

EFFECTOS DE LA CANTIDAD DE AGUA EN LOS ELECTRODOS POROSOS DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE H₂/O₂

G. Cespedes^{1*}, M. Asteazaran² y A.M. Castro Luna^{1,2}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Facultad Regional La Plata, UTN, La Plata, Argentina.

² Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, La Plata, Argentina

E-mail: germancespedes@gmail.com

Resumen. Los electrodos son una de las principales partes de una celda de combustible de H₂/O₂ y cambios en su constitución o porosidad pueden afectar seriamente el desempeño de la celda en su conjunto. Uno de los principales fenómenos que pueden afectar la porosidad del electrodo es la acumulación de agua en el mismo, provocando transporte de masa no uniforme de los gases reactivos. En este trabajo se analiza el fenómeno de la acumulación de agua mediante un modelo matemático de poro simple, isotérmico y estacionario. Se demuestra, que a densidades de corriente bajas, la variación en la porosidad no tiene influencia en la performance de la celda de combustible, mientras que a densidades de corriente elevadas su efecto es muy significativo.

Palabras clave: Celdas de Combustible, Electrodos Porosos, Inundación de la Membrana.

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

Nomenclatura

| | |
|-------------------------|--|
| A | Área del electrodo (cm^2) |
| C | Concentración (mol/cm^3) |
| F | Constante de faraday (C) |
| i | Densidad de corriente (A/cm^2) |
| i_0 | Densidad de corriente de intercambio (A/cm^2) |
| i_{lim} | Densidad de corriente límite (A/cm^2) |
| σ | Conductividad iónica de la membrana (S/cm^2) |
| δ^{thick} | Espesor de la membrana (cm) |
| M_- | Balance de agua en el ánodo (mol/s) |
| M_+ | Balance de agua en el cátodo (mol/s) |
| M_{max} | Cantidad de agua correspondiente a una completa inundación (mol/s) |
| p | Presión total (atm) |
| p_{H_2} | Presión del hidrógeno (atm) |
| p_{gas} | Presión del Aire (atm) |
| R | Constante del gas ideal ($\text{J}/\text{mol K}$) |
| T | Temperatura (K) |
| V | Voltaje de operación (V) |
| W_{tr_EOD} | Transporte de agua en la membrana ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) |
| W^{hum} | Agua que ingresa a la celda debido a la humidificación de los gases reactivos ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) |
| W_{gen} | Producción de agua en el cátodo ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) |
| W_{sal} | Agua saliendo de la celda ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) |
| x | Fracción molar |
| η_{act} | Sobrepotencial de activación (V) |
| V_{ohm} | Caída óhmica (V) |
| η_{conc} | Sobrepotencial de concentración (V) |
| ρ | Densidad |
| ζ | Coefficiente estequiométrico |
| ξ_0 | Porosidad del electrodo inicial |
| ξ_{hum} | Porosidad correspondiente a condiciones de humidificación |

1. Introducción

La celda de combustible de H_2/O_2 permite la conversión de la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Debido a la alta densidad de energía que posee el hidrógeno, este tipo de celdas de combustible son prometedoras para su aplicación en transporte, como fuentes estacionarias para abastecer de electricidad a un hogar y en dispositivos portátiles. Estas celdas no producen emisión de contaminantes al medio ambiente, ya que sus únicos productos son agua y calor, por lo que son consideradas altamente amigables con el medio ambiente (Hickner MA. 2010). Además pueden

funcionar adecuadamente bajo condiciones de operación intermitente, rápido start-up y mínimos problemas mecánicos y de corrosión.

