \left[P_{O_2}^2 \right]$

Dónde:

(a) ánodo

(b) Cátodo

E⁰ Potencial de equilibrio (es la FEM de la celda a presión estándar)

F Constante de Faraday

P Presión parcial del gas

R Constante universal de los gases

T Temperatura absoluta

Nota: (*) indica que las reacciones de la celda de combustible del ánodo y cátodo son obtenidas de la tabla 3.

El potencial entre los electrodos definido como (E⁰) se define como “la medida cuantitativa del máximo potencial de la celda, en este caso voltaje a circuito abierto” y se define por la siguiente fórmula:

$$E^0 = - \frac{\Delta G_f}{F} \dots \dots \dots (20)$$

Donde:

ΔG_f : Cambio en la energía libre de Gibbs de formación.

E⁰: Constante de Faraday. (La carga presente en un mol de electrones).

CAPÍTULO III

Tipos de Celdas de Combustibles

3.1.- TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.-

Para clasificar las celdas de combustible hay distintos criterios, aunque normalmente se hace por el electrolito empleado en la celda. La excepción a esta clasificación es la DMFC (Direct Metanol Celda de combustible), en la que el metanol es el elemento que se oxida directamente. Una gran variedad de celdas están en etapa de desarrollo, y pueden ser clasificadas de acuerdo a diversas características como las siguientes⁽¹⁾:

- Por el tipo de uso.
- Por el tipo de combinación de combustible y oxidante.
- Por el tipo de procesamiento del combustible (interno o externo).
- Por el tipo de electrolito usado.
- Por la temperatura de operación.
- Por su potencia (alta, baja y media)

Una segunda clasificación es por la temperatura de trabajo de cada celda de combustible. De acuerdo con esta segunda clasificación tenemos las celdas de combustible que operan a baja temperatura como: celda de combustible alcalina (AFC), celda de combustible con membrana intercambiadora de protones (PEMFC, también se puede llamar celda de combustible con electrolito polimérico, PEFC, o celda de combustible con electrolito sólido polimérico, SPEFC), celda de combustible de metanol directo (DMFC) y, celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Las celdas de combustible de alta temperatura operan en el intervalo de 500-1000°C y se clasifican en dos tipos: Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Hay dos características que impactan en las celdas de combustible. y son: *temperatura de operación* y *tiempo de vida*, las cuales influyen en el comportamiento de la celda y en las propiedades fisicoquímicas y termomecánicas de todos los materiales usados (electrodos, electrolitos, interconexiones, colectores de corriente). Todas las clasificaciones anteriores son mostradas por algunos autores⁽¹⁾, sin embargo, la clasificación más generalizada es la relacionada con el tipo de electrolito usado. De acuerdo a la tabla 1, la clasificación es la siguiente (Cabe hacer mención que los electrolitos acuosos están limitados para operar hasta 200°C, esto debido a la presión del vapor de agua y a una rápida degradación a altas temperaturas):

Tabla N°5: Clasificación de tipos de Celdas de Combustible por tipo de electrolito⁽¹⁾.

Tipo de celda y tipo de electrolito usado	Abreviatura	Electrolito empleado	Valor aproximado de temperatura de operación
Celda de combustible de electrolito polimérico	PEMFC	Membrana de intercambio protónico	50°C – 80°C
Celda de combustible de metanol directo	DMFC	Membrana de intercambio protónico	50°C – 80°C
Celda de combustible de tipo alcalina	AFC	Hidróxido de potasio	250°C
Celda de combustible de ácido fosfórico	PAFC	Ácido fosfórico	2200°C
Celda de combustible de carbonato fundido	MCFC	Carbonato fundido	650°C
Celda de combustible de óxido sólido	SOFC	Cerámico	800°C – 1000°C

En lo que respecta a la temperatura de operación en una celdas de combustible, ésta se considera como uno de los parámetros de vital importancia, ya que repercute directamente en el tipo de combustible que puede emplearse, por ejemplo, en las celdas de baja temperatura con electrolitos acuosos, el combustible que predomina es el hidrógeno, en cambio en las celdas de alta temperatura existe más diversidad en el uso de combustibles, esto fundamentalmente se debe a que se pueden emplear debido a su inherente rapidez en la cinética de reacción y a una menor necesidad de actividad catalizadora en reacciones a altas temperaturas.

3.1.1.- Celda de combustible alcalina (Alkaline Celda de combustible, AFC)

Las celdas Alcalinas han sido una de las primeras celdas de combustible modernas empleadas entre los años 60 y 70 en forma extensiva en los programas espaciales como el programa Apolo, para suministrar potencia a equipos de las naves y agua pura; hoy día se emplean para suministrar potencia a bordo del transbordador espacial (Space Shuttle Orbiter). Esta celda de combustible utiliza como electrolito el hidróxido de potasio (KOH), el cual es una solución concentrada (85%), soportada generalmente en asbesto. Se emplea KOH por tener una excelente conductividad iónica. Su temperatura de operación se encuentra entre 25 a 220°C (para concentraciones bajas del electrolito es favorable tener temperaturas menores a 120°C). En esta celda el combustible es el hidrógeno y se emplea aire como oxidante. La cinética de reducción del oxígeno es mucho más rápida en medio

básico que en medio ácido, lo que supone una mayor eficiencia del sistema y una gran ventaja. En la figura 19, se muestra un esquema de la forma de operación de la celda de combustible tipo alcalina⁽¹⁹⁾.

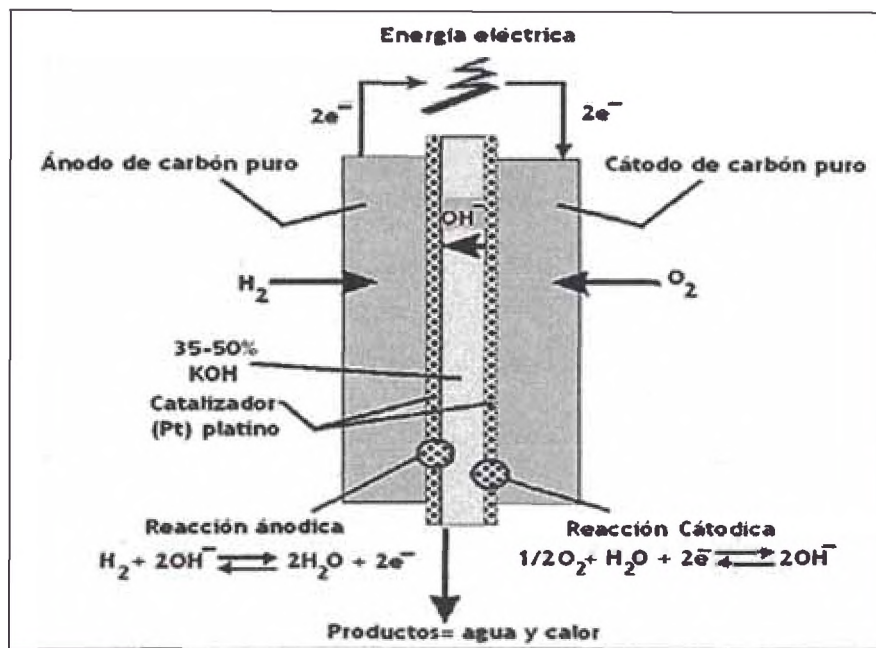
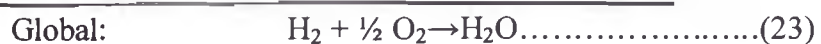
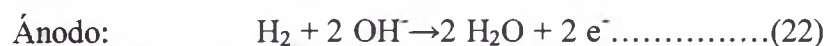
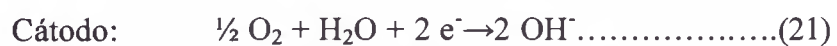


Figura 19: Estructura de una celda alcalina (AFC)⁽¹⁹⁾

Esta celda de combustible produce la energía a través de una reacción redox entre el hidrógeno y el oxígeno. En el ánodo, el hidrógeno es oxidado, produciendo agua y liberando 2 electrones. Los electrones fluyen a través de un circuito externo y regresan al cátodo, reduciendo al oxígeno produciendo iones hidróxidos. La reacción global consume una molécula de Oxígeno y 2 de Hidrógeno para producir 2 moléculas de agua. La electricidad y el calor son subproductos de esta reacción.

En esta celda de combustible las reacciones que tienen lugar son:



Los 2 electrodos de esta celda de combustible, están separados por una matriz porosa y saturada con una solución alcalina acuosa, tal como hidróxido de potasio (KOH). Esta solución alcalina es susceptible de contaminación por dióxido de carbono (CO₂) con facilidad. Debido a esto, sólo se puede emplear oxígeno puro, o por lo menos aire purificado, como reactivo. Estos procesos químicos que tienen lugar son relativamente

costosos, razón por la cual se sigue investigando para hacer más económica la tecnología⁽¹⁾.

Sin embargo, la AFC es la más barata de fabricar entre las celdas de combustible: Los catalizadores requeridos por sus electrodos son de tipos muy variados, encontrándose varios que son realmente baratos en comparación con los que requieren otros tipos de celdas de combustible. Los electrodos que se comenzaron a utilizar fueron de níquel activados algunas veces con platino para proporcionar actividad catalítica. Actualmente los electrodos utilizados son los de difusión de gas de Pt/C tanto para el ánodo como para el cátodo. Los electrodos de Pt/Co también han sido propuestos y se ha demostrado su actividad superior frente al electrodo de Pt para la reducción del oxígeno.

El electrolito es retenido en una matriz (usualmente elaborada de asbesto) y una amplia variedad de electrocatalizadores pueden ser usados, ejemplo de algunos de ellos: níquel, plata, óxidos metálicos y espinelas (óxidos de magnesio y aluminio $HgAl_2O_4$) y otros óxidos.

Desempeño de la celda de combustible AFC: El desempeño de las AFC desde 1960 ha experimentado muchos cambios, como se observa en los datos tomados en la Fig. 20. El funcionamiento de H_2 /aire se manifiestan como líneas sólidas, y el funcionamiento H_2/O_2 se manifiestan como líneas discontinuas. Las primeras AFC operaban a temperatura y presiones relativamente altas. Recientemente, un importante enfoque de la tecnología para aplicaciones a bajo costos de operación, ambientalmente aceptables, temperatura y presión adecuadas para trabajar con el oxígeno contenido en el aire; las hacen más deseables. Este cambio en condiciones de funcionamiento de la celda de combustible da lugar al desempeño más bajo.

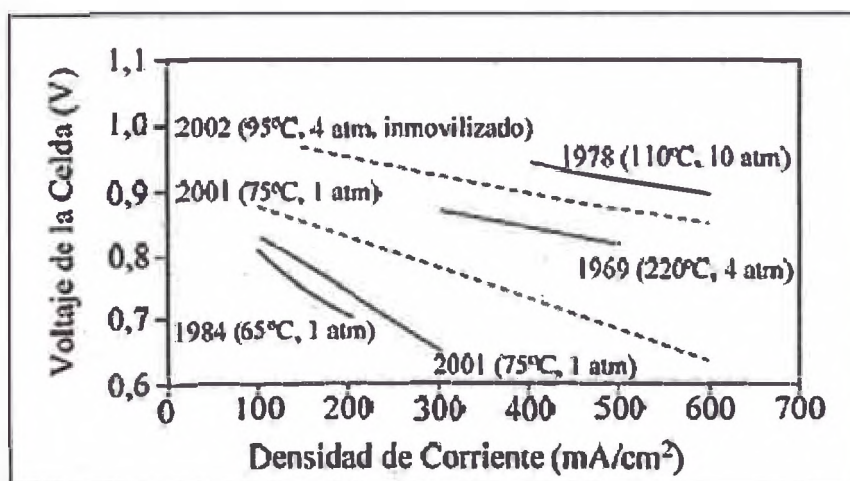


Figura 20: Cambios evolutivos del desempeño del AFC (Fuel Cell Handbook, 2004)

Efectos de la temperatura: La mejora en el rendimiento con la temperatura de la celda de los catalizadores a base de carbón ($0.5\text{mgPt}/\text{cm}^2$), como cátodos porosos es ilustrado en la fig. 16. Como era de esperar, el electrodo a un potencial dado, la densidad de corriente disminuye a temperaturas más bajas, y la disminución es más significativa en la densidad más alta de corriente. En el rango de temperaturas ($60\text{-}90^\circ\text{C}$), el rendimiento del cátodo aumenta alrededor de $0.5\text{mV}/^\circ\text{C}$ en 50 a $150\text{mA}/\text{cm}^2$ (Fuel Cell Handbook, 2004). Los primeros datos de Clark ⁽¹⁸⁾, mostrados en la fig. 16, indican coeficiente de temperatura para las AFC, operando entre ($50\text{-}70^\circ\text{C}$) de aprox. $3\text{ mV}/^\circ\text{C}$ en $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ y celdas con una mayor polarización tienen coeficientes de temperaturas más altas.

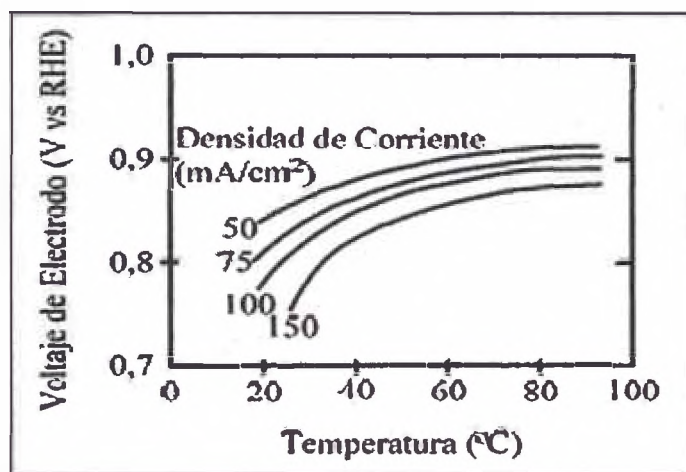


Figura 21: Influencia de la temperatura en la Reducción del oxígeno. (Fuel Cell Handbook, 2004)

Experimentos posteriores con una celda de hidrógeno y aire (289 cm^2 de área activa, ánodo de paladio y cátodo de platino) con 50% KOH mostró que el coeficiente de temperatura por encima de 60°C es considerablemente menor que la obtenida a temperaturas más bajas, como se observa en la fig. 22. Los resultados obtenidos evalúa el cambio del voltaje (ΔV_T) en función de la temperatura a $100\text{ mA}/\text{cm}^2$

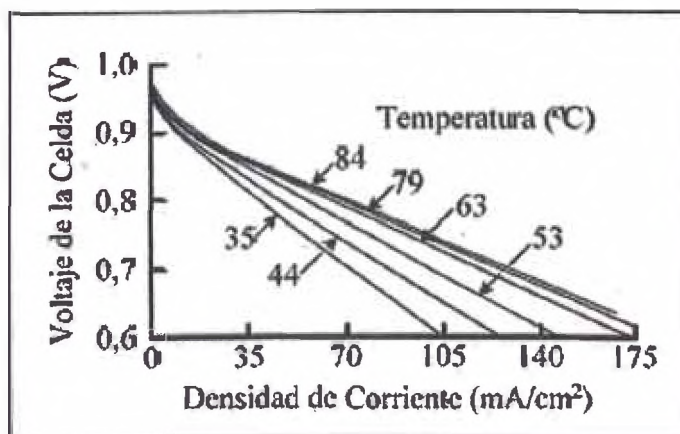


Figura 22: Influencia de la temperatura en el voltaje (Fuel Cell Handbook, 2004)

Efectos de la Presión: La práctica en el desempeño de las AFC, fortalece el aumento en la presión de operación. La fig. 22 muestra un incremento en el voltaje reversible de la celda de combustible sobre la presión para un rango de temperaturas. El aumento del voltaje de la celda es muy bajo, debido a que la solubilidad del gas aumenta con la presión, lo que produce un aumento en las pérdidas de corriente ⁽¹⁸⁾. El cambio en el voltaje (ΔV_p) en función de la presión (P) se puede expresar mediante la siguiente expresión:

$$\Delta V_p(mV) = 0.15 \cdot T \cdot K \cdot \log\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \dots\dots\dots(24)$$

Donde ΔV_p es la variación del voltaje de la celda expresada en (mV), P_2 es la presión deseada en el desempeño de la celda, y P_1 es la presión de referencia en el que es conocido el desempeño, y finalmente T es la temperatura expresada en Kelvin. Experimentos efectuados con celdas de combustible AFC para naves espaciales han funcionado por más de 5000 horas a 200 °C, con una presión de (5atm), donde es alcanzado la eficiencia que excede el 60 %, para aumentos de presión por encima de 5(atm), se producen mejoras significativas.

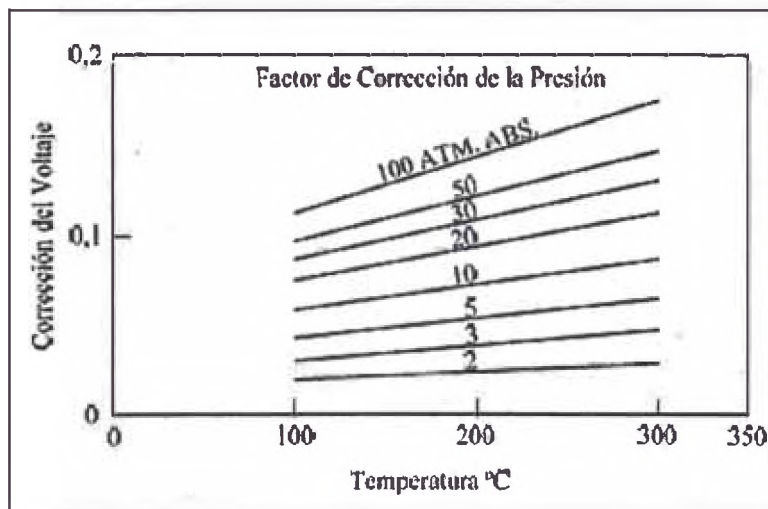


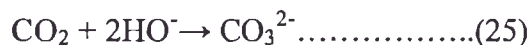
Figura 22: Voltaje reversible de una celda alcalina de hidrógeno y oxígeno (Fuel Cell Handbook, 2004)

Ventajas:

- La reducción del oxígeno en medios alcalinos es más fácil que en medio ácido que significa que se obtienen voltajes más altos en densidades de corriente comparables, lo que conduce a una mayor eficiencia del sistema.
- La utilización de catalizadores de metales no nobles y electrolito líquido hace la AFC una tecnología potencialmente bajo costo.

Desventajas:

- El electrolito AFC es muy sensible a CO₂



La causa principal de la disminución en el rendimiento es la formación de carbonato y provoca la precipitación de cristales grandes de carbonato de metal como K₂CO₃. En primer lugar, esta reacción disminuye el número de iones hidroxilos disponibles para la reacción en el ánodo. Por otra parte, se modifica la composición del electrolito y por lo tanto reduce su conductividad iónica. Se ha demostrado que si el electrolito está muy concentrado, la precipitación de carbonato puede bloquear los poros de la capa de difusión de gas.

Mejoramiento de electrodos de Ni soportado en Ag, para cátodos:⁽²⁰⁾

Como una aplicación se muestra la comparación entre el electrodo de Níquel usado comúnmente de forma en malla, con una nueva forma planteada, la de espuma de Níquel.

Tabla N°6: Datos teóricos de Níquel en forma de malla y espuma.

Parameters	Nickel malla	Nickel espuma
Razon peso-superficie (g cm ⁻²)	0.0415	0.0366
Precio (\$ m ⁻²)	60	20

Se desarrolla el análisis de obtención de la espuma de Níquel, mediante la técnica de electrodeposición sobre Ag. El proceso se basa en el traslado de iones metálicos desde un ánodo a un cátodo, donde se depositan, en un medio líquido acuoso, compuesto fundamentalmente por sales metálicas y ligeramente acidulado.