Las celdas de combustibles (FC) se pueden clasificar según el electrolito que utilizan. Las celdas de combustible tipo PEM (PEMFC) utilizan como electrolito una membrana conductora de protones (PEM), siendo la de uso más frecuente, la membrana de Nafion[®] (tetrafluoretileno sulfonado) desarrollada por Dupont[®]. Esta membrana, mientras se mantenga con el grado de humedad adecuado, permite un excelente transporte de protones a bajas temperaturas, presentando muy buenas propiedades mecánicas. De cada lado de la PEM se disponen los electrodos porosos que permiten la distribución de los gases reactivos hacia los sitios de reacción en los electrodos, permitiendo de esta manera la generación de energía eléctrica.

El desarrollo de modelos teóricos de la PEMFC es de vital importancia para comprender como las diferentes variables de operación pueden afectar al desempeño de la celda de combustible. Diversos estudios teóricos consideran en sus desarrollos que la porosidad de los electrodos es constante; aunque, esta puede ser afectada por varios factores durante el funcionamiento de la FC, siendo uno de los más relevantes la acumulación de agua en los electrodos. La consecuencia de esta variación de porosidad es un aumento de la resistencia al transporte de los reactivos. Por ejemplo, Roshandel y comp. (2005) estudia la variación de la porosidad debido a la compresión aplicada a la celda o Chu y comp. (2003) quien demuestra mediante un modelo de media celda los efectos de la acumulación de agua considerando variaciones en la fracción molar del oxígeno en los canales de flujo de gases.

En este trabajo se presenta un modelo matemático de estado estacionario, isotérmico y de poro simple, para evaluar cuáles es la humedad relativa de los gases reactivos deseable para disminuir los efectos adversos provocados por la acumulación de agua en el electrodo poroso y en el desempeño de la celda de combustible.

2. Modelo Matemático

Para el desarrollo del modelo se tuvieron en cuenta las siguientes consideraciones:

- a. La concentración de los reactivos que ingresan a la celda es constante.

- b. La temperatura permanece constante en toda la celda, y no existe intercambio de temperatura con el exterior (isotérmico).
- c. El potencial en cada lado de la membrana es constante
- d. La presión de los gases reactivos y fluidos es constante.
- e. Las propiedades de los materiales son constantes en el rango de temperaturas que se considera para trabajar (20 y 90°C)
- f. Los gases y los fluidos de la celda tienen un comportamiento ideal.
- g. Se considera una distribución uniforme de los poros en los electrodos.
- h. La membrana PEM está completamente hidratada en todo momento.

El funcionamiento general de la FC de H₂/O₂ tipo PEM puede apreciarse en la Fig. 1. El suministro de hidrógeno se realiza por difusión a través del electrodo poroso anódico hasta alcanzar los sitios de reacción, oxidándose de acuerdo a la reacción.



Los electrones generados por la reacción son conducidos a través de un circuito externo donde pueden ser aprovechados por dispositivos en forma de energía eléctrica, para luego participar en la reacción de reducción de O₂ (ORR) que ocurre en el cátodo.

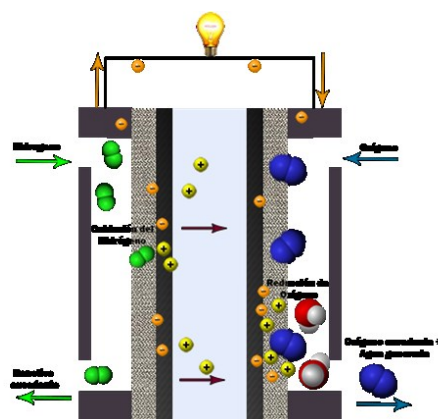
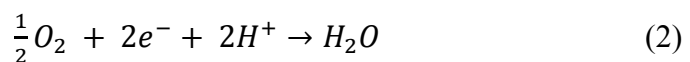


Fig. 1 - Funcionamiento de una celda de combustible de H₂/O₂

Como resultado tenemos la reacción global



2.1. Efecto de la acumulación de agua en los electrodos porosos

En la Fig. 2a se muestran las partes principales que componen una celda de combustible de H_2/O_2 y en la Fig. 2b se muestra los componentes principales del ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA). Existen dos capas difusoras de gases, una anódica y otra catódica, que están constituidas por un material altamente conductor y poroso, generalmente carbón, a través del cual los gases reactivos son transportados hasta alcanzar la capa catalítica (CL). La CL contiene las nanopartículas del material catalítico y es donde las reacciones de oxidación y reducción ocurren según se trate del ánodo o el cátodo.

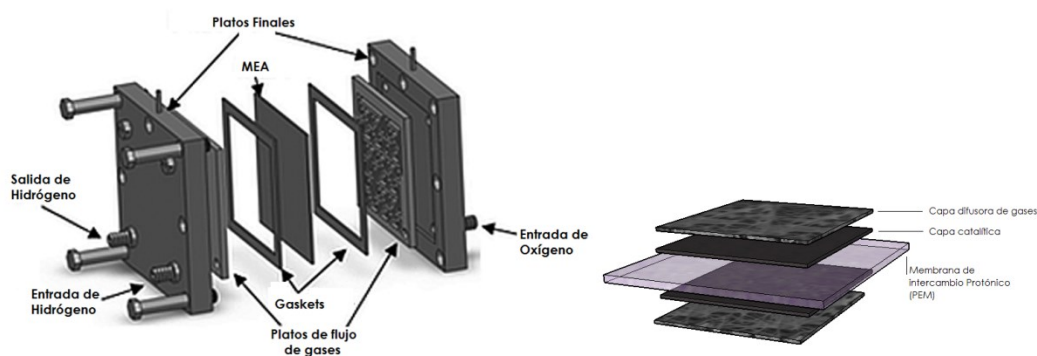


Fig. 2 a-b – Partes principales de una celda de combustible de H_2/O_2

En la parte central está dispuesta la membrana de intercambio protónico, la cual es la responsable de transportar los protones desde el ánodo al cátodo. La cantidad de agua presente en el electrodo catódico de la FC se origina como consecuencia de un balance entre el agua que se acumula y la que sale de la celda (Fig. 3) (Rupak Banerjee 2014, Wei Dai y comp. 2009), tomando en consideración i) el agua producida por la reacción de reducción de oxígeno, ii) el agua que ingresa a la celda con los gases humidificados iii) la cantidad de agua que egresa de la celda junto a los gases que no reaccionaron y

iv) el transporte interno de agua entre el compartimiento catódico y anódico a través de la membrana conductora de protones.

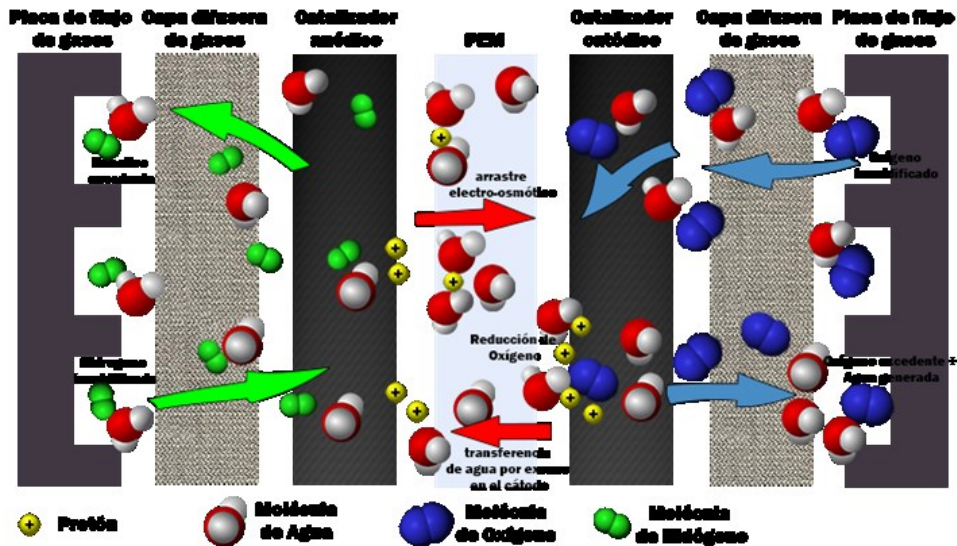


Fig. 3 – Transporte de agua interno en una celda de combustible de H₂/O₂

El transporte interno de agua en la membrana Nafion® resulta del movimiento de agua desde el compartimiento anódico al compartimiento catódico y viceversa. Este transporte interno de agua está determinado principalmente por 4 factores:

- El arrastre electroosmótico (EOD) que se asocia al transporte de protones desde el ánodo al cátodo de la FC.
- La retro difusión (BD) ocasionada por el gradiente de concentración de agua entre el cátodo y el ánodo.
- Arrastre osmótico térmico (TOD) causado por diferencias de temperatura a lo largo de la membrana.
- Permeación hidráulica por diferencia de presiones en cada lado de la membrana.

Si consideramos las siguientes premisas i) los procesos internos de la celda de combustible como isotérmicos ii) la cantidad de agua presente en la PEM constante y iii) no se aplica un gradiente de presión. La permeación hidráulica, el arrastre osmótico térmico y la retro-difusión por el gradiente de presión pueden ser despreciados.

2.2. Entrada de agua en la celda

Una determinada cantidad de agua ingresa a la celda mediante los gases reactivos (Aire e H₂), de acuerdo con las Ec (4) y (5), para el caso del hidrógeno y oxígeno respectivamente (R. Roshandela y comp. 2005).

$$W_{-}^{hum} = \frac{I}{2F} \zeta \frac{X_{-}^{hum}}{1-X_{-}^{hum}} \quad (4)$$

$$W_{+}^{hum} = \frac{1}{4F} \zeta_{+} \frac{X_{+}^{hum}}{1-X_{+}^{hum}} \left(1 + \frac{X_{N_2}^0}{X_{O_2}^0} \right) \quad (5)$$

2.3. Cantidad de agua generada

Cierta cantidad de agua es generada en la celda de combustible como producto de la reacción de reducción de oxígeno, estando directamente relacionada con la densidad de corriente alcanzada.

$$w_{gen} = \frac{i}{2F} \quad (6)$$

2.4. Salida de agua

Una determinada cantidad de los gases reactivos no alcanza a reaccionar en la FC; el exceso, al ponerse en contacto con el agua que se encuentra en los electrodos, se humecta extrayendo parte del agua que se encuentra en la FC.

$$w_{-}^{sal} = \frac{I}{2F} (\zeta - 1) \frac{X_w^{sat-}}{1-X_w^{sat-}} \quad (7)$$

$$w_{+}^{sal} = \frac{1}{4F} \left[\zeta_{+} \left(1 + \frac{X_{N_2}^0}{X_{O_2}^0} \right) - 1 \right] \frac{X_w^{sat+}}{1-X_w^{sat+}} \quad (8)$$

2.4. Transporte de agua en la membrana: EOD

El arrastre electrosmótico está asociado al transporte de protones desde el ánodo al cátodo de la FC. Springer y comp. (1991) define el número de moléculas por protón transportado como:

$$\eta_{drag} = \frac{2.5\lambda}{22} \quad (9)$$

Siendo la cantidad de agua arrastrada en función de la corriente:

$$w_{tr_EOD} = \frac{I}{F} n_{drag} \quad (10)$$

2.4. Balance de agua anódico y catódico

Realizando el balance de masa de los compartimientos anódicos y catódicos, se puede definir la cantidad total de agua como:

$$M_- = w_-^{hum} - w_{tr} - w_+^{sat} \quad (11)$$

$$M_+ = w_+^{hum} + w_{gen} - w_{tr} - w_+^{sat} \quad (12)$$

La Ecuación (13) determina la variación de la porosidad en el electrodo catódico.

$$\varepsilon^{hum} = \varepsilon^0 \left(1 - \frac{|M_+|}{M_{max}} \right), \text{ si } M_+ > 1 \quad (13)$$