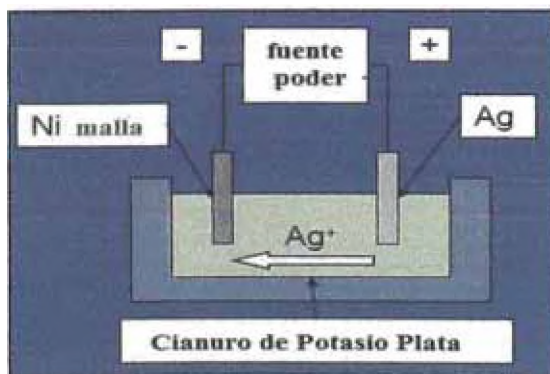


Figura 23: Electrodeposición de Plata

Se muestran los resultados por microscopía electrónica de barrido (SEM), que es una técnica que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

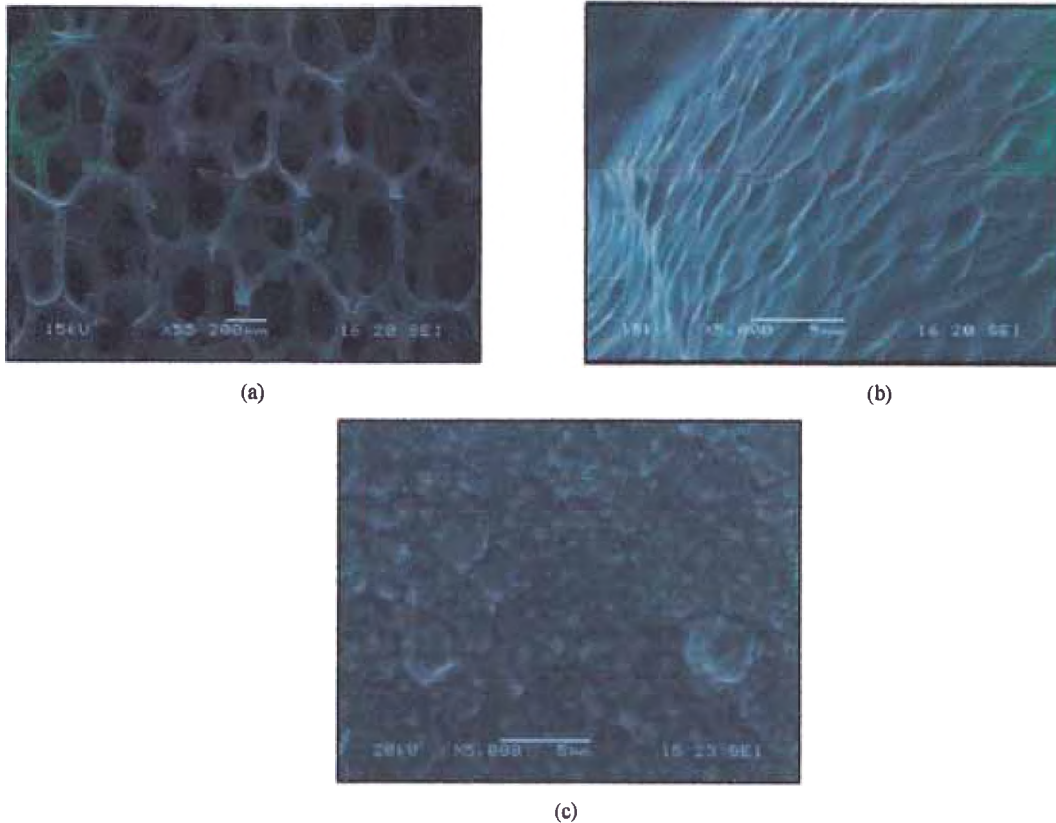


Figura 24: Imágenes de las superficies por SEM (a) malla de Ni, (b) espuma de Ni, y (c) espuma de Ni en placas de Ag.

El análisis por Difracción de Rayos X, muestra la identificación de los elementos observados por el análisis de microscopía. La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. Del experimento se muestra:

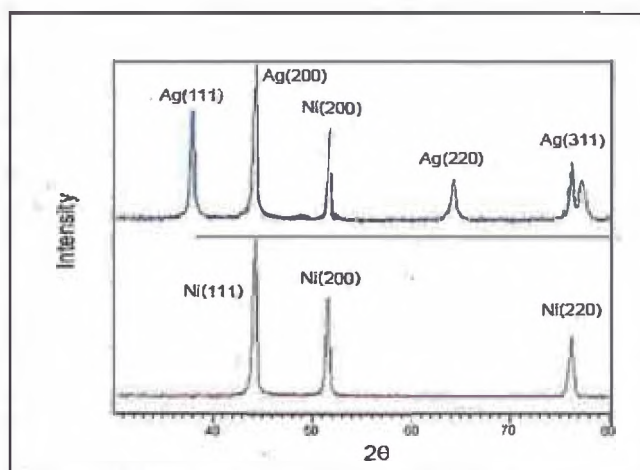


Figura 25: Análisis de DRX (arriba) espuma de Ni sobre Ag, (abajo) espuma de Ni.

De los resultados indicados, se muestra el uso de catalizadores de metales no nobles, como el Níquel, en su forma a de espuma, el cual es más barato que el Níquel en forma de malla, usado comúnmente en la elaboración de AFC. El electrodo de malla de Níquel soportado en Ag, ha sido utilizado con éxito como sustrato de electrodo para electrodos de cátodos debido a que mostraron un rendimiento mejorado en comparación a los cátodos hechos de espuma de níquel debido a la reducción de la resistencia óhmica y de transferencia de carga.

3.1.2.- Celda de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Celda de combustible, PAFC),

El ácido fosfórico concentrado al 100% es usado como electrolito en esta celda, opera en el intervalo de temperatura de 150°C a 220°C; a bajas temperaturas el ácido fosfórico es un pobre conductor de iones y el envenenamiento con monóxido de carbono en el electrocatalizador de plata llega a ser severo. La figura 16 muestra el esquema del flujo del funcionamiento de una celda de ácido fosfórico.

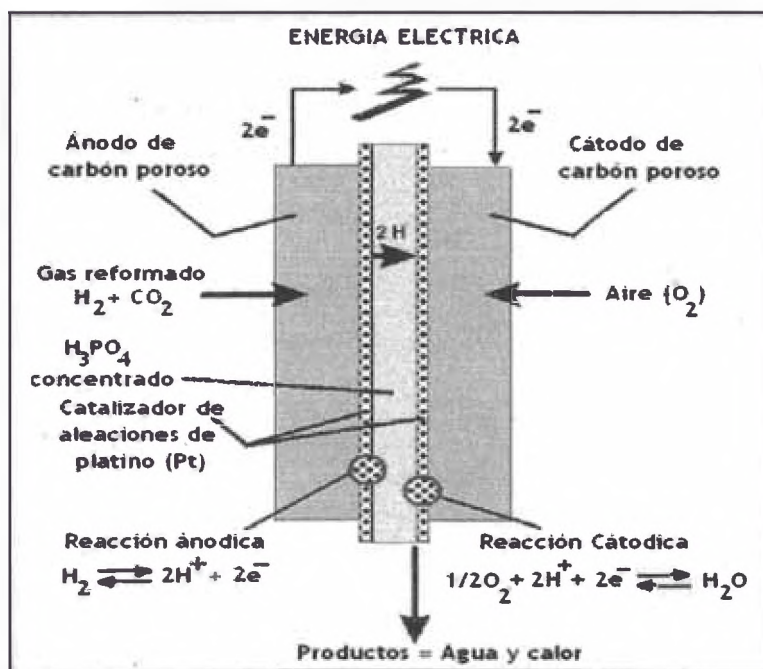
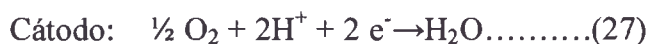


Figura N°26: Estructura de una Celda de Ácido Fosfórico (PAFC)⁽¹⁹⁾

En esta celda de combustible las reacciones que tienen lugar son:



Esta Celda de Combustible produce la energía a través de una reacción redox entre el hidrógeno y el oxígeno. En el ánodo, el hidrógeno es oxidado, produciendo 2 protones y liberando 2 electrones. Los electrones fluyen a través de un circuito externo y regresan al cátodo, reduciendo al oxígeno en medio ácido produciendo una molécula de agua. La reacción global consume una molécula de Oxígeno y 2 de Hidrógeno para producir 2 moléculas de agua. La electricidad y el calor son subproductos de esta reacción⁽¹⁹⁾.

Desempeño de la Celda de Combustible PAFC: El desempeño puede verse afectado adversamente por las impurezas en el combustible y en el gas oxidante. El desempeño de las Celdas de Combustible de ácido fosfórico es inferior al desempeño de las PEMFC, la diferencia principal entre las dos celdas de combustible es el electrolito. En las PAFC, es distribuido en una capa porosa de carburo de silicio (SiC) que separa al ánodo y al cátodo. Las PAFC son operadas con temperaturas superiores a los 150°C. Esto es una de las principales ventajas; altas temperaturas de funcionamiento generalmente están asociadas a una buena cinética. La excelente oxidación cinética de CO en el ánodo, las hace tolerante a aproximadamente 1% CO en el combustible. El ambiente electroquímico dentro de las PAFC a esas temperaturas de funcionamiento es muy corrosivo. Por consiguiente, se requieren platos bipolares de carbono sólido, y los apoyos de catalizador de carbono pueden requerir el tratamiento térmico previo especial para mejorar su resistencia a la corrosión.

Efectos de la Presión: Un aumento en la presión de operación de la celda refuerza el desempeño de las PAFC La variación teórica del voltaje (ΔV_P) en función de la presión (P) se expresa como:

$$\Delta V_P (mV) = (3) \cdot \left(\frac{2.3RT}{2F} \right) \cdot \log \left[\frac{P_2}{P_1} \right] \dots\dots\dots(30)$$

Donde $(3) \cdot \left(\frac{2.3RT}{2F} \right) = 13.5mV$ a 190°C $\Delta V_P (mV) = 13.5 \cdot \log \left[\frac{P_2}{P_1} \right] \dots\dots\dots(31)$

Donde P_1 y P_2 son las presiones de la celda. Los resultados experimentales sugieren que la Ecuación (31) es una aproximación razonable para un rango de temperaturas de 177°C < T < 218°C y un rango de presión de 1atm < P < 10atm. Según la Ecuación (31), la ganancia de voltaje calculada para este aumento de presión a 190°C es 39mV. El resultado de ΔV_P para un aumento en la presión de 4,7 a 9,2 atm en una celda a 190°C, muestra que el ΔV_P es una función de la densidad de corriente, aumentando de

35mV a 100mA/cm² a 42mV a 400 mA/cm² (50% de O₂ utilizado con aire como oxidante, 85% de H₂ puro). De la Ecuación (3.14), ΔV_P es 43mV para un aumento en la presión de 4,7 a 9,2atm a 190°C que se acerca al valor obtenido experimentalmente a 400mA/cm².

Efectos de la Temperatura: La Figura (27) muestra como el voltaje reversible de celda para las PAFC que consume H₂ y O₂ disminuye con el aumento de la temperatura en 0,27mV/°C bajo las condiciones normales de operación (el producto es vapor de agua). Sin embargo, como se ha mostrado anteriormente, un aumento en la temperatura tiene un efecto beneficioso en el desempeño de la celda debido a la activación, traslado de masa, y disminución de las pérdidas óhmicas. La cinética para la reducción de oxígeno en Pt mejora como el aumento de la temperatura. En un rango de carga de operación (~250mA/cm²), la ganancia de voltaje (ΔV_T) con el aumento de la temperatura se correlaciona con la siguiente ecuación:

$$\Delta V_T (mV) = 1.15 * (T_2 - T_1) (^\circ C) \dots\dots\dots(32)$$

Los resultados sugieren que la ecuación 12 es bastante confiable para un rango que puede estar en el rango de 0,55 a 0,75, en lugar de 1,15. Aunque la temperatura tiene sólo un efecto mínimo en la reacción de oxidación del H₂ en el ánodo, es importante la cantidad de CO que puede absorberse en el ánodo. La Figura 27 ilustra como el aumento de la temperatura de la celda aumenta la tolerancia del ánodo a la absorción de CO.

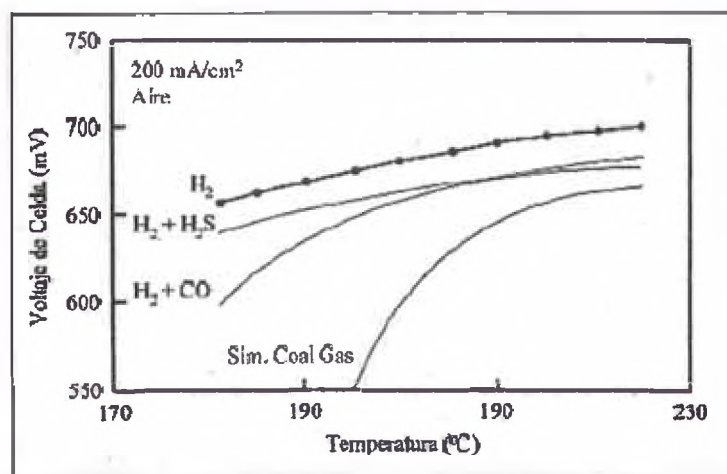


Figura 27: Efecto de temperatura: Área de Superficie Ultra-Alta Catalizador de Pt. Combustible: H₂, H₂ + 200 ppm H₂S y el Gas de Carbón Simulado⁽²⁰⁾.

Efecto de las Impurezas: Las concentraciones de impurezas en la PAFC son muy bajas en relación a los gases diluyentes y reactivos, pero su impacto en el rendimiento es importante. Algunas impurezas (por ejemplo, compuestos de azufre) se originan a partir de

gas combustible que entra en el procesador y se introducen en la celda de combustible con el carburante reformado, mientras que otros (por ejemplo, CO) se producen en el procesador de combustible.

Monóxido de carbono: La presencia de CO en un combustible rico en H₂ tiene un efecto significativo sobre el rendimiento del ánodo, ya que afecta a catalizadores de electrodos de Pt. La absorción de CO se produce cuando se da el reemplazo de sitio doble de una molécula de H₂ por dos moléculas de CO sobre la superficie de Pt.

Compuesto que contiene azufre: El sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbonilo (COS) son impurezas que pueden reducir la eficacia de los catalizadores de celda de combustible. Las concentraciones de estos compuestos también deben ser limitadas en la sección de procesamiento de combustible de una planta de energía, porque el reformador de combustible también tiene catalizadores. Como resultado, el azufre se debe quitar antes de alimentar la reforma de los catalizadores tolerantes sin azufre que se utilizan actualmente en las centrales PAFC. Los niveles de concentración de H₂S en una PAFC operativo (190 a 210°C, 9,2atm, 80por ciento de utilización H₂, <325 mA/cm²) que puede ser tolerada por ánodos de Pt sin sufrir una pérdida destructiva en el rendimiento es <50 ppm (H₂S+COS) o <20 ppm(H₂S)(18). El azufre no afecta el cátodo, y el impacto de azufre en los ánodos pueden ser re-activado por la polarización a altos potenciales (es decir, potenciales de operación de cátodo). Un efecto sinérgico entre H₂S y CO repercute negativamente en el rendimiento de celdas. Figura (28) muestra el efecto de la concentración de H₂Sen V con y sin 10% CO presente en H₂. Los estudios experimentales de Chin y Howard⁽¹⁸⁾, indican que el H₂S adsorbe sobre Pt bloquea los sitios activos para la oxidación de H₂. Las siguientes reacciones electroquímicas, donde la participación de H₂S se postula que se produzca en los electrodos de Pt:

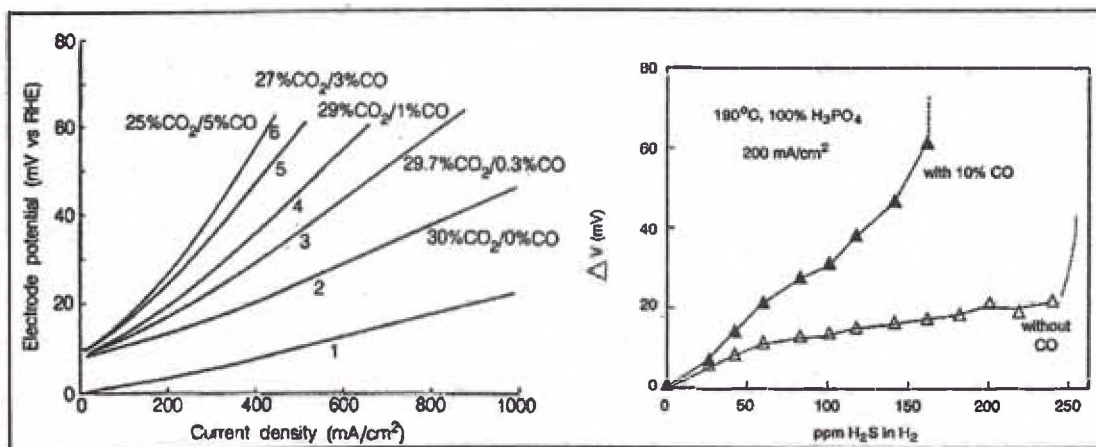


Figura 28: (izquierda) Influencia de CO y Gas Combustible Composición en el rendimiento de los ánodos de Pt 100% de H₃PO₄ a 180°C. La curva 1, 100% de H₂; Curvas 2 a 6, el 70% de H₂ y 30%CO₂/CO (derecha) Efecto de la concentración de H₂S sobre Superficie del Pt⁽¹⁸⁾.



El azufre elemental se espera que en los electrodos de Pt, sólo a altos potenciales anódicos, al suficientemente potencial del azufre se oxide a SO₂. El grado de enmascaramiento del catalizador por H₂S aumenta, al aumentar la concentración de H₂S, el potencial de electrodo, y el tiempo de exposición. El efecto de los H₂S, sin embargo, disminuye con el aumento de temperatura de la celda. Los electrodos utilizados en esta celda de combustible están basados en la actividad catalítica de platino dispersado sobre una base de carbono. La reacción de oxidación del hidrógeno en el ánodo ocurre realmente catalizada sobre Pt/C. Para mejorar la catálisis se usa el carburo de wolframio porque no se contamina con CO y tiene una mayor vida. Pero el platino sigue teniendo las mejores propiedades catalíticas mientras que el carburo de wolframio es muy difícil de producir y la manera en la que se hace influye en los resultados.

3.1.3.-Celda de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cels, MCFC):

El desarrollo de ésta celda de combustible comenzó a mediados del siglo XX. Todos los carbonatos que se utilizan como combustible para estas celdas, producen dióxido de carbono. La eficiencia de esta celda de combustible es aproximadamente del 50 y 70 % cuando se combinan con otra fuente de generación de energía. Necesita temperaturas de operación altas de 600-700°C. La celda de combustible de carbonatos fundidos utiliza una sal de carbonato fundido como electrolito. Normalmente se utiliza carbonato de litio o carbonato de potasio (LiCO₃/KCO₃ o LiCO₃/NaCO₃). Su temperatura de operación está en torno a los 650°C, a la cual esta sal es líquida y se comporta como un buen conductor iónico (estas altas temperaturas de trabajo aumentan la velocidad de la reacción de reducción del oxígeno, lo que elimina la necesidad de utilizar metales preciosos como catalizadores). Este electrolito está contenido en una matriz cerámica porosa e inerte, normalmente LiAlO₂.⁽¹⁹⁾ En la figura 29, se muestra el esquema de flujo

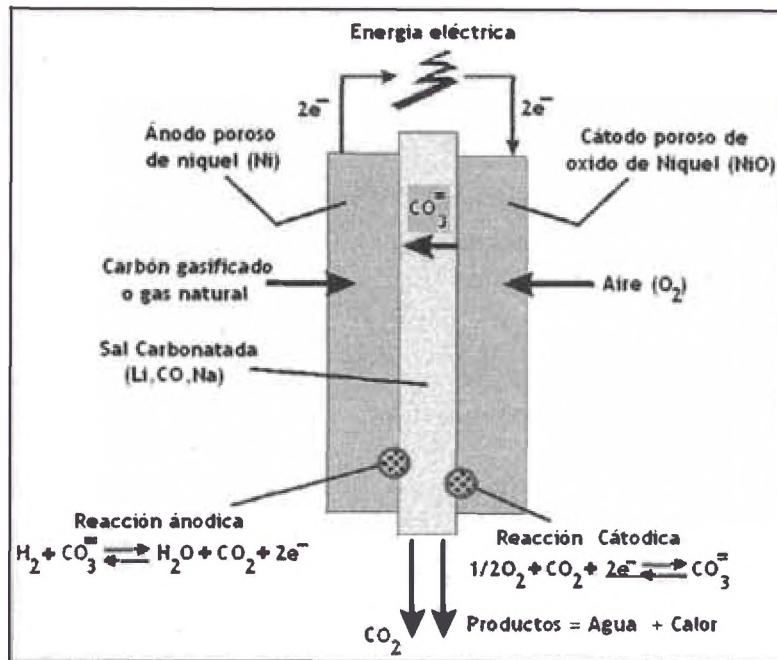
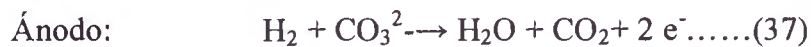


Figura 29: Estructura de una Celda de Carbonatos Fundidos (MCFC) ⁽¹⁹⁾

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



La reacción anódica ocurre entre el hidrógeno y los iones carbonato (CO_3^{2-}) del electrolito, lo que da como productos CO_2 y agua, además de liberar electrones. La reacción catódica combina el oxígeno, el CO_2 y los electrones que han circulado por el circuito externo, produciendo otra vez iones carbonato que se unen al electrolito. Existe pues una necesidad de CO_2 en el oxidante, por lo que hay que dotar estas pilas con un sistema de captación de CO_2 para su funcionamiento. Según la temperatura va aumentando, la tensión teórica de operación de la celda de combustible disminuye, al igual que su eficiencia. Por otro lado, al aumentar la temperatura incrementa la velocidad de reacción electroquímica, y por lo tanto la corriente entregada para una tensión fija.

Desempeño de la Celda de Combustible MCFC: Los factores que afectan la selección en condiciones de operación, son el tamaño de la Celda, la velocidad de transferencia de calor, el nivel de voltaje, los requerimientos de carga, y el costo. La curva desempeño está definida por la presión de la celda, temperatura, composición de gas, y utilización. Las

MCFC generalmente operan en un rango de 100 a 200mA/cm² a 750 a 900 mV/cm². A la temperatura que opera una celda de combustible de carbonatos fundidos, no se precisas catalizadores de metales nobles. El ánodo está compuesto por polvo de níquel sinterizado (generalmente se utilizan electrodos de Ni/Al o Ni), dándole un carácter altamente poroso, normalmente se suele añadir algo de cromo para prevenir aglomeraciones. El cátodo está compuesto por óxido de níquel con algo de litio. El NiO es activado por la reducción del oxígeno a altas temperaturas, de modo que los electrodos basados en platino no son necesarios. Materiales alternativos para utilizar como cátodos son óxidos de litio dopados como LiFeO₂, Li₂MnO₃, y LiCoO₂, que también se combinan con NiO para formar electrodos de doble capa.

Efecto de la Presión: Existe una mejora del rendimiento que se efectúa mediante el aumento de la presión de operación en la MCFC. El potencial reversible de la celda es dependiente de la presión, esto se evidencia en la ecuación de Nernst. Para un cambio en la presión de P₁ a P₂, el cambio en el potencial reversible (ΔV_p) se expresa mediante:

$$\Delta V_p = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{1,a}}{P_{2,a}} \right] + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_{2,c}^{\frac{3}{2}}}{P_{1,c}^{\frac{3}{2}}} \right] \dots\dots\dots(39)$$

Donde los subíndices a y c se refieren al ánodo y cátodo, respectivamente. En un MCFC con los compartimientos del ánodo y cátodo a la misma presión (es decir, P₁=P_{1,a}=P_{1,c} y P₂ P_{2,a}=P_{2,c}):

$$\Delta V_p = \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left[\frac{P_1}{P_2} \right] \dots\dots\dots(40)$$

El problema de la diferencia de presión es otro factor a considerar. Para reducir el riesgo de gas de cruce entre el ánodo y el cátodo en el MCFC, la diferencia de presión entre las dos partes de cada celda debe mantenerse lo más bajo posible. Por razones de seguridad el cátodo es normalmente mantenido en una proporción ligeramente superior (unos milibares) la presión en el ánodo. La matriz cerámica (por donde circulan los iones) que limita el electrolito en el MCFC es un material frágil que es susceptible al doblarse si se someten a la tensión inducida, ya sea a través de ciclos térmicos, las variaciones de temperatura, presión excesiva o las diferencias entre el ánodo y el cátodo, figura N°30 muestra el efecto de la presión y la composición del oxidante en el desempeño cm² de una MCFC a 650°C.

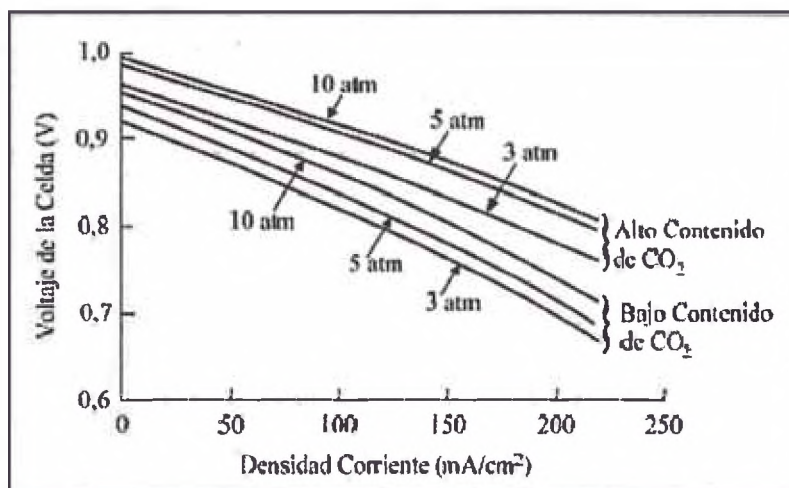


Figura 30: Influencia de la presión en la Celda MFC (Facendo,2007)

Efecto de la Temperatura: Simples cálculos termodinámicos indican que el voltaje reversible de MCFC debe disminuir con el aumento de la temperatura. La reacción de cambio de vapor de agua alcanza el equilibrio rápidamente en el ánodo en las MCFC, por consiguiente el CO sirve como una fuente indirecta de H₂. El equilibrio constante (K):

$$K = \frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}P_{CO_2}} \dots\dots\dots(41)$$

En condiciones reales de funcionamiento, la influencia de la temperatura es, en realidad dominada por la polarización del cátodo. Como la temperatura se incrementa, la polarización del cátodo se reduce considerablemente. El efecto neto es que el voltaje de funcionamiento de la MCFC aumenta con la temperatura. Dado que las temperaturas más altas también aumentan la tasa de todos los procesos indeseables, en particular la evaporación de electrolitos y material de corrosión, la temperatura a 650°C se considera en general como una temperatura óptima de funcionamiento.

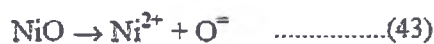
Efecto de los componentes: La composición de electrolito afecta el rendimiento y la resistencia de MCFC de varias maneras. Conductividades iónicas más altas, y por lo tanto menor polarización óhmica, se logran con electrolitos rico en Li, debido a la alta conductividad iónica relativa de Li₂CO₃ en comparación con la de Na₂CO₃ y K₂CO₃. Sin embargo, la solubilidad y difusividad del gas son más bajos, y la corrosión es más rápida en Li₂CO₃.

Las principales consideraciones con ánodos de base Ni y cátodos NiO son la estabilidad estructural y disolución de NiO, respectivamente⁽¹⁸⁾. La disolución de NiO en el electrolito de carbonato fundido se hizo evidente cuando se tiene estructuras de electrolito más delgado. A pesar de la baja solubilidad del NiO en electrólitos de carbonato (~10 ppm), los

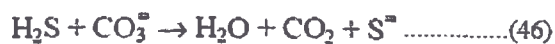
iones Ni se difunden en el electrolito hacia el ánodo, y Ni metálico pueden precipitar en regiones en las que se encontró un ambiente H₂ reductor. La precipitación de Ni proporciona un fregadero para iones Ni, y por lo tanto promueve la difusión de Ni disuelto desde el cátodo. Este fenómeno empeora a altas presiones parciales de CO₂, porque puede implicar la disolución mecanismo después de:



La disolución de NiO se ha correlacionado con las propiedades ácido/base de la de carbonato fundido. La basicidad del carbonato fundido se define como -log (actividad de O²⁻). En base a esta definición, los óxidos ácidos son asociados con carbonatos (por ejemplo, K₂CO₃) que no se disocian a M₂O, y óxidos básicos son formados con sales de carbonato altamente disociados (por ejemplo, Li₂CO₃). La solubilidad del NiO en carbonato de masas fundidas muestra una clara dependencia de la acidez / basicidad de la masa fundida. En base se disuelve, el NiO reacciona con O²⁻ para producir uno de los dos tipos de iones niquelado:



Efecto de las Impurezas: Azufre: La tolerancia de MCFC de compuestos de azufre, depende fuertemente de la temperatura, presión, composición del gas, componentes de la celda, y el sistema de funcionamiento. El compuesto de azufre que tiene un efecto adverso sobre el rendimiento de la celda es H₂S. A la presión atmosférica y la utilización de gas de alta (~75 por ciento), <10 ppm de H₂S en el combustible pueden ser tolerados en el ánodo (nivel de tolerancia depende de gas anódico composición y la presión parcial de H₂), y <1 ppm de SO₂ es aceptable en el oxidante. Los efectos adversos de H₂S ocurren porque: (a) quimisorción de Ni en superficies para bloquear sitios electroquímicas activas, (b) Envenenamiento de sitios de reacción catalítica para la reacción de desplazamiento del gas de agua, (c) Oxidación de SO₂ en una reacción de combustión, y la posterior reacción con iones de carbonato en la electrolítico. El efecto adverso de H₂S en el desempeño de MCFC se ilustra en la Figura 31. Las mediciones indican que las bajas concentraciones de H₂S no afectan el potencial de circuito abierto, pero que tienen un impacto importante en el voltaje de la celda como la densidad de corriente se incrementa progresivamente.



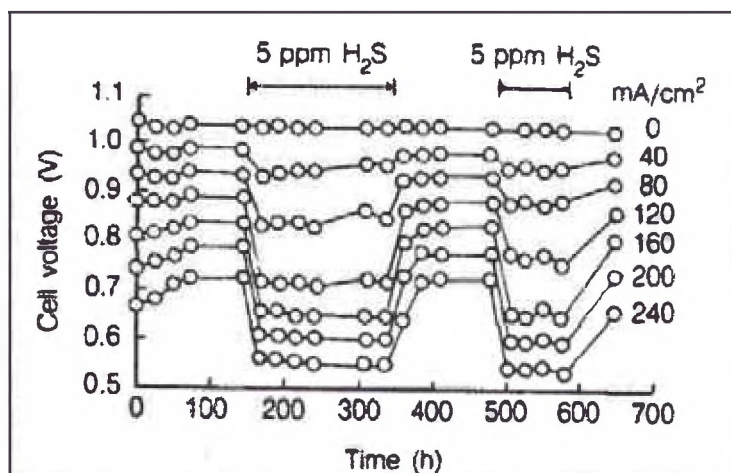


Figura N°31: Influencia de 5 ppm de H₂S en el rendimiento de una escala de MCFC (10 cm x 10 cm) a 650 ° C, Gas Combustible (10% H₂ / 5% CO₂/10%H₂O/75% He) en 25 % H₂ de utilización.

3.1.4.- Celda de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Celda de combustibles, SOFC):

Las celdas de combustible de óxido sólido, son una clase de celdas caracterizados por el uso de un material de óxido sólido como electrolito. Las SOFC utilizan un electrolito de óxido sólido para conducir iones negativos de oxígeno desde el cátodo al ánodo. La oxidación electroquímica de los iones de oxígeno con hidrógeno o monóxido de carbono se produce por lo tanto en el lado del ánodo. Al emplear como electrolito un material de óxido sólido, por tanto, son más estables que las celdas de combustible de carbonatos fundidos al evitar fugas del material. Ésta celda de combustible, es un sistema de dos fases gas-sólido ⁽¹⁹⁾. A continuación se muestra el esquema del flujo de funcionamiento de una SOFC.

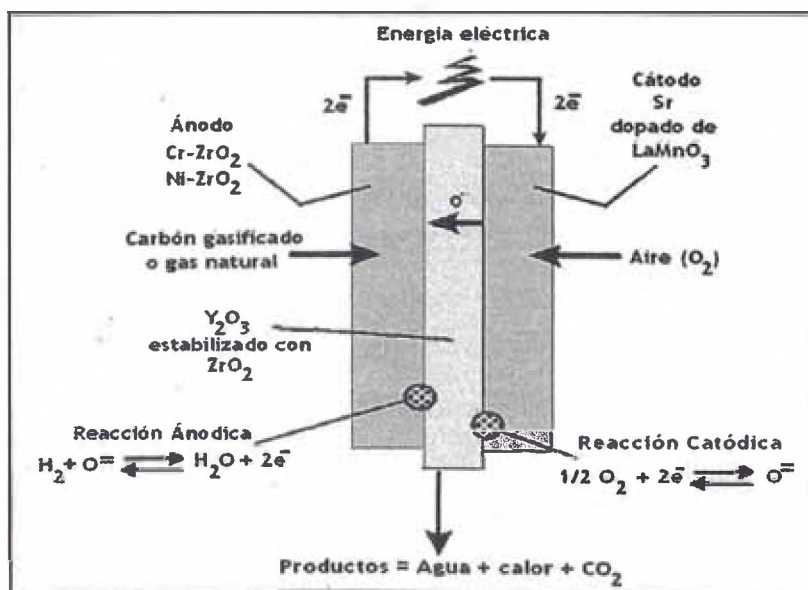
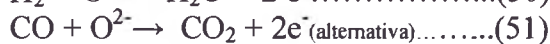
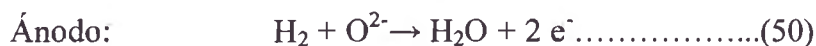
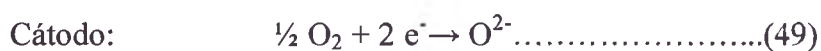


Figura 32: Estructura de una Celda de Óxido sólido (SOFC)

Este tipo de Celda, funcionan a temperaturas muy altas, típicamente entre 500 y 1.000°C. A estas temperaturas, las SOFC no requieren material costoso de catalizador de platino, como es actualmente necesario para disminuir la temperatura de las celdas de combustible tales como las PEMFC, y no son vulnerables al envenenamiento del catalizador de monóxido de carbono. La capa de ánodo de cerámica debe ser muy porosa para permitir que el combustible fluya hacia el electrolito. Como el cátodo, se debe conducir electrones, con conductividad iónica debe estar bien definido. Si el combustible es un hidrocarburo ligero, por ejemplo metano, otra función del ánodo es la de actuar como un catalizador para el reformado con vapor del combustible en hidrógeno. Se muestra a continuación las reacciones que ocurren en el cátodo y el ánodo:



Desempeño de una celda SOFC: El electrolito es una capa densa de cerámica que conduce a los iones oxígeno. Su conductividad electrónica debe mantenerse tan baja como sea posible para evitar pérdidas por corrientes de fuga. El cátodo, o electrodo de aire, es una fina capa porosa en el electrolito, donde tiene lugar la reducción de oxígeno. Como electrolito utilizan CrO₂/CaO, un material cerámico sólido con capacidad de conducción iónica, con una temperatura comprendida entre 900° y 1000°C. Los reactivos son H₂/O₂ o CO/O₂. El combustible puede ser gas natural, gas licuado del petróleo, o carbón que genera hidrógeno por reformado. Por la forma se dividen en tubulares y planas. Sin embargo, la vulnerabilidad al envenenamiento por azufre ha sido ampliamente observada y el azufre se debe quitar antes de entrar en los lechos adsorbentes u otros medios. Recientemente, se están empleando celdas conductoras de protones de SOFC (PC-SOFC) que se están desarrollando protones de transporte en vez de iones de oxígeno a través del electrolito con la ventaja de ser capaces de funcionar a temperaturas más bajas que SOFC tradicional.

Efecto de la Presión: Las SOFC, como las PAFC y las MCFC, muestran mejoras en el desempeño con el aumento de la presión. La siguiente ecuación aproxima al efecto de la presión en el desempeño de la celda a 1000°C.

$$\Delta V(mV) = 59 \log \left[\frac{P_2}{P_1} \right] \dots\dots\dots(53)$$

La relación anterior está basada en la suposición de que el sobrevoltaje predominante es afectado por las presiones de gas y que este sobrevoltaje disminuyen con el aumento de la presión.

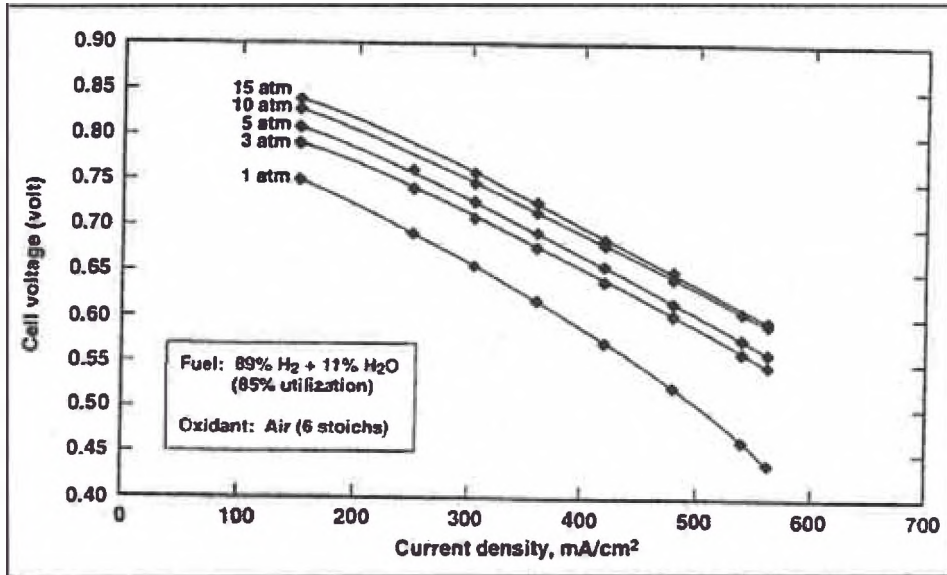


Figura N°33: Efecto de la presión sobre el rendimiento de una celda a 1000°C (2,2 cm.de diámetro, 150cm de longitud activo)⁽¹⁸⁾.

Efecto de la temperatura: Es notable la disminución del voltaje de celda en función densidad de corriente a 800°C resultado de la alta polarización óhmica (conductibilidad iónica baja) del electrolito sólido a ésta temperatura. La polarización óhmica disminuye con el incremento de la temperatura de funcionamiento a 1050°C, y consecuentemente, la densidad de corriente con un aumento del voltaje de celda dado. En la figura 34, muestran una disminución considerable en el voltaje de celda con un descenso en la temperatura entre 800-900°C que entre 900-1000°C, a densidad de corriente constante (J). Esto y otros resultados sugieren que la ganancia de voltaje con respecto a la temperatura, sea una función de la temperatura y de la densidad de corriente.

$$\Delta V_T(mV) = 1.3(T_2 - T_1)(^{\circ}C) \dots\dots\dots(54)$$

$$\Delta V_T(mV) = K(T_2 - T_1)(^{\circ}C) * J \dots\dots\dots(55)$$

A diferencia de la mayoría de los otros tipos de celdas de combustible, la SOFC puede tener varias geometrías. La celda de combustible de geometría plana es la geometría de diseño tipo 'sándwich' típico empleado por la mayoría de los tipos de células de combustible, donde se intercala en el electrolito entre los electrodos.

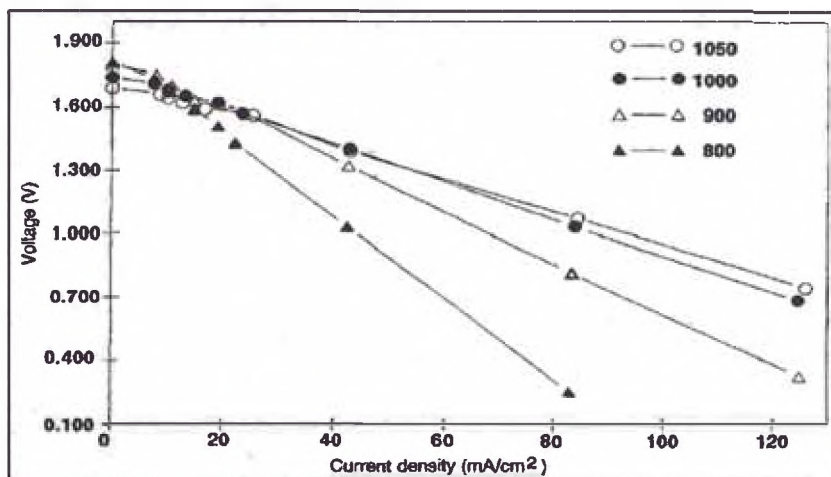


Figura 34: Desempeño de dos Stack de celdas.

Las celdas SOFC también se pueden hacer en geometrías tubulares donde se pasa aire o combustible a través del interior del tubo y el otro gas se pasa a lo largo del exterior del tubo. El diseño tubular es ventajoso porque es mucho más fácil de sellar el aire del combustible.

Componentes de una celda SOFC: Se han usado materiales novedosos para el electrolito, ceria dopada con gadolinia, $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (GDC), y el cátodo, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC), así como un ánodo de Ni/GDC, que permita disminuir la temperatura de operación del dispositivo (550-800°C) ⁽²¹⁾.

Electrolito: síntesis del electrolito mediante el método sol-gel de acetil-acetato:

Los polvos del electrolito ($Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-y}$) se han preparado por el método sol-gel de acetil acetato, partiendo de los acetatos $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$ y $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$.

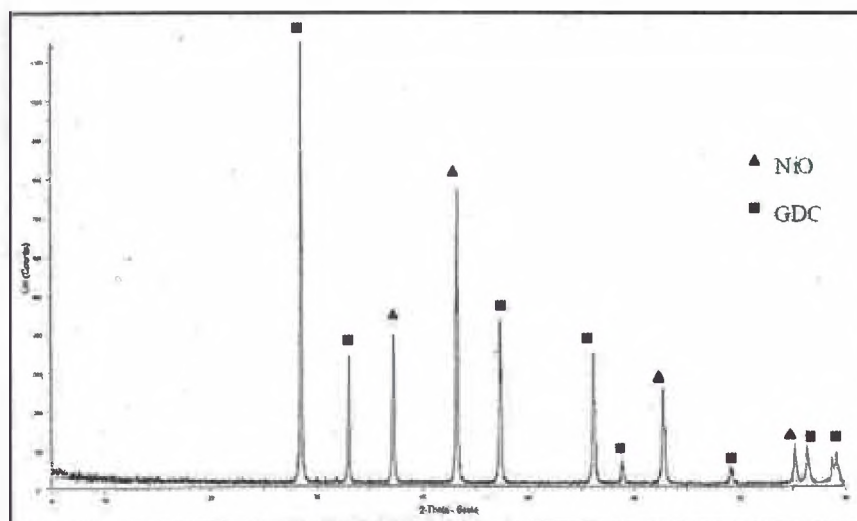


Figura 35: Difracción de rayos X de una muestra pura de NiO-GDC (60-40%).

Ánodo: síntesis del ánodo y del electrolito:

Para la fabricación de Celdas de combustible soportadas sobre el ánodo, en la referencia, se han preparado Discos de NiO y GDC (80-20%, 70-30% y 60-40% respectivamente). El análisis microestructural de las muestras sinterizadas se ha efectuado por SEM. En la Figura 36, se observa la variación de la porosidad en función de la composición NiO-GDC para una temperatura de sinterización fijada en 1350°C.