3. Efectos de la acumulación de agua en la performance de la celda de combustible

Se puede observar cuales son los efectos de la acumulación de agua en el compartimiento catódico en las curvas corriente-potencial de la celda de combustible. (Fig. 4)

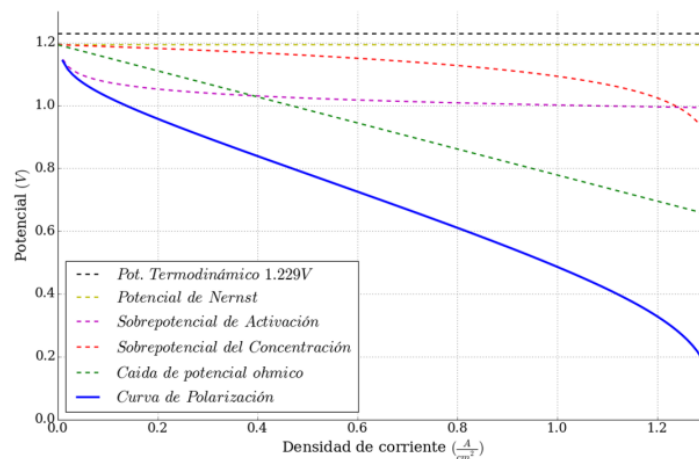


Fig. 4 – Sobrepotenciales en una curva de polarización

El potencial termodinámico para la celda de H_2/O_2 es de 1.229 V bajo condiciones estándar (a 25°C, actividad unitaria y generación de agua líquida). Bajo condiciones no

estándar, la celda presenta un potencial conocido como potencial de Nernst (E_{Nernst}), el cual siempre es menor al potencial termodinámico.

A medida que se drena corriente de la celda, se producen condiciones de no-equilibrio que provocan que el potencial de Nernst se vea afectado. El potencial entregado disminuye con 3 tipos de caídas de potencial a los cuales consideraremos como potenciales negativos, la caída óhmica V_{ohm} , el sobrepotencial de activación η_{act} y el sobrepotencial de concentración η_{conc} .

$$E = E_{Nernst} + V_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{conc} \quad (14)$$

Aquí consideraremos todos los sobrepotenciales por lo que se justifica el uso de los signos positivos en la Ec (14).

3.1. Resistencia Óhmica

La resistencia óhmica es principalmente debido a la resistencia al transporte de protones en el electrolítico polimérico. Esta se ve reflejada en la parte media de la curva de polarización y está gobernada por la ley de Ohm.

$$V_{ohm} = -i * R_{ohm} \quad (15)$$

Donde, la resistencia de la membrana de Nafion® está dada en función de su conductividad y del grosor de la misma (Cristian Kunusch y comp. 2010, Nguyen TV 1993).

$$R_{ohm} = \delta_{thick} / \sigma \quad (16)$$

donde δ = grosor de la membrana y σ = conductividad

3.2. Sobrepotencial de activación

El sobrepotencial de activación da cuenta de la velocidad y energía necesaria para que ocurran las reacciones electroquímicas. Este se ve reflejado principalmente en la primera parte de la curva de polarización.

$$\eta_{act} = \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \left(\frac{RT}{\alpha F}\right) \quad (17)$$

3.3. Sobrepotencial de concentración

Este sobrepotencial de concentración es debido al transporte de masa en la celda. Este sobrepotencial se ve reflejado en la tercera parte de la curva de polarización (B. Abderezzak y comp. 2014, Shaker Haji 2011).

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L \cdot i}\right) \quad (18)$$

$$i_L = -nF \frac{C_0}{\left(\frac{1}{hm} + \frac{\delta}{Dg\xi_{hum}^2}\right)} \quad (19)$$

4. Resultados y discusión

La curva de polarización simulada de acuerdo con la Ec (14) se superpone con la experimental obtenida por Maggio y comp. (2001) usando una celda de combustible de Hidrogeno/Aire se muestran en la Fig. 5. En el gráfico se puede observar que los valores de corriente potencial simulados tienen una buena coincidencia con los valores experimentales.