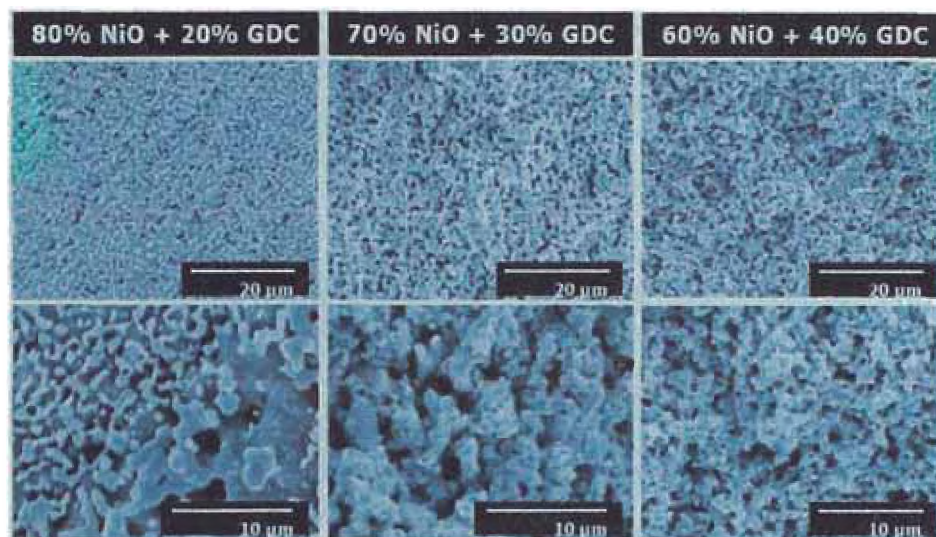


Figura 36: Micrografías SEM correspondientes a ánodos, con diferentes composiciones de NiO-GDC, sinterizados a 1350°C (5 horas) y reducidos a 900°C en Ar+H₂ (5 horas).

Cátodo: Deposición del cátodo sobre electrolito:

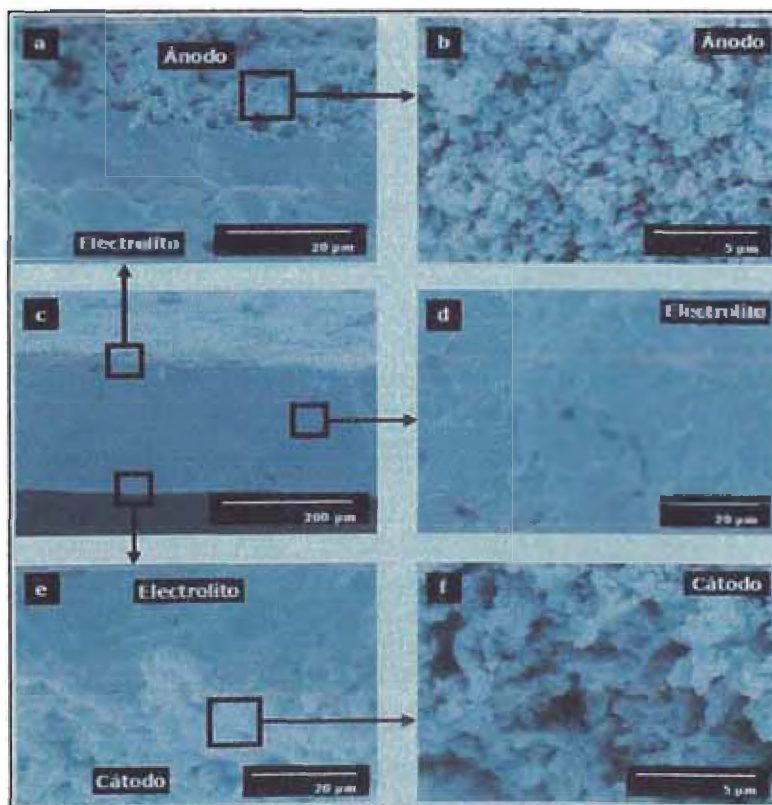


Figura 37: Micrografías SEM de una Celda de combustible con un electrolito de GDC de 15 μm de espesor soportado sobre el ánodo. a) Intercara ánodo electrolito. b) Ánodo. c) Celda vista de perfil. d) Electrolito. e) Intercara electrolito-cátodo. d) Cátodo.

Los cátodos de LSC + 10% de GDC en peso se han preparado a partir de los óxidos obtenidos con anterioridad, mezclándolos en un mortero de ágata y depositándolos por serigrafía directamente sobre la capa densificada del electrolito de GDC, La sinterización del cátodo se ha realizado mediante un tratamiento térmico, junto con el ánodo y el electrolito, a 650°C en el mismo horno y atmósfera dónde se realizan las medidas eléctricas de la celda⁽²²⁾.

3.1.5.- Celda de combustible intercambiadora de Protones (Proton Exchange membrane celda de combustibles, PEMFC):

Esta celda de combustible tiene una membrana polimérica permeable selectivamente a los protones, se trata de una celda de combustible que trabaja a baja temperatura, entre 85-105°C. Una celda PEMFC o simplemente PEM está conformada, como toda celda electrolítica, por un ánodo, un cátodo y un electrolito. En una celda PEM esto es el conjunto membrana-electrodo. En este conjunto, una membrana polimérica de polifluoretileno sulfonado u otro polímero similar que es un excelente conductor de iones, que hace la función de electrolito y está contenido entre dos placas metálicas llamadas placas bipolares, lo que forma una monocelda. Las placas bipolares sirven para suministrar los gases y como elemento de conexión entre monoceldas.

Se aumentaron los campos de aplicación de estas celda de combustible cuando se comenzaron a utilizar las membranas de Nafion®. Estas membranas poseen una alta acidez, alta conductividad iónica y son mucho más estables que las membranas de poliestireno sulfonato (PSS). Están basadas en una estructura de politetrafluoroetileno con grupos sulfónicos que es inerte frente a los procesos de reducción y oxidación⁽²³⁾.

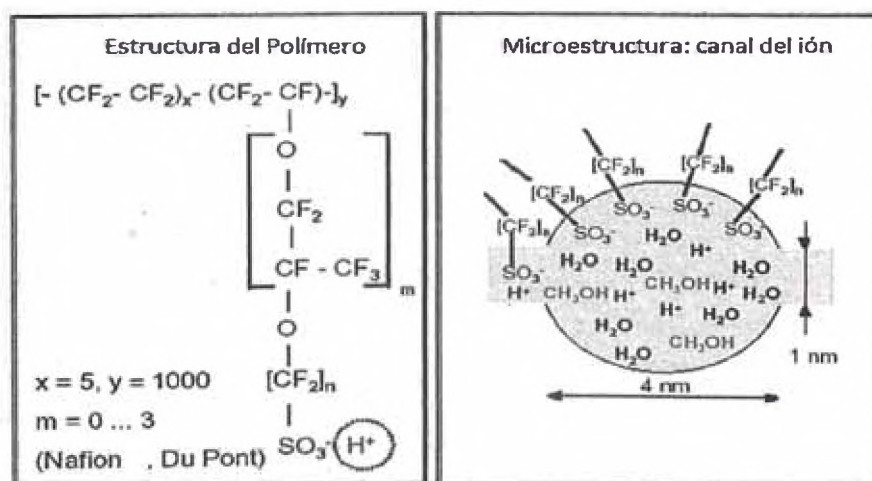


Figura 38: Estructura del Nafion y microporos llenos de agua⁽²³⁾.

La membrana acida, Nafion, son ampliamente considerados como estándares debido a la alta conductividad de su protón. Sin embargo, las membranas son buen conductor del protón solamente cuando está saturada de agua, como se muestra en la figura 38. Debido a la limitación en la temperatura de operación impuesta por el tipo de polímero, usualmente menor de 120°C, y a raíz de los problemas con el balance de agua, es recomendable usar hidrógeno libre de impurezas como combustible. La figura 23 muestra el esquema de este tipo de celda.

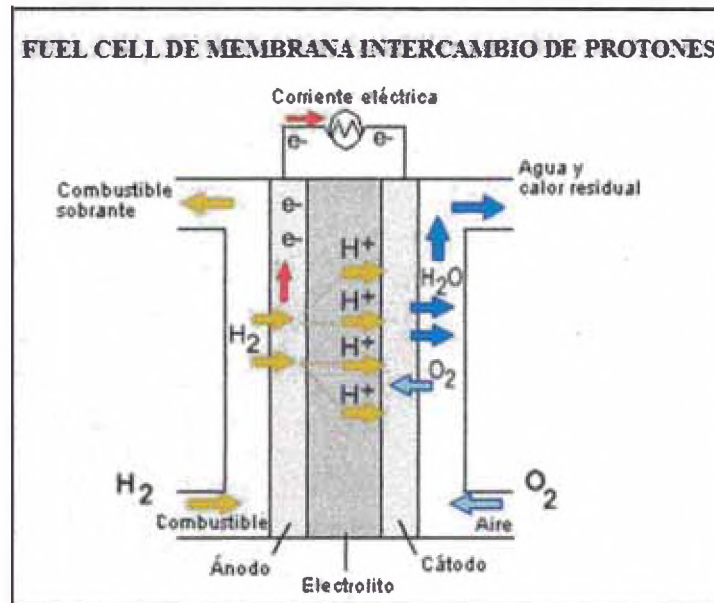
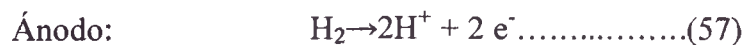


Figura 39: Esquema de flujo del funcionamiento de una PEMFC

Las reacciones que tienen lugar son equivalentes a las que se producían en las AFC, pero ahora son en medio ácido:



El principio de operación de una celda PEM está representado en la figura 39. El proceso inicia con el suministro de hidrógeno y oxígeno a una presión definida. El combustible se distribuye uniformemente a través de los canales de las placas bipolares para alcanzar el ánodo de la celda. Por otro lado, el oxígeno puro de un tanque, o el aire proveniente de un compresor sigue un camino similar, pero en el lado del cátodo. En el ánodo, las moléculas de H₂ se difunden a través de los poros de las placas de difusión. Posteriormente, llegan a la placa catalítica en donde se enlazan con el catalizador, provocando que el potencial de ionización disminuya y que las moléculas se disocien en

átomos. Es decir, el hidrógeno molecular (H_2) se transforma en protones (H^+) y en electrones (e^-) mediante la reacción en el ánodo. Los iones H^+ migran a través del electrolito por medio de saltos. Estos iones se fijan a unos radicales con cargas negativas, dispuestos en la membrana electrolítica, posteriormente son desprendidos y arrastrados hasta el cátodo por el agua contenida en la celda. Este mecanismo es el que da el nombre a este tipo de celda, pues ocurre un intercambio de protones entre los electrodos, refiriéndonos al transporte de H^+ , a través de la membrana. Por otro lado, los electrones no pueden pasar por esta membrana porque está hecha con un material aislante y en consecuencia se conducen por las placas metálicas que forman un circuito eléctrico externo.

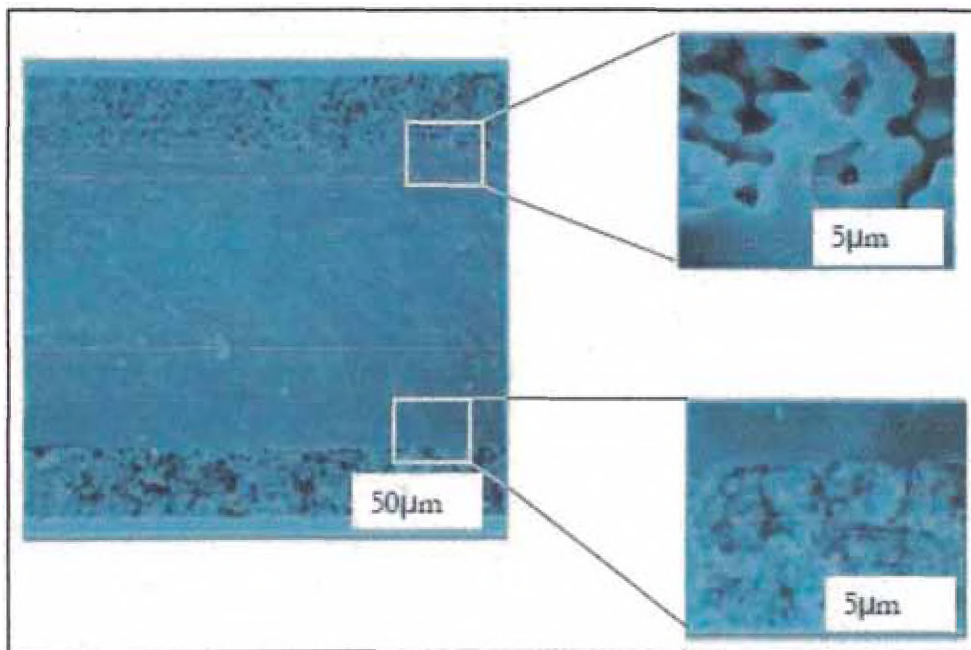


Figura 40: Fotografía de microscopía electrónica de la estructura porosa de electrodos ⁽²⁴⁾.

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo, se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre este y los gases reactivos, no su espesor ni su peso. Las reacciones que se dan, se muestran en (56), (57) y (58).

En paralelo, los mecanismos que ocurren en el cátodo son los siguientes: Los iones H^+ que migraron hacia el cátodo a través de la membrana, los electrones que llegaron ahí por el circuito externo y las moléculas del oxígeno O_2 transportadas hacia la superficie se enlazan en el catalizador para formar agua mediante la reacción en el

cátodo. El agua es un producto secundario, junto con el calor causado por las reacciones exotérmicas. Los electrodos utilizados en las PEMFC deben de ser porosos para la difusión de los gases hacia zonas activas donde se encuentra el catalizador que consiste en un metal noble.

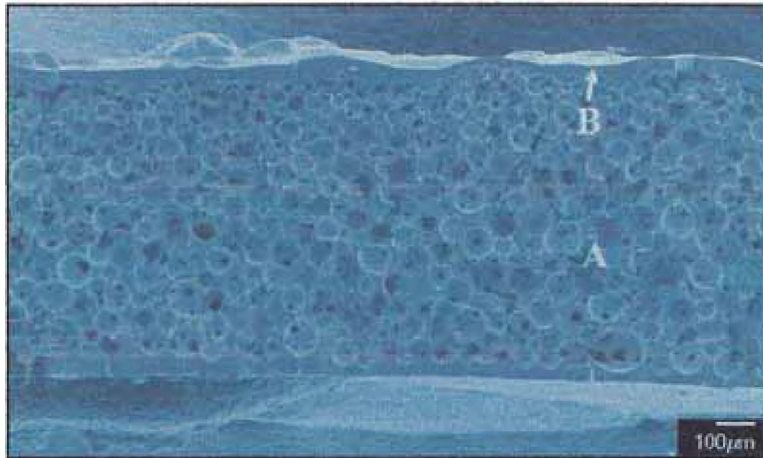


Figura 41: Micrografías SEM mostrando el corte transversal de un sistema electrodo-poroso (A) / electrolito-denso (B) de Pt/C, preparadas mediante plantillas de cristales coloidales⁽²⁴⁾.

Efecto de la Presión: Una Celda de Combustible PEM, puede ser operada a presión ambiente o una mayor presión. Las celdas de combustible, por lo general obtienen mejores resultados cuando la presión se incrementa. Pero hay que tener en cuenta que para aumentar la presión, se necesita energía adicional para la compresión. La presión, conocida como la contrapresión, es controlada por un regulador de presión instalado en la salida. Este regulador de contrapresión mantiene la presión deseada en la salida de la Celda de Combustible, mientras que la presión de entrada, en ocasiones no es registrada. Sin embargo, la presión de entrada, es superior a la presión de salida, ya que hay una caída de presión entre la entrada y salida a lo largo de los canales de flujo.

Efecto de la Temperatura: El funcionamiento de la temperatura en la celda, es otro parámetro que desempeña un papel importante en la operación de la Celda de Combustible. En términos generales, para altas temperaturas de operación produce un mayor potencial o mejor rendimiento de la celda. Sin embargo, para cada diseño de las celdas de combustible hay una temperatura de funcionamiento óptima. Un mejor rendimiento se obtiene cuando la celda opera a temperatura óptima, pero una celda de combustible PEM no tiene que ser calentada hasta esta temperatura, a fin de entrar en funcionamiento. Para mantener la temperatura deseada, el calor debe ser eliminado del sistema, una parte del calor es disipada a través de la superficie externa de la celda de combustible y el resto debe ser llevado con un sistema de refrigeración (puede ser aire, agua, sistema de refrigeración).

Composición de una Celda PEMFC: Para ello se hace referencia a un estudio donde se evaluó el desempeño de celdas de combustible de electrolito polimérico alimentadas con hidrógeno, CO y una mezcla H₂-(2%) CO, utilizando oxígeno en el cátodo. Para la oxidación de los combustibles, se probaron seis catalizadores: Pt, Pt₈₅Ru₁₅, Pt₅₀Ru₅₀, Pt₉₀Ir₁₀, Pt₅₀Ir₅₀ y Pt₉₀Sn₁₀. Como catalizador en el cátodo se usó platino puro. Todos los catalizadores fueron soportados en carbón Vulcan XC-72R ®. ⁽²⁴⁾ La cantidad de catalizador usada en cada electrodo se determinó de tal manera que en cada uno de ellos el platino presente alcanzara los 0.5 mg/cm² para los ánodos y 1.5 mg/cm² para los Cátodos. Como electrolito polimérico se usaron membranas de Nafion®

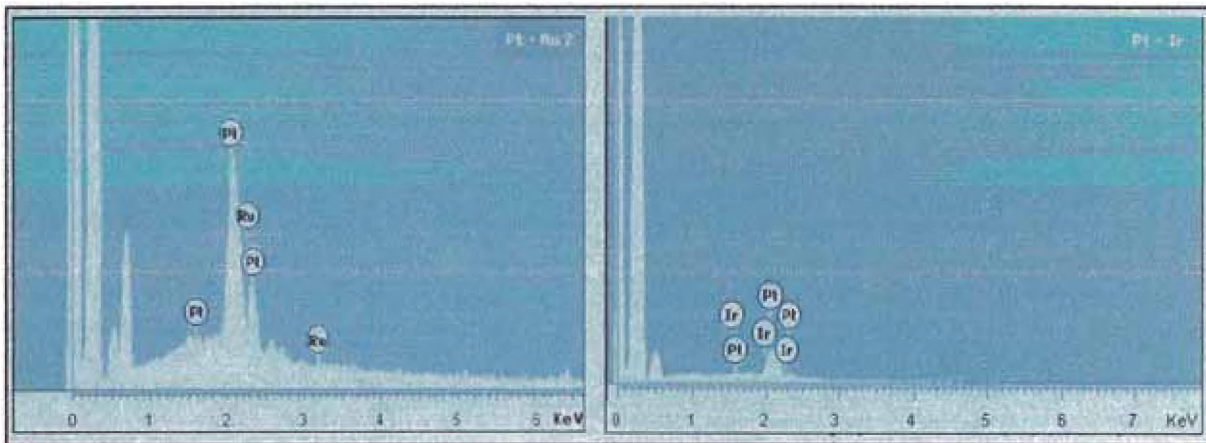


Figura 41: izquierda) Espectro EDX para el Pt₈₅/Ru₁₅, (derecha) Espectro EDX para el Pt₉₀/Ir₁₀ ⁽²⁵⁾.

La figura anterior se muestra los espectros obtenidos en el microscopio de electrónico de barrido para los catalizadores Pt₈₅/Ru₁₅ y Pt₉₀/Ir₁₀, respectivamente. El análisis EDX consiste en analizar la radiación X característica generada por una muestra al ser ésta irradiada con rayos-X emitidos desde un tubo de rayos X. Esta técnica permite obtener análisis químicos de manera rápida y no destructiva, pudiendo analizarse cualquier elemento químico. Con el fin de establecer cuál de los ánodos empleados resultó ser mejor catalizador para cada combustible a un nivel de temperatura dado, las curvas de polarización se agruparon por combustible para cada nivel.

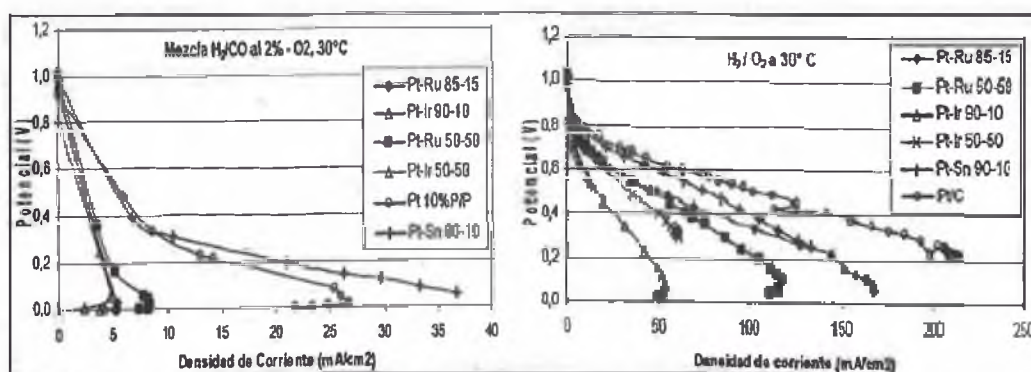


Figura 42:(derecha) Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con H₂ y O₂, (izquierda) Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con H₂/(2% CO) y O₂ a 30°C.

De la gráfica N°42, se observa que los electrodos Pt-Ir presentan el desempeño más bajo, seguido de los electrodos Pt-Ru. El catalizador Pt₉₀Sn₁₀ es el que presenta el mejor desempeño, seguido del electrodo de platino puro. Hay un leve aumento en la corriente cuando incrementa la temperatura a 30°C⁽²⁵⁾.

3.1.6.- Celda de combustible de metanol directo (Direct Methanol Celda de combustibles, DMFC):

Las celdas de combustible de metanol directo DMFC, son alimentadas en el ánodo por una disolución diluida de metanol en agua. El cátodo es alimentado con oxígeno o con aire. A diferencia de las celdas de combustible PEM, la catálisis producida en el ánodo es más lenta que la producida en el cátodo. Hoy en día las celdas de combustible PEM, puede ser alimentadas con metanol (o combustibles con estructura química similar), de allí surge la creación de la celda de combustible DMFC, conceptualmente, esto podría conducir a un sistema simple con un combustible que posee una alta densidad de energía y el metanol es un líquido que se encuentra a bajas temperaturas en condiciones de ambiente. Los niveles de rendimiento alcanzados con la DMFC, usando el aire, se encuentra ahora en el rango de (180-250 mA/cm²), pero el rango de los voltajes de las celdas se encuentran típicamente entre (0.25- 0.4V)⁽¹⁾.

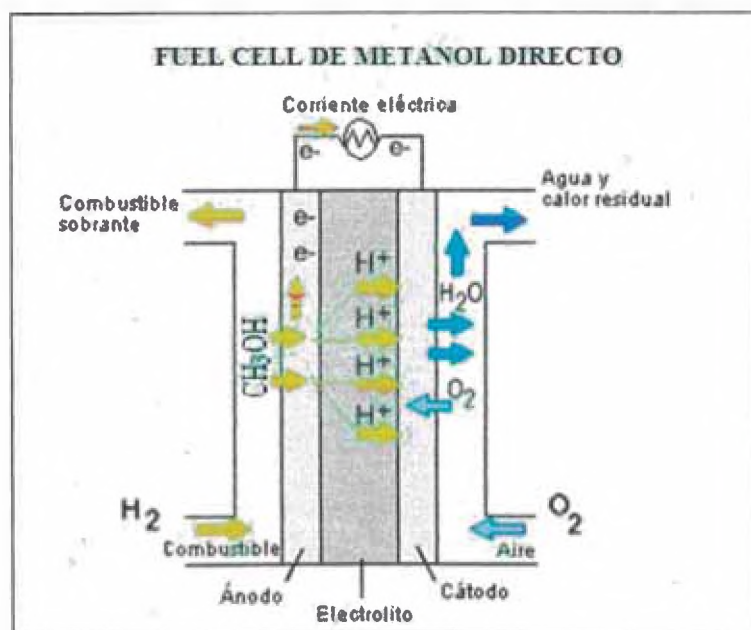


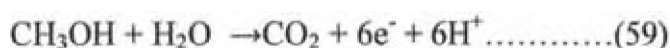
Figura 43: Esquema de flujo del funcionamiento de una PEMFC

El principio de operación de una celda de combustible DMFC, que emplea una membrana de polímero sólida, se muestra en la figura 43. El metanol y el agua reaccionan electroquímicamente (es decir, el metanol se electro-oxida) en el ánodo para producir

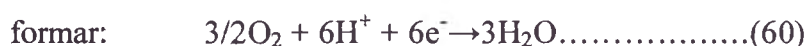
dióxido de carbono, protones y electrones, como se observa en las ecuaciones. Es ventajoso un electrolito ácido para ayudar en el rechazo de CO₂, que forma los carbonatos insolubles en los electrolitos alcalinos. Los iones positivos producidos en el ánodo emigran a través del electrolito de polímero al cátodo, donde ellos reaccionan con el oxígeno (usualmente el aire) y producen agua como se observa en la ecuación química, los electrones producidos por el ánodo transportan la energía libre de Gibbs, que viaja a través del circuito externo donde ellos pueden hacer un trabajo útil, como impulsar un motor eléctrico ⁽¹⁹⁾.

Las principales reacciones químicas que rigen la celda de combustible DMFC son:

En el metanol es electro – oxidado mediante la reacción:



En el cátodo, en el cual el oxígeno (generalmente proveniente del aire) es reducido para



Y el electrolito puede ser una solución ácida o una membrana polimérica de intercambio protónico. Obteniendo una reacción global de ⁽¹⁴⁾:



Desempeño de la celda DMFC: Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) pertenecen a una familia de combustible de baja temperatura. Estas celdas ofrecen una serie de ventajas sobre las celdas de hidrógeno. Las tecnologías modernas permiten producción de masas de hidrógeno a presión hasta 700bar, incluso en esta presión la densidad de energía del hidrógeno es 3 veces menor, que la de un metanol líquido. El metanol es fácil de almacenar y transportar. Estas celdas se reducen a una simple sustitución de los cartuchos de metanol o recargar el tanque. Estos beneficios estimulan el crecimiento de la DMFC. Este tipo de celdas es aplicado a sistemas de Potencia portátil.

Sin embargo, las DMFC tiene una serie de inconvenientes, que aún dificultan su comercialización. En primer lugar la cinética lenta de oxidación del metanol, es mucho más lento que el de hidrógeno. En contraste con una celda de hidrógeno, en donde la pérdida de tensión anódica es insignificante, en una DMFC esta pérdida constituye una fracción significativa de las pérdidas en el voltaje. En segundo lugar, el rendimiento de la DMFC disminuye con el cruce de metanol a través de la membrana de electrolito de polímero. Este cruce reduce drásticamente la tensión de la celda, especialmente cerca de

las condiciones a circuito abierto. En tercer lugar, la oxidación de metanol es acompañado por la liberación de una gran cantidad de gases de CO₂, lo que perturba el flujo en el ánodo, dificulta el transporte del metanol hacia el catalizador. Por último, pero no menos importante, el alto flujo de líquido (agua) que pasa a través de la membrana, retrasa la transferencia de oxígeno a los catalizadores aumentando así la pérdida de tensión en el cátodo.

Se detallará el mecanismo de electro-oxidación del metanol, junto con el etanol en el capítulo VI. Asimismo, se mencionará las diferencias y semejanzas que existen entre ambo Celda de combustible, DMFC y EMFC.

3.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS OPERATIVAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible poseen ventajas que les permiten ser competitivas frente a otras tecnologías para la generación de electricidad, debido a sus características relacionadas con su alta eficiencia y bajos niveles de contaminación, pero existen otras ventajas adicionales y se mencionan a continuación:

- Simplicidad en su construcción. La parte esencial de las celdas de combustible es simple y requiere de muy pocas partes móviles, lo que conduce a sistemas confiables y duraderos.
- No generan ruido. Las celdas no generan niveles de ruido considerable. Esto es muy importante en aplicaciones portátiles y en la generación de energía local en esquemas de ciclos combinados.
- Algunos sistemas comerciales de generación a base de celdas de combustible presentan eficiencias del 40% al 55%, basado en un poder calorífico inferior.
- En los sistemas híbridos que combinan turbinas de gas y Celdas de combustible se obtienen eficiencias mayores del 70% muy por encima de los sistemas basados en máquinas de combustión interna⁽¹⁾.

3.2.1 Ventajas y desventajas generales.

Las celdas de combustible tienen desventajas, las cuales impiden su expansión, entre las cuales están:

- ❖ Alto costo inicial.
- ❖ Introducción en el mercado comercial muy lenta.
- ❖ El manejo, almacenamiento y distribución de hidrógeno.

Sin embargo las ventajas que ofrecen las celdas de combustible son múltiples:

- ✓ Conversión directa de energía química en eléctrica
- ✓ No hay partes móviles en el convertidor de energía
- ✓ Son dispositivos silenciosos
- ✓ Demostración de alta estabilidad en unidades de baja temperatura.
- ✓ Disponibilidad de colocación.
- ✓ Flexibilidad en el combustible
- ✓ Buen desempeño en operación a carga constante
- ✓ Operación de estos dispositivos en lugares remotos
- ✓ Flexibilidad en el tamaño
- ✓ Baja emisión de contaminantes en comparación con sistemas de generación de energía que usan combustibles fósiles.

5.8.2. Ventajas y desventajas entre las diferentes celdas de combustible de acuerdo a su régimen de operación⁽¹⁸⁾

Las celdas consideran diferentes tipos de regímenes de operación, esto como resultado de los materiales con que están construidas, las técnicas de fabricación y los requerimientos de sistema que difieren en cada tipo de celda. Estas diferencias que se enlistan a continuación, resultan en ventajas y desventajas individuales que gobiernan la capacidad y el potencial para ser usadas en diferentes aplicaciones.

PEMFC. La característica principal de esta celda es que tiene electrolito sólido, y por ello exhibe una excelente resistencia al cruce y fuga de gas, la celda opera a baja temperatura, típicamente 80°C, esto resulta en llevar a la celda a su punto de temperatura de operación rápidamente, pero el calor que genera no puede ser usado para propósitos de cogeneración. Algunas pruebas realizadas por investigadores demuestran que la celda puede operar a altas densidades de corriente comparadas con otras, sin embargo el manejo del calor y aguas generadas limitan su operación. La celda PEMFC tiene tolerancia al CO (monóxido de carbono) en bajos niveles de partes por millón (ppm).

AFC. Entre los atributos mayores de esta celda están su excelente desempeño, debido a que la reacción en el cátodo es rápida, y a su flexibilidad para usarse con diversos electrocatalizadores, un atributo que facilita su desarrollo. Uno de los requerimientos para un buen desempeño de esta celda es que el hidrógeno que se use como combustible esté en

estado puro ya que el monóxido de carbono presente en cualquier combustible reformado reacciona con el electrolito de hidróxido de potasio para formar carbonatos y con ello se reduce la movilidad de los iones en el electrolito. Aunque una pequeña cantidad de CO₂, aproximadamente 360 ppm, está presente en el ambiente, el flujo de aire a la celda debe de ser tratado para eliminar o reducir al mínimo la concentración de dióxido de carbono⁽¹⁸⁾.

PAFC. El monóxido de carbono que está presente en el combustible reformado que fluye en la celda y el aire, no reacciona con el electrolito en esta celda, pero se comporta como un diluyente, esta característica junto con una baja temperatura de operación la hacen una excelente candidata para aplicaciones terrestres como sistemas transporte, sistemas de generación de energía. Aunque el desempeño de la celda es bajo, debido a que en el cátodo se lleva a cabo una reacción a baja velocidad, la celda puede aceptar con hidrocarburos como combustibles. La celda de ácido fosfórico alcanza valores de eficiencia eléctrica del orden del 37% al 42% y están en el extremo más bajo de eficiencias que se pueden alcanzar en celdas que se emplean en plantas de generación de energía. El combustible tiene que ser reformado externamente lo que implica un impacto en la eficiencia general. El monóxido de carbono tiene que ser eliminado mediante una reacción de gas-agua por debajo del 3% al 5% del volumen o esto afectara al catalizador. Estas limitaciones han provocado el desarrollo de celdas alternativas de alta temperatura.

MCFC. Las desventajas que se presentan tanto en las celdas de alta temperatura, así como en las de baja temperatura pueden ser atenuadas con la celda tipo MCFC, esto debido a su alta temperatura de operación, 650°C, lo cual resulta en muchos beneficios, entre los cuales está que la celda puede ser construida de hojas metálicas disponibles, lo que se traduce en reducción de costos de fabricación en el ensamble de la celda. Otras ventajas de esta celda son: la reacción electroquímica ocurre con la ayuda de un catalizador de níquel; esto resulta en una alta ganancia en la eficiencia, además de que el monóxido de carbono puede ser considerado como combustible para usarse en la celda directamente. Esta celda puede operar eficientemente con combustibles conteniendo dióxido de carbono, como gases derivados de biocombustibles y el calor que genera la celda se puede aplicar para manejar turbinas de gas o producir vapor de alta presión para propósitos de usarlo en sistemas de cogeneración. Una de sus mayores desventajas es que el electrolito es corrosivo y móvil. La tolerancia al azufre es controlada mediante un catalizador reformado y es baja. Las altas temperaturas provocan problemas en los materiales, particularmente estabilidad mecánica lo que impacta en el tiempo de vida de la celda⁽¹⁸⁾.

ITSOFC. La celda de óxido sólido de temperatura intermedia, 600-800°C, combina una serie de características disponibles en la tecnología de celda de combustible. Entre sus ventajas están: uso de componentes cerámicos en los electrodos y electrolitos que absorben variaciones bruscas de temperatura; no se acumulan depósitos de carbón, por consiguiente esta celda puede aceptar hidrocarburos y monóxido de carbono en el combustible. La reformación interna de combustibles es práctica a temperaturas por encima de los 650°C, además, el uso de materiales cerámicos previene fenómenos de corrosión inherentes a las celdas de electrolito líquido. Las desventajas de este tipo de celdas son: la conductividad en el electrolito es baja y su cinética de reacción en el electrodo disminuye a bajas temperaturas. La tecnología actual se ha enfocado en el desarrollo de capas delgadas de electrolito y también en la búsqueda de materiales alternativos para su fabricación.

TSOFC. Sus ventajas son: su sólida construcción cerámica evita los problemas de corrosión característicos en las celdas con electrolito líquido, tiene la ventaja de ser impenetrable al cruce de gas de un electrodo a otro, la ausencia de líquido también elimina el problema de movimiento del electrolito o la inundación del líquido en los electrodos, por otra parte la velocidad de reacción de la celda es alta y el monóxido de carbono no le afecta. A temperaturas de operación normal de 1000°C, el combustible puede ser reformado dentro de la celda. Por otra parte, la alta temperatura presenta severas restricciones en la selección de los materiales y como resultado de ello, existe complejidad en los procesos de fabricación. Este tipo de celda exhibe una alta resistividad eléctrica en el electrolito, lo cual resulta en un pobre desempeño en comparación con la celda tipo MCFC por aproximadamente 100 mV⁽¹⁸⁾.

CAPÍTULO IV

Mecanismo de electro-oxidación de Metanol y Etanol como generadores de energía

4.1.- PRIMEROS ESTUDIO REALIZADOS:

Los primeros desarrollos de celdas de combustible de metanol y etanol directo se llevaron a cabo investigaciones donde se reconocía que la clave del éxito para la comercialización de esta tecnología era el desarrollo de catalizadores altamente efectivos para el combustible y el aire. En los últimos años, debido a la preocupación creciente por el daño ambiental causado por los motores de combustión interna, se ha retomado el interés por el desarrollo de celdas de combustible aplicado al sector. Una celda de combustible ácida de etanol directo (Figura 44) consiste esencialmente del ánodo en el cual el etanol es electro – oxidado mediante la reacción:

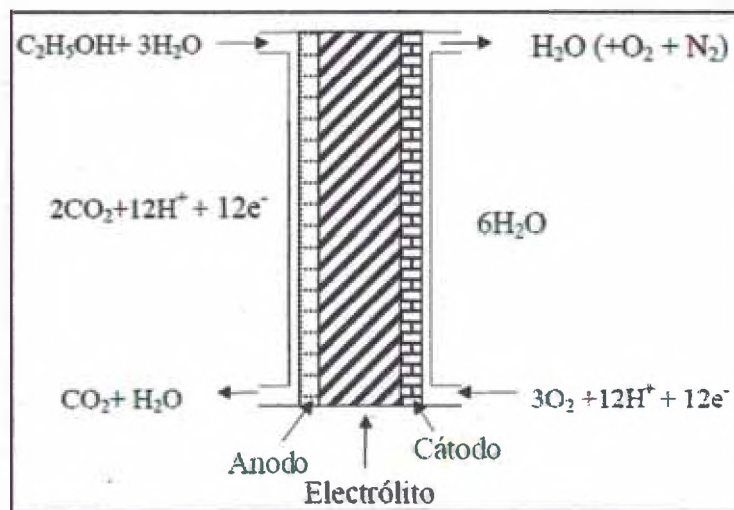


Figura 44: Esquema de una celda de combustible de etanol directo ⁽²⁵⁾.



En el cátodo, en el cual el oxígeno (generalmente proveniente del aire) es reducido para formar agua:



Y el electrolito puede ser una solución ácida o una membrana polimérica de intercambio protónico.

4.2.- TERMODINÁMICA DE LA OXIDACION ELECTROQUIMICA DE ALCOHOLES:

El potencial eléctrico en el ánodo para la reacción de oxidación total, se puede calcular (considerando condiciones estándar de equilibrio), mediante datos termodinámicos:

$$E^- = \frac{-\Delta G^-}{12F} \dots\dots\dots(64)$$

$$E = 0.084V \text{ vs. ERH} \dots \dots \dots (65)$$

Con el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción en el ánodo ($-\Delta G^- = -97.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) calculado con las energías estándar de formación de las especies. Para la reacción catódica el potencial del electrodo es $E^+ = 1.229V \text{ vs. ERH}$, de tal manera que la fuerza electromotriz de una celda de combustible de etanol directo, en condiciones estándar es:

$$E_{fem} = E^+ - E^- = 1.145 V \dots \dots \dots (66)$$

Lo cual corresponde un cambio en la energía Libre de Gibbs $\Delta G = -1326.7 \text{ kg.J.mol}^{-1}$, para la reacción de combustible resultante:



Esto lleva a una densidad energética de $W_e = 8.01 \text{ kWh.Kg}^{-1}$. Además la eficiencia energética reversible en el potencial de equilibrio es:

$$\epsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{1326.7}{1367.9} = 0.970 \dots \dots \dots (68)$$

En la Tabla 7 se presentan cálculos termodinámicos semejantes para otros alcoholes a las condiciones estándar (agua y alcoholes en fase líquida a 25°C). De acuerdo con los datos anteriores, los alcoholes tienen una densidad energética comparable a la de la gasolina (de 10 a 11 kWh.kg-1). Además, el voltaje de cada celda en condiciones de equilibrio es muy similar al que se obtiene de una celda de hidrógeno/oxígeno bajo las mismas condiciones (1.23 V), pero lo más interesante es que la eficiencia energética de estas celdas (muy cercana a la unidad) es mucho mayor que la de las celdas de hidrógeno / oxígeno (la cual es de 0.83 a 25 °C), esto hace que los alcoholes sean considerados como una alternativa muy interesante para aplicaciones en vehículos eléctricos y es una de las motivaciones principales para el desarrollo de trabajos que se ha publicado concernientes a la oxidación de alcoholes y pequeñas moléculas orgánicas ⁽²⁵⁾.

Tabla N°7: Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes (para condiciones estándar)

Combustible	ΔG kJ mol ⁻¹	E^- V	E_{fem} V	ΔG kJ mol ⁻¹	W_e kWh kg ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ϵ
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.01	-1367.9	0.970
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.3	0.971
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

4.3.- ESTUDIOS DE INVESTIGACIÓN DIRIGIDAS AL USO DE CELDAS DE COMBUSTIBLES DE METANOL Y ETANOL:

En el presente trabajo de revisión bibliográfica se hará especial énfasis en el recuento de los principales hallazgos experimentales del estudio de la electro-oxidación de metanol y etanol durante los últimos años, publicados en los diversos trabajos publicados, debido principalmente al uso de materiales como catalizadores, membranas, mecanismos, y algunas técnicas de caracterización, ya que estos estudios se están profundizando mucho más en los últimos años.

4.3.1.- MECANISMOS DE ELECTRO-OXIDACION DE ALCOHOLES

Los acontecimientos recientes en la tecnología de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) permiten ahora a considerar seriamente la posibilidad de una pila de combustible de alcohol directo (DAFC) basado en una PEMFC, en el que el alcohol se utiliza directamente como combustible. Esto es particularmente ventajoso para aplicaciones móviles, ya que esto evitará el uso de un reformador voluminoso y caro. Sin embargo, el mecanismo relativamente complejo de reacción, que conduce a un bajo electro catálisis de la mayoría de los alcoholes, incluso metanol, necesita la investigación de nuevos electrocatalizadores a base de platino, particularmente activo para romper el enlace C-C cuando alcoholes distintos de metanol se van a utilizar. Por otra parte, con el fin de superar el efecto perjudicial del cruce alcohol a través de la membrana de intercambio de protones, es necesario desarrollar nuevos electrocatalizadores de reducción de oxígeno insensibles a la presencia de alcoholes⁽²⁷⁾.

I.- Los recientes avances en el desarrollo de células de combustible directa alcohol⁽²⁷⁾

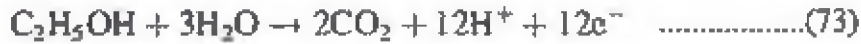
De un grupo de alcoholes que contiene solamente un átomo de oxígeno, la oxidación completa del alcohol primario a CO₂, necesita un átomo de oxígeno extra. Este átomo debe provenir de una molécula de agua adsorbida, o residual. (Adsorbe OH). Así, la reacción de electro-oxidación general de un alcohol primario se puede escribir como⁽²⁶⁾:



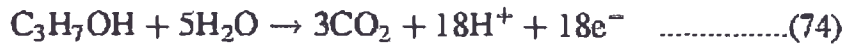
De lo indicado, se tiene que la reacción total de oxidación del Metanol, involucra 6 electrones y una molécula de agua, como se muestra a continuación:



Por lo que para la oxidación del Etanol se tendría:



Y para el n-propanol:



El mecanismo involucra algunos procesos y productos intermedios:

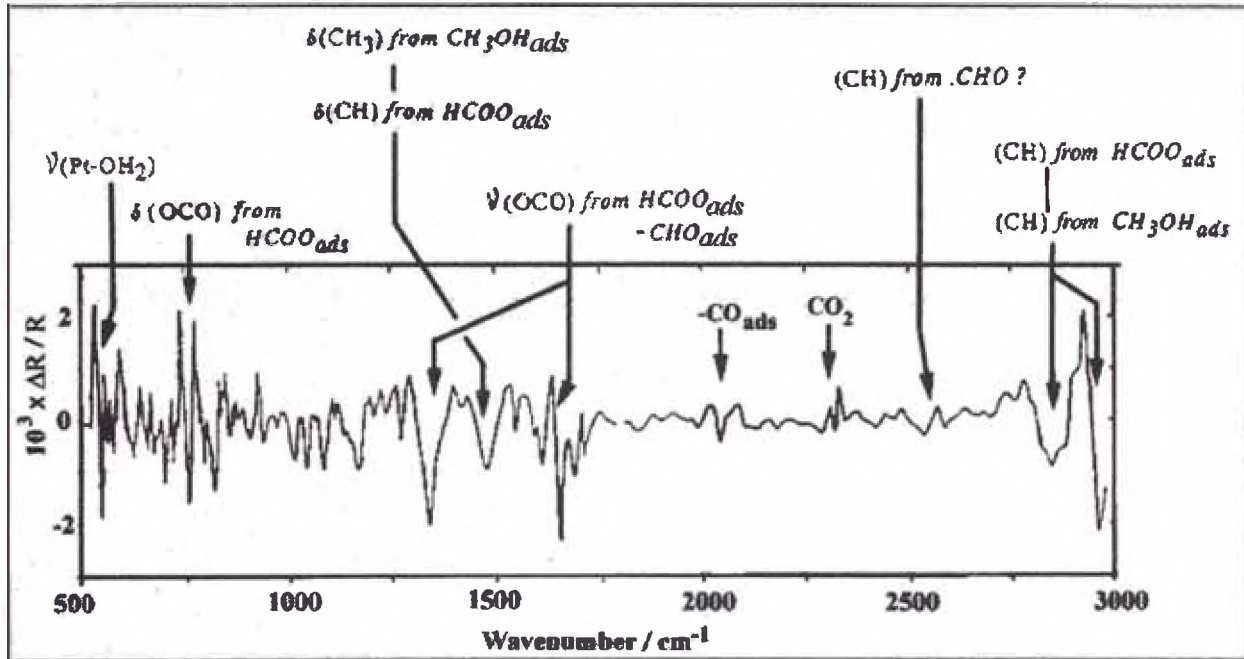


Figura N°45: Espectro infrarrojo de resultados adsorbidos de la quimisorción de metanol sobre electrodo de platino policristalino en medio ácido, a temperatura ambiente⁽²⁶⁾.