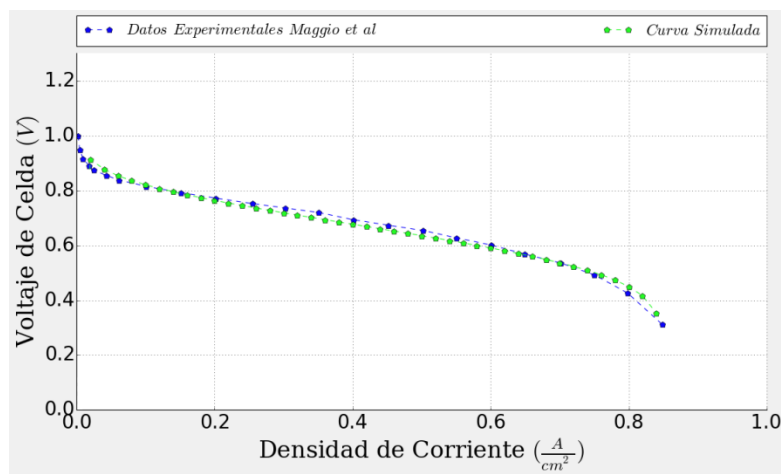


Fig. 5 – Curvas de polarización simulada y experimental realizadas a 27° C

La Fig. 6 muestra el resultado de variar la humedad relativa del aire entre 10% y 60% al ingresar al compartimiento catódico de la FC. En esta gráfica se puede observar

que incrementos en la cantidad de agua en el gas reactivo a la entrada del compartimiento catódico provoca una disminución importante de la performance de la celda de combustible. Esta pérdida de performance está asociada a la acumulación de agua en los poros de la capa difusora de gases.

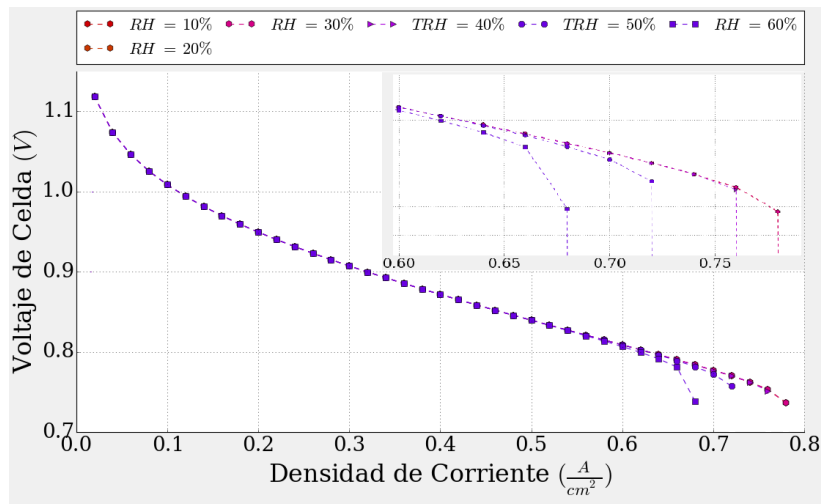


Fig. 6 – Curvas de polarización simuladas a 27° C

La Fig. 7 muestra la variación de la porosidad del electrodo a medida que aumenta la densidad de corriente cuando el gas que ingresa tiene diferentes humedades relativas. En la Fig. 8 se puede observar como la disminución de la porosidad del electrodo debido a la acumulación de agua en el cátodo provoca variaciones en la corriente límite de la celda. Las Fig. 7 y 8 muestran que la acumulación de agua en el cátodo poroso ocurre a densidades de corriente elevadas que se corresponde a una mayor producción de agua debida a la reacción de reducción de oxígeno.