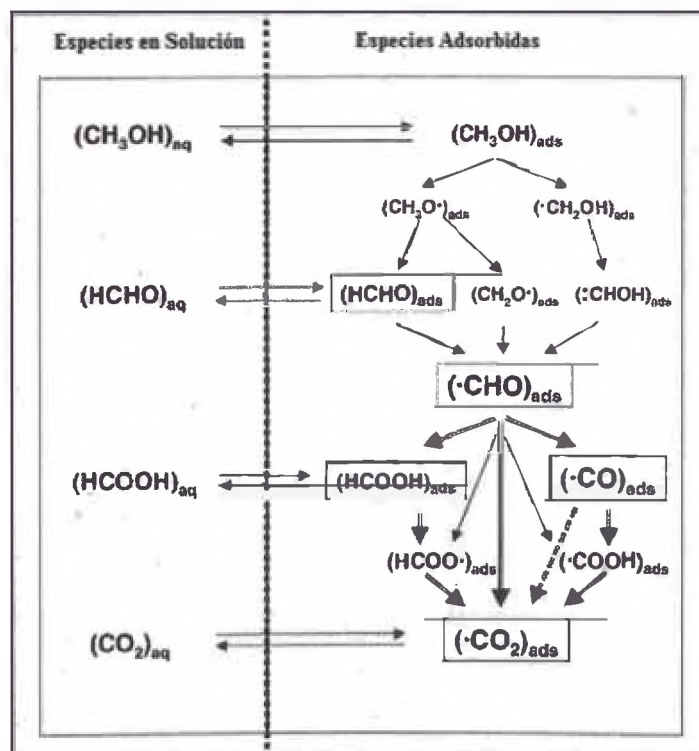


Figura 46: Detalle del mecanismo de reacción de oxidación de metanol sobre electrodo de Pt.

I.1.- Caracterización de electrodos:

Se hace el análisis por microscopía electrónica de barrido para los materiales electrocatalíticos de Ru-Pt, en medio metanólico, con la finalidad de determinar, si existe relación con la concentración de metanol, la actividad electrocatalítico del platino, y poder conocer sobre el mecanismo de oxidación.

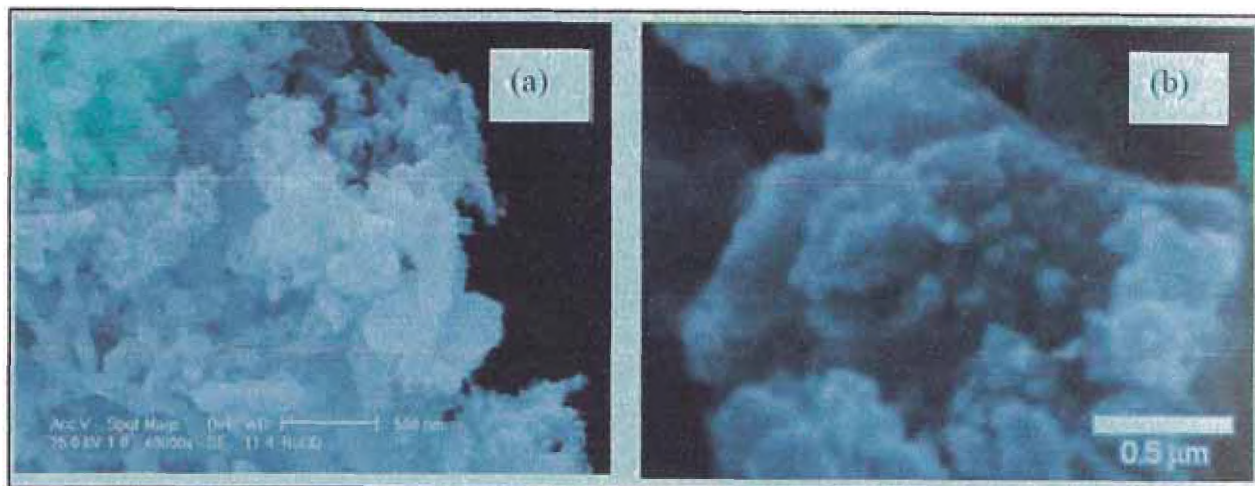


Figura N°47: Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de materiales Catalíticos a 40000X: (a) Ru,(b) Ru-Pt (5 % Pt)

En estas imágenes se puede observar que los materiales de Ru presentan una morfología homogénea, compuesta de aglomerados menores a 1 μm , que a su vez están formadas por partículas de tamaño nanométrico, apenas distinguible a las resoluciones mostradas (40000X), pero visible por microscopía de transmisión. Lo anterior contrasta con la morfología heterogénea en los catalizadores Ru-Pt, donde se perciben aglomerados de diferentes tamaños. Pero aún en estos materiales puede apreciarse, a mayor amplificación, la nanoestructuración de las partículas obtenidas⁽²⁶⁾.

I.2.- Electro – oxidación de metanol

La oxidación de metanol en celdas de combustible se pueden observar dos tendencias claras

- Un gran número de publicaciones que contienen la búsqueda de datos fundamentales en los cuales se quiere lograr un entendimiento básico de los mecanismos de la oxidación de metanol en diferentes catalizadores, con análisis del desempeño de orientaciones cristalinas específicas y en metales promotores sobre superficies policristalinas bien definidas.
- El otro tipo de estudios trata directamente con el desarrollo de celdas de combustible de metanol proporcionando datos de eficiencia, detalles de las condiciones de operación, preparación del ensamblaje membrana-electrodo, nuevos diseños de celdas o de componentes específicos, etc. Del análisis de todos estos trabajos se puede observar que las

celdas de combustible de metanol con electrolito polimérico sólido serán probablemente las primeras en ser comercializadas y consecuentemente una gran cantidad de trabajos concernientes al desarrollo y desempeño de membranas se están publicando constantemente. El mecanismo global para la electro-oxidación de metanol se puede resumir en términos de dos grandes etapas:

1. Electro-adsorción del metanol en el metal catalizador produciendo intermediarios adsorbidos.
2. Adición de oxígeno al intermediario adsorbido para generar CO_2 .

Sólo algunos metales del grupo del platino, con posibilidades de ser utilizados en electrodos de una celda de combustible, presentan la doble característica de tener capacidad para adsorber metanol en medio ácido y además la actividad catalítica y estabilidad apropiadas.

a.- Oxidación de metanol en platino:

El platino es el metal que se ha estudiado más extensivamente para la electro-oxidación de metanol, pero a pesar del gran número de artículos publicados sobre el tema, el mecanismo de la reacción que tiene lugar no se ha comprendido completamente.

- La primera etapa del mecanismo (electro-adsorción) es bastante difícil de estudiar y no se cuenta con un modelo completamente satisfactorio. Se ha propuesto un mecanismo detallado para la electro-adsorción de metanol en platino, en el cual se tiene en cuenta la adsorción inicial del metanol en los escalones de los depósitos de platino y la movilidad de las especies adsorbidas en las del metal.

1. El principal intermediario adsorbido en la región de bajos potenciales y para concentraciones altas de metanol, parece ser el CO unido con un solo enlace al platino (Pt-C=O). A bajas concentraciones de metanol, la presencia de Pt_3COH está favorecida, aunque también se han detectado varias formas de CO adsorbido y parece que las diferencias energéticas entre las diferentes formas de la unión del CO con el platino son muy pequeñas.
2. A potenciales por encima de aprox. 0.5 V vs. el electrodo de referencia de hidrógeno (ERH) hay una pérdida constante del CO adsorbido (CO_{ads}) en la superficie del platino y hay producción de CO_2 . Por encima de 0.7 V la superficie queda prácticamente libre de CO_{ads} .
3. La adsorción estable del CO en platino parece ocurrir con la formación de islas del adsorbato y la actividad catalítica parece estar restringida a la parte exterior de esas islas.
4. El CO_{ads} tiene una alta movilidad, la cual está facilitada probablemente por la multiplicidad de enlaces con los que el CO se puede adsorber y en las pequeñas diferencias energéticas que tienen estas especies.

5. La morfología parece tener un papel muy importante en el electro-actividad del platino, mostrándose el platino rugoso con mucha mayor actividad que el platino liso. Este crecimiento de la actividad del platino rugoso se ha asociado (en soluciones de ácido sulfúrico) con una disminución del HSO_4^- fuertemente adsorbido.
6. La adsorción inicial de metanol en platino se inhibe por la adsorción de algunos aniones: los iones bromuro y yoduro frenan completamente el proceso; el cloruro y los fosfatos inhiben fuertemente la oxidación y el sulfato sólo es un inhibidor a altas concentraciones.
7. Los estudios de la adsorción y oxidación de metanol en superficies de platino con alguna orientación cristalina específica muestran una considerable sensibilidad a los índices de Miller de esas superficies. La adsorción de metanol para formar CO adsorbido con un solo enlace es mayor en superficies Pt(100). Algunos estudios han mostrado que en esta superficie la adsorción de metanol tiene lugar inicialmente con enlaces múltiples y con el tiempo estas especies se convierten a Pt-CO o posiblemente Pt-CHO.
8. Las condiciones del pre-tratamiento de electrodos de platino soportados en carbón por calentamiento en atmósfera de hidrógeno incrementa la actividad catalítica a la oxidación de metanol, mientras que con el tratamiento con aire a la misma temperatura el incremento en la actividad catalítica es mucho menor. El tratamiento con hidrógeno a 220°C produce cinco veces más área que con aire a la misma temperatura. Es decir, que el incremento no es de actividad catalítica sino de área. En este tema no se ha llegado a consensos claros⁽²⁵⁾.

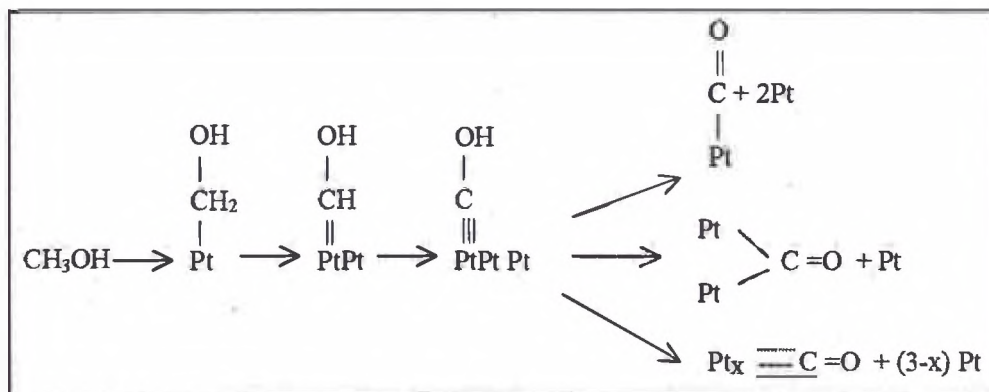


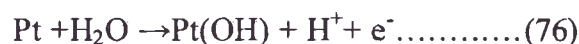
Figura N°48: Esquema de la etapa de adsorción disociativa del metanol en platino.

Como se puede observar, todavía existen áreas de incertidumbre sobre los detalles del proceso de adsorción de metanol en platino. Estas discrepancias surgen entre otras razones por las diferencias en la caracterización de electrodos y debido a la existencia de múltiples caminos posibles con energías de activación similares. Sin embargo, prácticamente hay un consenso en que la etapa de electro adsorción se puede resumir como:

- a). Adsorción inicial del metanol en sitios energéticamente favorecidos

- b). Movilidad de las especies adsorbidas hacia las terrazas para formar islas
- c). Pérdida secuencial de protones del metanol para formar una serie de intermediarios fuertemente adsorbidos (CO_{ads}) con enlaces múltiples.

En cuanto a la segunda etapa global de la oxidación de metanol en platino, los análisis cinéticos sugieren que pueden existir dos tipos de mecanismos: el primero involucra el ataque del agua presente en la doble capa sobre las moléculas de CO en la parte externa de las islas de CO químicamente adsorbido. El segundo mecanismo propuesto (llamado bi-funcional), involucra la migración superficial del CO_{ads} desde el borde de las islas formadas hasta sitios activos que contienen oxígeno.



Pero también se han detectado



y por lo tanto según este mecanismo, la reacción de oxidación se puede representar por:

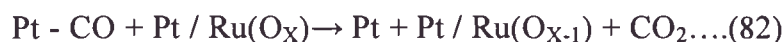
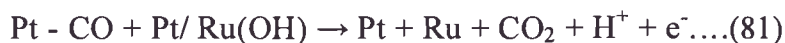


En la cual $\text{Pt}(\text{OX})$ representa cualquiera de las especies que contienen oxígeno y mencionadas anteriormente. La formación de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre el platino reduce drásticamente el área disponible para continuar con la reacción, produciendo el envenenamiento del catalizador, con lo que este solo metal no es aceptable para aplicaciones comerciales y debido a esto se ha realizado una búsqueda intensiva de maneras de incrementar la reacción de oxidación.

b.- Oxidación de metanol en otros metales

Las mezclas Pt- Ru conforman un catalizador mucho mejor que el platino puro para la oxidación de metanol y se ha postulado que su acción catalítica procede principalmente debido al mecanismo bi-funcional: adsorción de metanol en la superficie del platino y el suministro de especies oxigenadas reactivas en la superficie del rutenio. Los sitios de

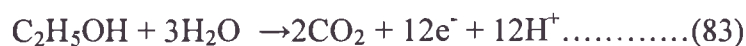
rutenio adsorben especies que contienen oxígeno a potenciales de aproximadamente 0.2-0.3V menores que los potenciales a los cuales se presentan esas especies en el platino. Las formas específicas de las especies oxigenadas son también objeto de estudio actual. Se han propuesto, entre otras (Gaisteiger y otros, 1993)⁽²⁵⁾:



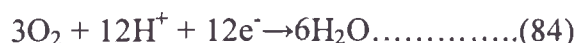
1. El mecanismo bi-funcional se ha propuesto que en presencia del rutenio se presenta una transferencia electrónica del rutenio al platino produciendo especies CO menos fuertemente adsorbidas y por lo tanto más disponibles para el ataque del agua.
2. Se cree que la presencia de Ru aumenta significativamente la cantidad de especies Pt-O presentes mientras que en el Ru está presente un hidróxido.
3. Para los electrodos de Pt-Ru soportados en carbón y sometidos a calentamiento en hidrógeno, se producen superficies ricas en platino, mientras que el calentamiento en aire produce superficies ricas en rutenio.
4. El rutenio mismo se ha encontrado que es inactivo a la oxidación de metanol, y por lo tanto se debe buscar optimizar la cantidad de rutenio presente en la superficie.

I.3.- Electro – oxidación de etanol

Una celda de combustible ácida de etanol directo (Figura 44) consiste esencialmente del ánodo en el cual el etanol es electro – oxidado mediante la reacción:



En el cátodo, en el cual el oxígeno (generalmente proveniente del aire) es reducido para formar agua:



Y el electrolito puede ser una solución ácida o una membrana polimérica de intercambio protónico.

Los estudios de la oxidación de etanol en metales nobles son mucho más escasos que los correspondientes a la oxidación de metanol y se han concentrado en la utilización de platino y mezclas platino-rutenio (debido probablemente a los resultados obtenidos con metanol). Basados en esos trabajos, se puede establecer que la reacción de oxidación de etanol sobre platino en soluciones ácidas conduce a la formación de CO₂, acetaldehído y

ácido acético mediante un probable mecanismo de reacciones en paralelo (Figura 48):

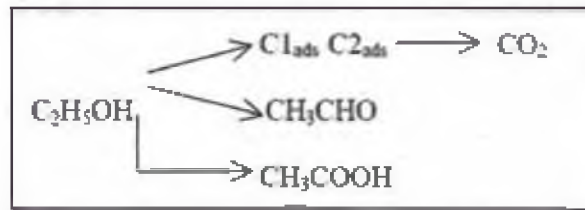


Figura 49: Esquema de la etapa de la electro-oxidación de etanol en platino

Algunas de las observaciones más relevantes para esta oxidación se pueden resumir aquí:

1. La formación de CO_2 se produce mediante intermediarios fuertemente adsorbidos C1_{ads} y C2_{ads} (que representan fragmentos con uno o dos carbonos respectivamente pero que no se han identificado plenamente). La superficie del electrodo se envenena con los residuos fuertemente adsorbidos y se requieren potenciales altos para que abandonen la superficie por oxidación a CO_2 . La formación de CO_2 se favorece a concentraciones altas de etanol mientras que a bajas concentraciones se favorecen la producción del aldehído y del ácido.
2. Hay controversia en establecer si el ácido acético se forma en un solo paso o si se forma a través de la formación inicial del aldehído.
3. No hay acuerdo en cuanto a la naturaleza de las especies C1 y C2 adsorbidas. De acuerdo con algunas investigaciones, el enlace carbono-carbono se conserva de tal manera que se produce una mayor cantidad de especies C2_{ads} (se han postulado como especies $\text{C2}_{\text{ads}} = \text{COHCH}_3$, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$, y al -CO-CH_3) mientras que otras postulan que los intermediarios son mayoritariamente del tipo C1_{ads} (-CO y =C-OH)

Para alcanzar eficiencias energéticas altas en la operación de una celda de combustible, se requiere que el etanol se oxide, generando dióxido de carbono y liberando la máxima cantidad de electrones por mol de etanol. La oxidación completa del etanol a CO_2 , como se puede ver en la requiere un átomo de oxígeno extra, el cual puede provenir de la molécula de agua directamente, o de residuos producto de la adsorción disociativa del agua. Es por esto, que para promover la oxidación completa de este combustible, se requieren materiales electrocatalíticos, que no sólo activen la quimisorción del alcohol, sino la del agua. El mecanismo de reacción para alcoholes como el etanol, de alto peso molecular y con enlaces carbono-carbono comprende múltiples etapas, involucrando la formación de diversos intermediarios adsorbidos, productos y subproductos. Cuando ocurre un envenenamiento del electrodo en la superficie a través de la formación de las especies fuertemente adsorbidas como es el monóxido de carbono (CO), resultado de la quimisorción

disociativa del etanol. A través de técnicas espectro-químicas, se han identificado como productos principales de reacción al acetaldehído (CH_3CHO), el ácido acético (CH_3COOH) y el dióxido de carbono (CO_2)⁽²⁵⁾, a partir de ello se han presentado en la literatura, diferentes mecanismos de reacción, involucrando reacciones de oxidación en paralelo y consecutivas, como se muestra en la figura 50.

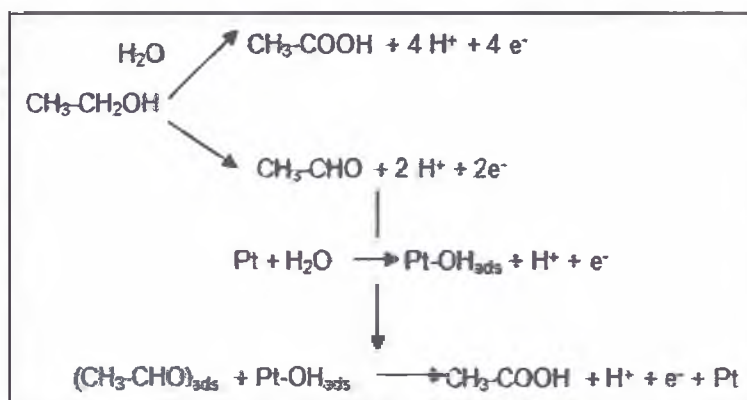


Figura 50: Esquema de la reacción de electro-oxidación de etanol en platino.

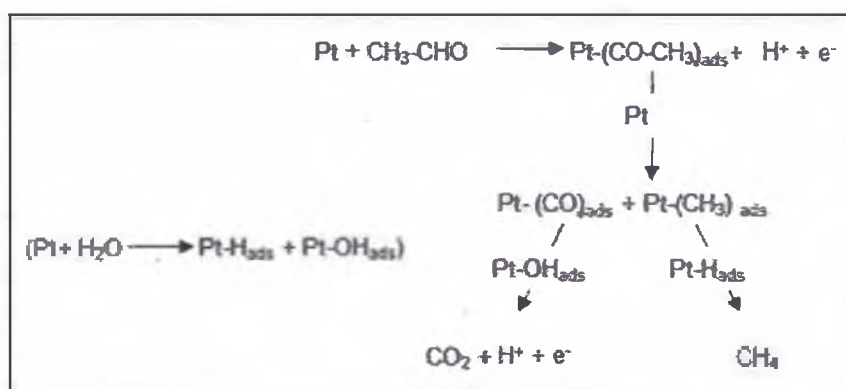


Figura 51: Esquema de la reacción para la obtención del CO_2 Iwasita y otros propusieron la ruta de reacción ilustrada en la Figura 41.

En este estudio se concluyó que las rutas (I), (III), (IV) y (V) que tienen como productos CO_2 y CH_3COOH involucran un segundo átomo de oxígeno, el cual deberá provenir de especies como Pt-OH, mientras que la ruta (II) no requiere la presencia de especies oxigenadas. Por lo tanto, a altas concentraciones de etanol el cubrimiento del electrodo por especies orgánicas será alto, esto limitará la formación de la especie Pt-OH y disminuirá la formación de CO_2 y de CH_3COOH .

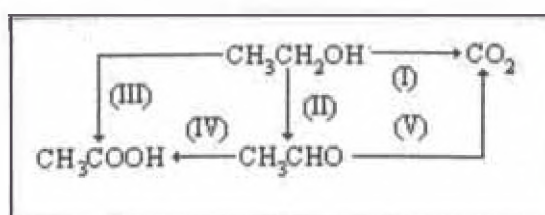


Figura 52: Esquema de reacción propuesto por Iwasita y colaboradores⁽²⁷⁾

II.- Estudio comparativo de los catalizadores de Pt soportado en diferentes materiales de carbono conductoras para la oxidación de metanol y etanol⁽²⁸⁾

Diferentes materiales de carbono con alta conductividad eléctrica han sido estudiados como apoyo electrocatalizador para celdas de combustible de alcohol directo (DAFCs). El objetivo del trabajo fue establecer la influencia del soporte sobre las propiedades del catalizador y para mejorar su eficiencia en la celda de combustible. Nanofibras de carbono (CNFs), nanocoils de carbono (CNC) y ordenados carbonos mesoporosos (gCMK-3) se han utilizado para la síntesis de catalizadores de platino por el método de polirol (mezclar diferentes compuestos polioles en un sustrato). Catalizadores a base de platino se utilizan en el lado del ánodo de combustible DAFC. Se componen de partículas de Pt finamente divididos que están soportado sobre un material conductor, generalmente un negro de carbono (Vulcan XC-72). Los resultados han sido comparados con los obtenidos para un catalizador de platino soportado sobre Vulcan XC-72R, preparado por el mismo método, y para el catalizador de Pt / C catalizador comercial de ETEK. Se muestra a continuación las morfologías obtenidas:

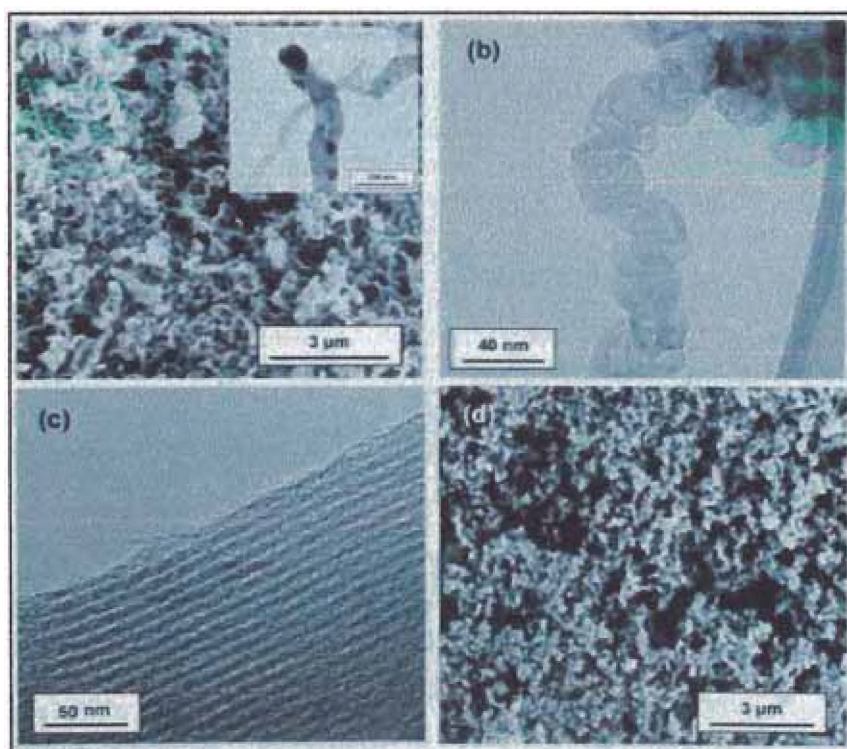


Figura N°53: Morfología de los materiales de carbono. (a) Imagen de SEM de CNFs (la imagen de la inserción se corresponde con una imagen de TEM de CNFs); (b) Imagen TEM de CNC; (c) Imagen TEM de gCMK-3; y (d) la imagen SEM del Vulcano.

Los materiales de carbono se han utilizado como electrocatalizadores durante muchos años debido a su buena conductividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, buenas

propiedades de superficie y alta superficie específica. Se ha investigado que la actividad, la estabilidad y la utilización del catalizador se mejoran mediante el uso de un material de carbono como soporte. Además, se ha demostrado que el soporte de carbono tiene una fuerte influencia sobre las propiedades de catalizadores de metales nobles soportados, por ejemplo, tamaño de partícula, morfología, distribución de tamaño, la estabilidad y la dispersión⁽²⁹⁾. Para poner a prueba la idoneidad de los catalizadores para su aplicación en celdas de combustible de alcohol directo, su respuesta en soluciones de CH₃OH 2M y CH₃CH₂OH 2M, en el electrolito de base (0,5M H₂SO₄). La figura 54 muestra los voltamogramas obtenidos en soluciones de metanol y etanol. Para todos los catalizadores, las densidades de corriente alcanzado para la oxidación de metanol son más grandes que los de la oxidación del etanol.

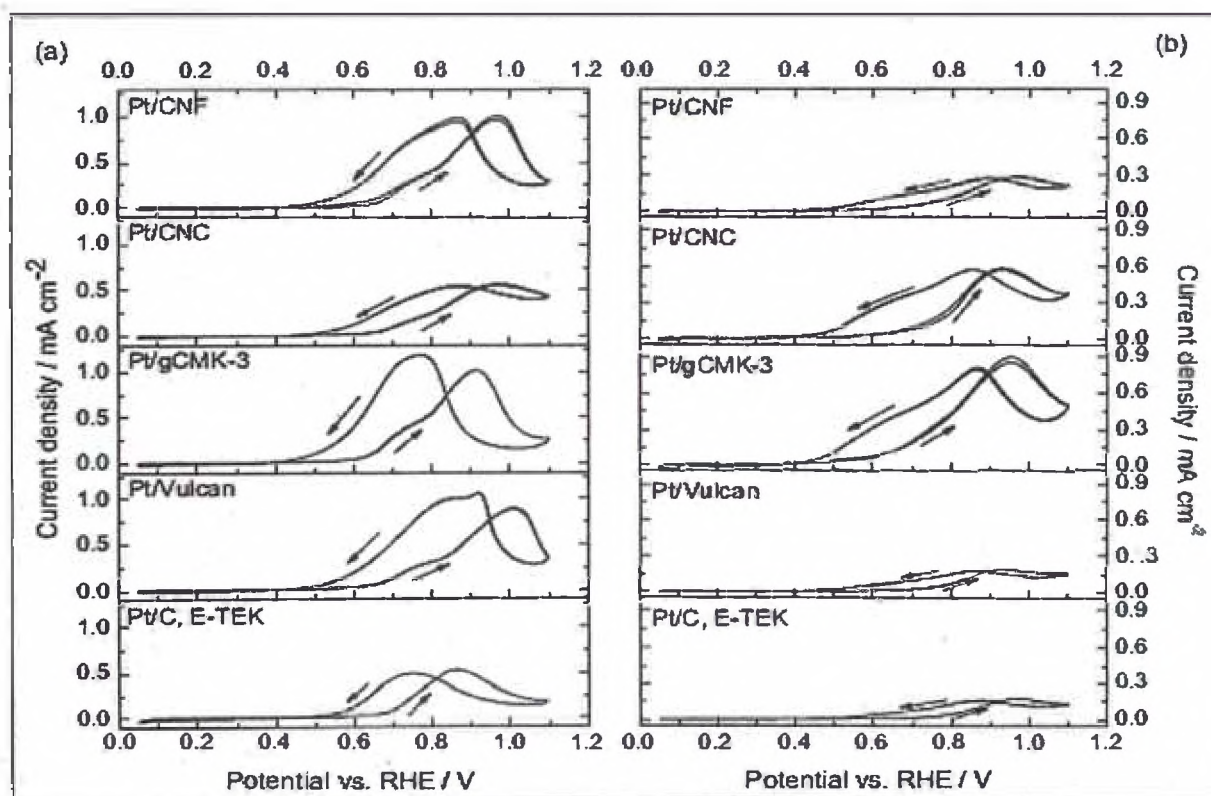


Figura N°54: CV para el metanol (a) y etanol (b) la oxidación en el electrocatalizadores de Pt soportado sobre diferentes materiales de carbono y el catalizador de Pt / C catalizador comercial de E-TEK. Electrolito: CH₃OH 2M o 2M CH₃CH₂OH + 0,5M H₂SO₄. T = 25°C.

Como puede verse en la figura. 54, no hay efecto del tamaño de partícula puede ser visto por el metanol y el etanol oxidaciones ya que los materiales de carbono utilizados como soporte son muy diferentes por lo que los otros factores influyentes no pueden ser eliminados. El catalizador soportado sobre carbono gCMK-3 resultó ser la más eficaz, tanto en la oxidación de metanol y etanol, que se puede atribuir a su estructura ordenada y alta conductividad eléctrica.

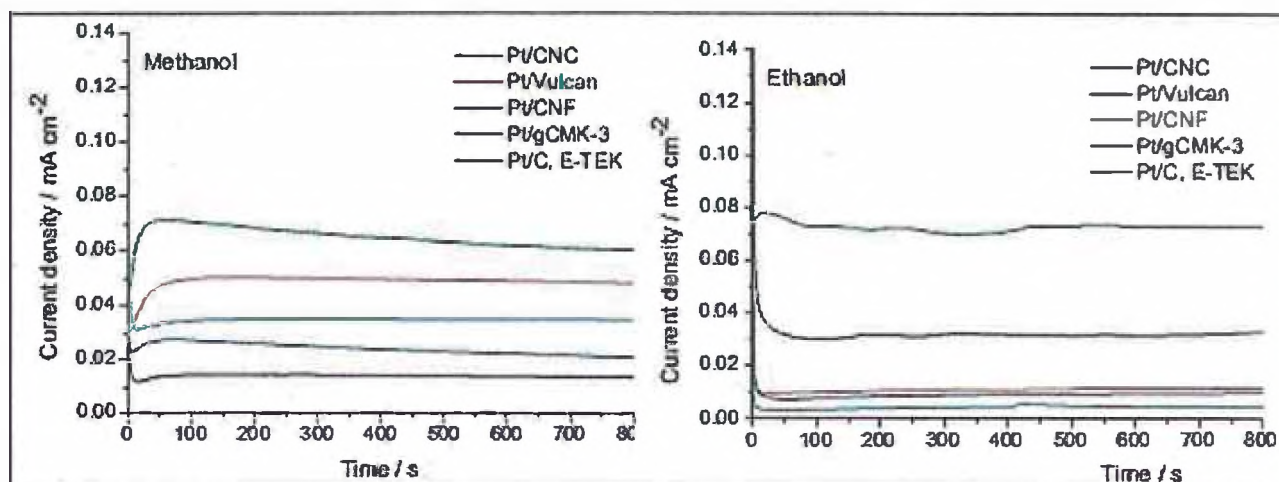


Figura N°55: Curvas de tiempo actual para la oxidación de metanol en CH_3OH 2M + 0,5M de H_2SO_4 (parte izquierda) y la oxidación de etanol en 2M $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 0,5 M de H_2SO_4 (parte inferior) en el electrocatalizadores de Pt soportado sobre diferentes materiales de carbono y el catalizador de Pt/C catalizador comercial de E-TEK en 0.6 V vs CHE y $T^\circ\text{amb}$

A pesar de que era difícil de estudiar el efecto de un aislado parámetro, en general, se observó que el tamaño de los cristales de platino disminuyó con la cristalinidad o el grado de estructural, que se asocia a una fuerte interacción metal-soporte, y el grado de aglomeración de las nanopartículas de Pt aumentó con el número de grupos de oxígeno de la superficie del soporte, lo que indica que la presencia de grupos oxigenados tiene un efecto negativo cuando se utiliza el método de poliol para la síntesis del catalizador. En cuanto a las propiedades electroquímicas, los catalizadores soportados en los nuevos materiales de carbono eran más activos hacia el metanol y la oxidación de etanol, tanto en términos de densidad de corriente y el potencial de inicio, que el catalizador comercial de E-TEK. En el caso del metanol, que podría atribuirse al cambio negativo de la oxidación de CO pico, debido a la oxidación de CO parece ser la etapa limitante de este proceso. Sin embargo, en el caso del etanol, el mejor comportamiento no puede atribuirse al cambio en el proceso de oxidación de CO, Por lo tanto, este progreso podría atribuirse a tanto el aumento de la utilización de nanopartículas de Pt en el nuevo carbono materiales debido a su estructura mesoporosa que los hace más accesibles o para el efecto del soporte sobre la estructura electrónica Pt que reduce o previene el envenenamiento catalítica de Pt por intermediarios.

III.- Rendimiento de celdas de combustible de alcohol alimentado con mezclas de soluciones de metanol/etanol ⁽³¹⁾:

En la combinación de las ventajas del metanol y etanol en las celdas de combustible de alcohol alimentados con soluciones de alcohol mixtas (1M metanol y etanol 1M en

diferentes relaciones de volumen) se ensayaron para determinar el rendimiento. El empleo de un catalizador PtRu-PtSn/C como ánodo, se encontró que el rendimiento de celdas disminuye rápidamente, incluso en el 2,5% en volumen de mezcla de etanol. El aumento adicional de etanol superó el 10%, de disminución del rendimiento de la celda, que gradualmente disminuyó y finalmente se acercó a la de las celdas de combustible directas de etanol. Las causas de la disminución en el rendimiento de la celda fueron la lento electro-oxidación de etanol y la adsorción fuera de lugar de etanol en PtRu/C. Los resultados del rendimiento de celdas obtenidas en términos de potencial - densidad de corriente y potencia las curvas de densidad de corriente para PtRu-PtSn/C a diferentes proporciones de combustible de metanol/etanol mezclado se muestran en la figura 56 a y b, respectivamente. El mayor rendimiento se obtuvo cuando una solución de metanol era el combustible, y el rendimiento disminuyó con el aumento de la proporción de etanol en el combustible.

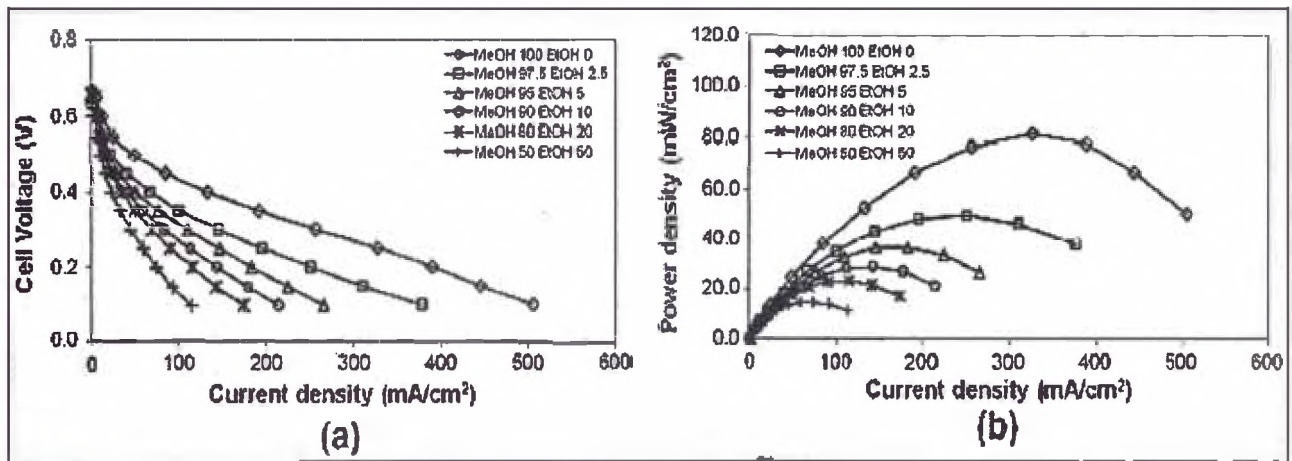


Figura 56: Efecto de la relación de mezcla de combustible en el rendimiento del electrodo PtRu/C-PtSn/C de DAFC: (a) curva de polarización y (b) la curva de potencia.

Mediante la comparación de la celda PtRu-PtSn/C, con la celda PtRu/C operado con soluciones de alcohol mixtas, la celda usando PtRu/C como catalizador del ánodo proporciona mayor densidad de potencia, ya que más superficie PtRu/C estaba disponible para la reacción de oxidación de metanol y menos resistencia óhmica PtRu/C a la de PtRu-PtSn/C. Con el fin de alcanzar la optimización de rendimiento DAFC alimentada con alcohol mixto, el electrocatalizador utilizado para el ánodo debe adsorber selectivamente un alcohol, especialmente etanol.

Esto no es un resultado sorprendente, ya que la cinética de electro-química de etanol es mucho más lenta que la de metanol. Sin embargo, la brusca caída de la densidad de potencia que se llevó a cabo con la pequeña adición de etanol (2,5% en vol.) en la mezcla de combustible fue inesperada.

Además, el rendimiento de la celda se redujo gradualmente cuando la cantidad de etanol en el combustible mixto fue mayor que 10% y, finalmente, se acercó a la de una célula de combustible directa de etanol (15 mW/cm²). En la mayoría de los datos publicados la densidad de potencia máxima de una DMFC fue en el rango de 80-150mW/cm², mientras que la densidad de potencia máxima de una DEFC fue menor, con un valor entre 15 y 50mW/cm². Los resultados obtenidos indican que la lenta cinética de reacción de oxidación de etanol restringido el acceso de metanol a los sitios activos.

Dado que los comportamientos de los electrodos PtRu/C y PtSn/C en etanol, la electro-oxidación muestra, la rápida caída de la densidad de potencia de PtRu-PtSn/C en una alimentación de alcohol mixto (2,5% de etanol) podría ser el resultado de la tasa lenta de la cinética de la oxidación del etanol en PtRu / C, en lugar de la intoxicación por CO. Se podría explicar que, en este sistema, ambas moléculas de etanol y metanol podrían adsorber en ya sea PtRu o sitios PtSn. Si adsorben moléculas de metanol en PtSn, los intermedios de CO y CO-como se forman durante la electroquímica reacción de metanol podría envenenar el catalizador PtSn.

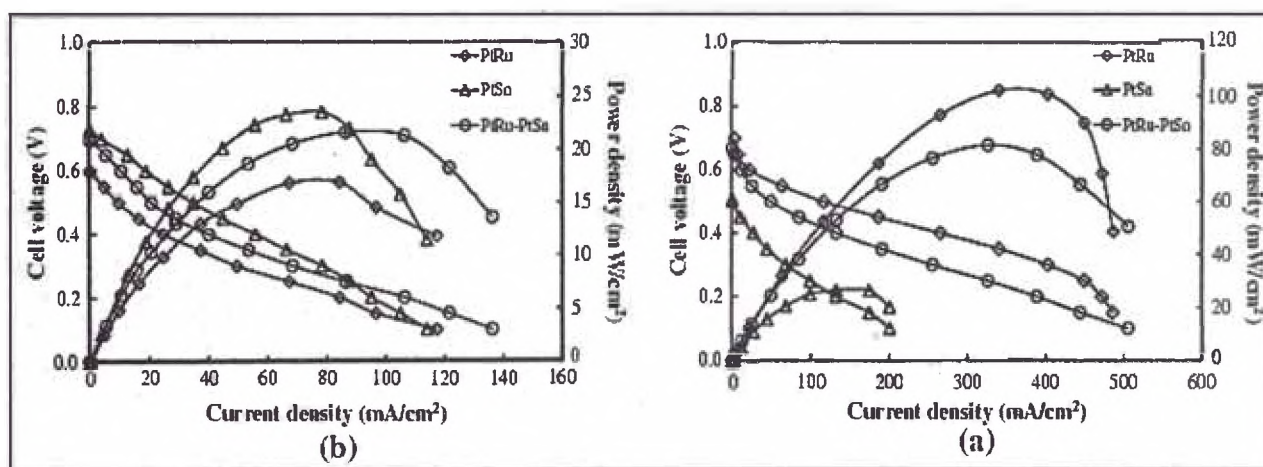


Figura 57: Efecto del ánodo catalizador PtRu, PtSn y PtRu-PtSn en DAFC rendimiento alimentados con: (a) 1 M metanol y (b) etanol 1 M.

Aunque el alcohol mixto podría ser oxidado en muchos diferentes valores de potencial, la densidad de corriente producida a partir de estas reacciones se redujo debido a la lenta electro-oxidación de etanol. Mediante la comparación de los resultados de la alimentación de la solución de alcohol mezclado con los de soluciones de metanol y etanol en tres electrodos diferentes, PtRu/C, PtSn/C y se mezcló PtRu-PtSn/C, se puede explicar que la caída del rendimiento de la celda en el combustible mixto podría ser causada por la adsorción competitiva de etanol en PtRu/C debido al efecto de impedimento estérico (etanol

es más grande que la de metanol), y el etanol podría competir con metanol para la adsorción sobre Pt sitios activos. De los comportamientos de las celdas PtRu/C funcionan con combustibles mixtos alcohol PtRu-PtSn/C y, PtRu /C mostró un mayor rendimiento que PtRu-PtSn/C ya que la resistencia óhmica del PtRu/C fue inferior PtRu-PtSn/C. De este modo PtRu/C fue el catalizador más adecuado para el alcohol mixto combustibles⁽³¹⁾.

Tabla N°8: Resistencia a la reacción del ánodo, la resistencia de transferencia de carga y la resistencia interna de PtRu/C ánodo con varios combustibles mixtos.

MeOH:EtOH (xV/V)	Resistencia de los circuitos componente [Ω]			
	resistencia a la reacción del ánodo	resistencia de electro-oxidación de CO	resistencia a la transferencia de carga	resistencia interna
97.5:2.5	11.903	29.490	19.960	0.128
95:5	16.508	52.450	24.090	0.130
90:10	21.473	75.550	30.000	0.133
80:20	19.987	56.070	31.060	0.134
50:50	20.948	38.880	45.420	0.138

IV.- Electrodeposición de nanopartículas de Pt y Pt-Sn sobre Ti como ánodos para celdas de combustible de metanol directo.

Se estudió la electro-oxidación de metanol soportado en titanio con catalizadores nanocrystalinos de Pt y Pt_x-Sn_y preparados por técnicas de electrodeposición. Sus actividades electro-catalíticas fueron estudiados en 0,5 mol/L de H₂SO₄ y se compararon con las de un catalizador de Pt liso, Pt/Pt y electrodos Pt-Sn/Pt. El platino se depositó en Ti mediante técnicas galvanostáticas y potenciostático. Difractómetro de rayos X (DRX) y técnicas de rayos X de energía dispersiva (EDX) se aplicaron con el fin de investigar la composición química y la estructura de la fase de los electrodos modificados. Microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para caracterizar la morfología de la superficie y para correlacionar los resultados obtenidos a partir de los dos métodos de deposición electroquímica.

En general, la estructura y propiedades de Pt/Ti y Pt-Sn/Ti dependen principalmente del método de preparación. Resultados de los análisis EDX de Pt y Pt-Sn depositados sobre la superficie de Ti en cada caso se muestran en la figura 58. Se observa que la posición del pico de Pt es 1,967 a 2,267keV, y la posición de Sn máximo es 3,507 a 3,807keV, mientras Ti máximo es 4,367 a 4,668keV.

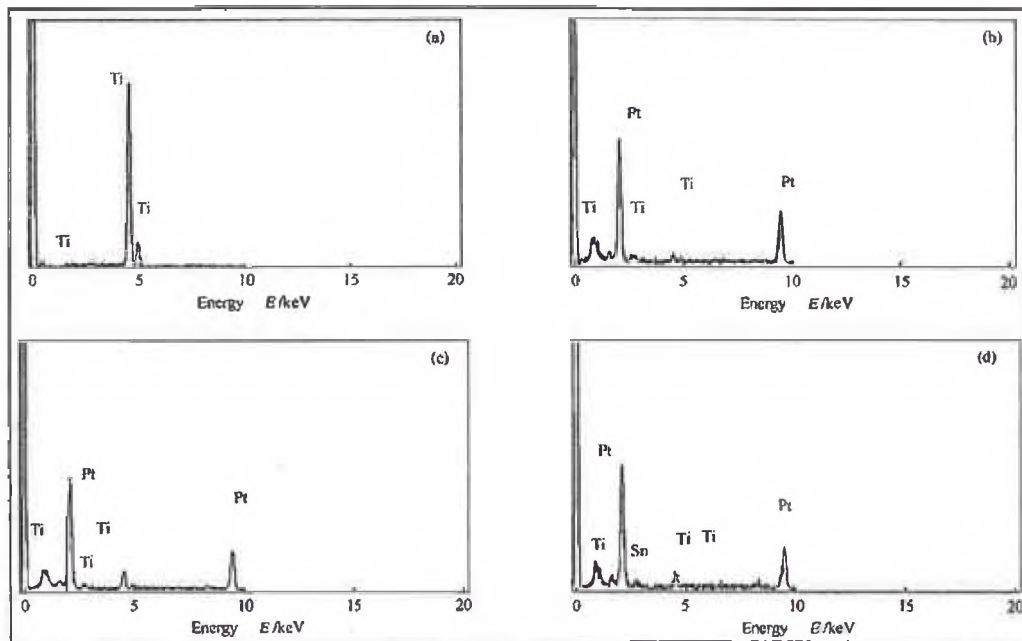


Figura 58: Análisis por EDX de (a) Ti, (b) de Pt / Ti (galvanostático deposición), (c) de Pt / Ti (potenciostático deposición) y (d) Pt-Sn/Ti

Patrones de SEM de las superficies de Ti, Pt/Ti y Pt-Sn/Ti se muestra en la figura 59. Se puede observar que la composición media proporción de Pt:Ti para el electrodo de Pt/Ti que fue preparado por el método galvanostático durante 15 min (fig. 59 (b)) es de aproximadamente 86:14, y el tamaño medio de las partículas es de aproximadamente 5,3nm, también este método dio una carga de Pt de aproximadamente $3,65\text{mg}/\text{cm}^2$ en la superficie de Ti.

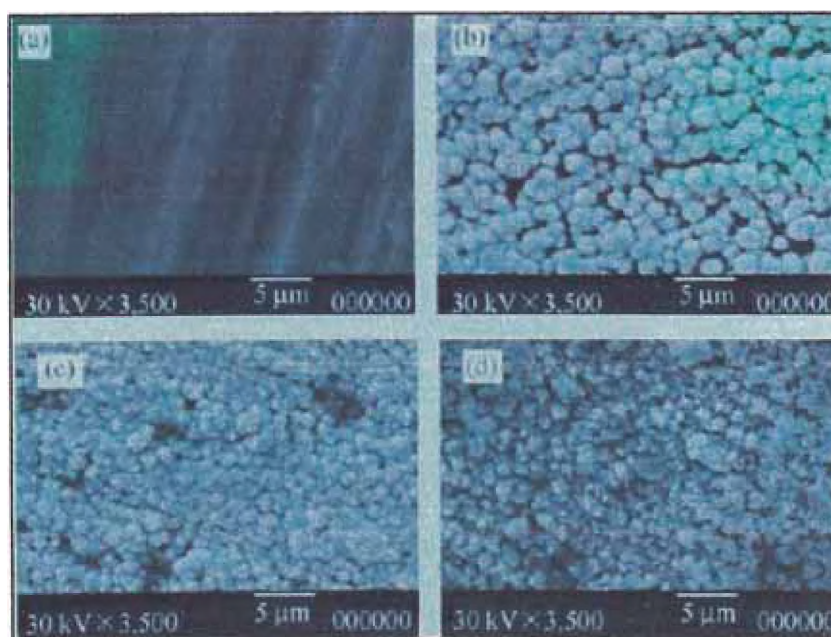


Figura 59: Efecto Patrones de SEM de la (a) Ti, (b) de Pt / Ti (galvanostático deposición), (c) de Pt / Ti (potenciostático deposición) y (d) Pt-Sn/Ti

Se calcula el área de la superficie verdadera de este electrodo y se encontró que era $296\text{cm}^2/\text{mg}$ de Pt. Mientras que, el catalizador de electrodo de Pt/Ti, que fue preparado por la técnica de potenciostático para 15min (fig. 59 (c)) muestra el tamaño medio de partículas de 5,8nm, y las partículas son casi uniformemente repartidos en condensada capas que se forman en la superficie de Ti, y la composición por ciento de Pt sobre la superficie de Ti es de aproximadamente 93.4%, y el área de superficie verdadera de este electrodo es $262\text{cm}^2/\text{mg}$ de Pt. La carga de Pt de este electrodo es de aproximadamente 5mg/cm.

Los resultados muestran que electrodos de Pt/Ti modificados, preparados por los dos métodos tienen un rendimiento comparable y actividad catalítica mejorada hacia la electro-oxidación del metanol en comparación con electrodos de Pt/Pt y Pt liso. La introducción de una pequeña cantidad de Sn depositado con Pt mejora la actividad catalítica y la estabilidad de electrodo preparado con el tiempo como se indica a partir de la voltametría cíclica y los experimentos cronoamperométricos. Se reporta los efectos de las variaciones en la composición de catalizadores binarios del tipo $\text{Pt}_x\text{-Sn}_y/\text{Ti}$ hacia la reacción de oxidación de metanol. Por consiguiente, la relación molar de catalizador $\text{Pt}_x\text{-Sn}_y/\text{Ti}$ (x:y (08:01)), es muy prometedor para la oxidación de metanol.

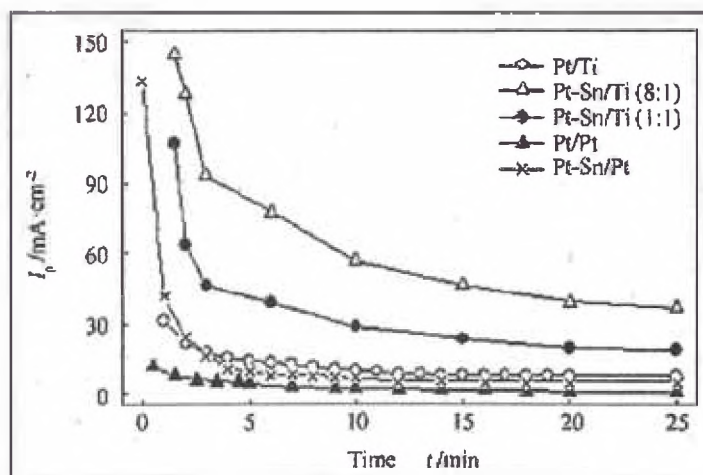


Figura 60: Datos cronoamperométricos del Pt/Pt, Pt/Ti, Pt-Sn/Pt y Pt-Sn/Ti

La electro-oxidación de metanol se produce en un catalizador de Pt liso y un electrodo de Pt/Pt con relativamente pequeña oxidación densidad de corriente y una pobre estabilidad. Modificación de Ti con Pt y/o PtSn (es decir, Pt/Ti y electrodos Pt-Sn/Ti) tiene muchas ventajas en comparación con electrodos de Pt/Pt y Pt-Sn/Pt. El efecto de la combinación de Pt, Sn y Ti mejora la actividad catalítica y la estabilidad del electrodo preparado a través de la oxidación completa del producto intermedio de la oxidación de metanol.

CONCLUSIONES

1.- El estudio de los fundamentos de la celda de combustible (fuel cell), mostró el crecimiento que han tenido a lo largo de su historia, es claro entender que no se trata de una tecnología de reciente descubrimiento, su investigación y desarrollo tienen un avance importante y actualmente es posible ver diversos usos que van desde las aplicaciones portátiles hasta aplicaciones industriales, donde la celda ha demostrado tener una ventaja significativa sobre otras tecnologías convencionales de generación de energía. Algunas barreras que impiden un pleno desarrollo son:

- a. Uso de materiales caros (electrocatalizadores, tipos de electrolitos),
- b. Es una tecnología que empieza a crecer (no ha penetrado completamente al mercado),
- c. Es necesario investigar sobre diversas formas de procesamiento y almacenamiento de hidrógeno (que en la actualidad resulta muy caro).

2.- La diversidad en los tipos de celda, permiten considerar su uso en diversas aplicaciones, y siempre tomando en cuenta los requerimientos y las características de la aplicación (tipo de cargas a alimentar, niveles de voltaje, niveles de corriente, eficiencia), es importante recalcar que las características de cada celda de combustible presentan ventajas y desventajas en cuanto al tipo de electrolito usado, la forma de conexión de sus electrodos, el tipo de electrocatalizadores empleados, la temperatura a la cual operan y su eficiencia.

De los tipos de celdas se pueden agrupar en dos grupos, las celdas de baja temperatura y las de alta temperatura, las características principales de las primeras son que emplean electrolitos sólidos y acuosos, y donde el manejo de la temperatura de ebullición del agua representa un aspecto a tomar en cuenta. En tanto, las celdas de alta temperatura son celdas cuya flexibilidad en el uso de diversos tipos de combustible (incluyendo los hidrocarburos) es factible.

Se muestra un resumen de las principales características de cada uno de los tipos de celda de combustible estudiadas, el cual nos brinda información sobre su sistema de operación:

Tipo de celda y tipo de electrolito usado	Abreviatura	Electrolito empleado	Valor de temperatura de operación	Eficiencia de Operación
Celda de combustible de electrolito polimérico	PEMFC	Membrana de intercambio protónico	50°C – 80°C	40% - 70%
Celda de combustible de metanol directo	DMFC	Membrana de intercambio protónico	50°C – 80°C	40% - 55%
Celda de combustible de tipo alcalina	AFC	Hidróxido de potasio	250°C	40% - 60%
Celda de combustible de ácido fosfórico	PAFC	Ácido fosfórico	2200°C	37% - 42%
Celda de combustible de carbonato fundido	MCFC	Carbonato fundido	650°C	50% – 70%
Celda de combustible de óxido sólido	SOFC	Cerámico	800°C – 1000°C	50% - 80%

3.- Los mecanismos presentados de electro-oxidación del metanol y etanol, por los diferentes autores, muestran hasta ahora se ha reconocido que el rutenio es el acompañante más eficiente del platino para la oxidación de metanol, pero existen discrepancias en la explicación del efecto del rutenio y en cuanto a la determinación de la composición superficial óptima del rutenio. Esto indica que se debe buscar una forma más apropiada para caracterizar las mezclas Pt-Ru soportadas.

En general, la búsqueda de catalizadores apropiados para la oxidación de metanol y etanol para celdas de combustible se ha llevado a cabo de una manera que podríamos llamar de tanteo y error y en el futuro se requerirá preferiblemente hacer algún trabajo teórico para determinar si un catalizador tiene posibilidades de ser un buen oxidante y así reducir los tiempos y los costos de experimentación.

RECOMENDACIONES

El presente trabajo presenta un estudio bibliográfico de las tecnologías de las celdas de combustible, describiendo el funcionamiento, operaciones, composición, factores involucrados, ventajas y desventajas, entre otros, el cual servirá como una base bibliográfica para interesados que la líneas de investigación de los sistemas de Celda de combustible, como sabemos las Celda de combustible son una alternativa de generación de energía eléctrica y desde el punto de vista operativo tienen importantes ventajas sobre otras tecnologías (como las máquinas de combustión interna), ya que se obtienen altas eficiencias al ser integradas en régimen de cogeneración.

Actualmente la tendencia es usar materiales cerámicos en las celdas de alta temperatura debida que presentan una mejor resistencia a temperaturas mayores, y son celdas óptimas para usarse en régimen de cogeneración debido a la gran cantidad de calor generado, el cual puede ser reutilizado para la misma operación de la celda o empleado para alimentar turbinas de gas. La formulación electroquímica y termodinámica es una herramienta muy útil para analizar la dinámica de la celda, en base a estas formulaciones es posible obtener perfiles de comportamiento ante variaciones en los diferentes parámetros (presión, velocidad de reacción, temperatura, nivel de voltaje de salida).

Los efectos en la presión y en la temperatura juegan un rol importante en el desempeño de la celda y por ello es importante analizar estos dos efectos en particular al momento de diseñar un sistema basado en celdas. Es sencillo deducir que de acuerdo a la figura 2.10 un aumento en la presión mejoraría sustancialmente el desempeño de la celda de combustible, pero por otra parte se encarece el costo. En el caso de la temperatura, la operación a valores considerables facilita el uso de hidrocarburos que pueden ser reformados dentro de la misma celda, sin necesidad de implementar dispositivos reformadores.

BIBLIOGRAFÍA

1. **Laboratory, US. Dep. National Energy Technology.** *Fuel Cell Handbook (Fifth Edition)*. Virginia, EE.UU. : EG&G Services PEARSONS, Inc., Octubre, 2000.
2. **Grimes, Patrick K.G.** *Historical Pathways for fuel cells*. Congreso, Battery 2000 : I.E.E.E., Diciembre, 2000.
3. **Brandon Nigerl, Hart Davida.** *An Introduction to fuel cell technology and economics*. Virginia : Colegio Imperial de Ciencia, Tecnología y Medicina, Julio, 2000. Centro de políticas energéticas y tecnológicas..
4. **Technology, Engines and Related.** *Hydrogen Fuel Cell*. s.l. : College of the Desert, 2001.
5. **Adamson, Dr. Kerry-Ann.** *Large Stationary Survey*. E.E.U.U : s.n., Agosto, 2009.
6. **<http://www.hibridosyelectricos.com/articulo/actualidad/pilas-de-combustible/>**.
7. **BAEZ Báez, Víctor y GONZALEZ, William.** *Estado del arte las celdas de Combustible: Energía para el Futuro*. C.V. Venezuela : Departamento de Tecnología de Materiales y centro de información técnica, Julio, 2002. 02.
8. **La energía del Hidrógeno y las Pilas de Combustible: Una visión para nuestro futuro. Europea, Comisión.** Luxemburgo, Comunidades Europeas : s.n., 2000.
9. **Estudio comparativo de las diferentes tecnologías. Flores, J. Alvarado.** 52, Michiocan, Mexico. : Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio, Junio, 2013.
10. **Systems, <http://www.enovasystems.com/investor/pressContent/12112003.asp> Sitio de internet Enova.**
11. **Inc., <http://www.fce.com/#> sitio de Internet de Fuel cell Energy.**
12. **Astris., <http://www.astris.ca/news/index.php>**
13. **<http://www.dynetek.com/>**.
14. **Jr., Logan Samuel.** *Fuel Cell Technology: Applications, benefits y perspectives*. DOE DER Road Show : Clemsom University, Abril, 2003.
15. **<http://www.fuelcell.no/way>.**
16. **<http://eros.pquim.unam.mx/~rodolfo/oax98b.dir/gibbs>.**
17. **<http://eros.pquim.unam.mx/~rodolfo/oax98b.dir/helmholtz>.**
18. **Loero Arismendi, Rodolfo.** *TERMOQUÍMICA*. Mexico : Instituto Universitario de Tecnología Industrial, 2002.
19. **EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation.**

Fuel Cell Handbook (Sixth edition). Virginia, EE.UU. : Box 880 Morgantown, 2006.

20. <http://voltaicpower.com/FuelCell/>.

21. **F. Bidault, D.J.L. Bratt, N.P. Brandon.** *A new Cathode Design for Alkaline Fuel Cell*. London U.K : Imperial College London, 2008.

22. *Preparación y Evaluación de Celdas de Combustible de Oxido sólido, con hidrocarburos.* **M., R.F. Morales.** Mexico, 2008, Vol. 01.

23. **PIÑOL., S.** *Stable single-chamber solid oxide fuel cells based on doped ceria*. s.l. : Fuel Cells Science and Technology, 2006.

24. **DeLuca, Nicholas William.** *Nafion Blend Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell*. Philadelphia : Drexel University, Febrero, 2009.

25. *Descripción y Modelado de una Pila de combustible de membrana de intercambio protónico.* **Aguirre, Antonio Mayandía.** Madrid, España : Universidad Carlos III de Madrid, Octubre, 2010.

26. *Evaluación de Celdas de Combustible PEM con ánodos Pt-M (M=Sn, Ru, Ir) para la oxidación de H₂ y CO.* **Hoyos., Bibian.** Medellín, Colombia : s.n., Marzo, 2008, Vol. Revisión final.

27. *Mecanismo de la Electro-oxidación de Metanol y Etanol.* **Bibiam Hoyos, Dyna.** 137, Medelli, Colombia : Universidad Autónoma de Medellín Colombia., Octubre, 2002, Vol. Vol. 02.

28. *Recent advances in the development direct alcohol fuel cell.* **Claude Lamy, Alexandre Lima, J.M. Léger.** Francia : Laboratory of the Electrocatalisys, 2004.

29. *Comparative study of Pt catalysts supported on different conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation.* **L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, A.B. García, M.J. Lazaro.** Saragoza, Spain. : El Sevier: Acta Electroquímica, Abril, 2013.

30. *Effect of carbon supports on electrocatalytic reactivity of Au-Pd core-shell nanoparticles.* **L. Calvillo, V. Celorrio, R. Moliner, M.J. Lazaro.** 240, Saragoza, Spain. : The Journal of Physical Chemistry, 2012.

31. *Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions.* **N. Wongyao, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong.** 52, Tailandia : Energy Conversion and Management, Marxo, 2011.

32. <http://gemini.udistrital.edu.co/comunidad/grupos/fluoreciencia/quimicaweb/>

33. *Fuel cell Technology.* **Desert, College of.** Florida. : Revisión 0, Diciembre, 2002.

34. **Larminie James, Dicks Andrew.** *Fuel Cell Systems Explained*. s.l. : Editprial Wiley, 2000.