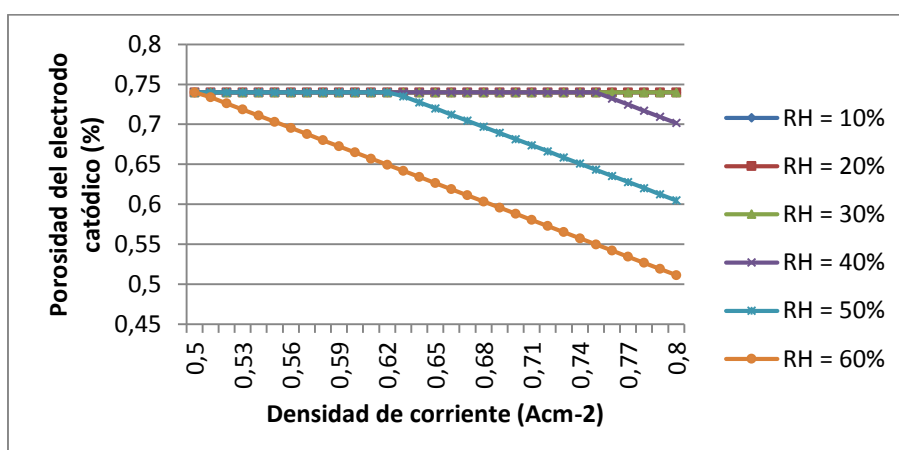


Fig. 7 – Disminución de la porosidad de los electrodos porosos debido a la acumulación de agua causada por diferentes humedades relativas del gas que ingresa (Aire)

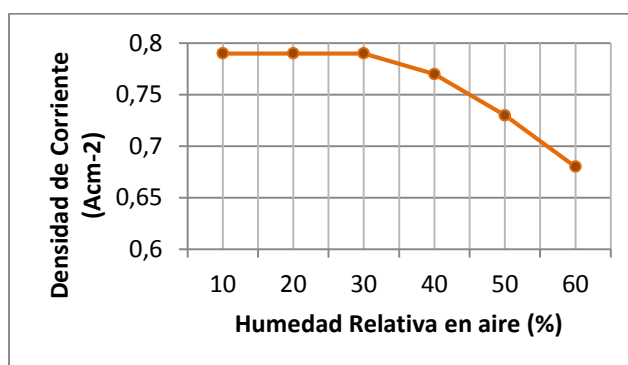


Fig. 8 – Variación de la corriente límite de la celda de combustible bajo diferentes humedades relativas del gas de entrada (Aire)

5. Conclusiones

Se ha presentado un modelo matemático de estado estacionario, isotérmico y de poro simple para el estudio de la acumulación de agua en el cátodo de la celda de combustible. Se pudo determinar que aumentos de la humedad relativa del aire que ingresa al cátodo de la celda causan la acumulación de agua en la celda de combustible. Para las condiciones de operación simuladas, el modelo demuestra que humedades relativas mayores al 30% producen un aumento de la resistencia a la transferencia de masa, provocando una disminución de la performance de la celda de combustible.

Reconocimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), y de la Universidad Tecnológica Nacional (UTN-FRLP). AMCL es investigadora independiente de la CICPBA, GC y MA agradecen las becas doctorales de la CICPBA y CONICET respectivamente.

Referencias

- Abderezak B., Khelidj B., Tahar Abbas M.. (2014) Performances prediction study for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 39, Páginas 15206–15214.
- Banerjee R., Kandlikar S.G. (2014) Liquid water quantification in the cathode side gas channels of a proton exchange membrane fuel cell through two-phase flow visualization. *Journal of Power Sources* Vol 247, Páginas 9-19.
- Chu H., Yeh C., Chen F. (2003) Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*. Vol 123, Páginas 1–9
- Dai W., Wang H., Yuan X., Martin J.J., Yang D., Qiao J., Jianxin M. (2009) A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol 34, Páginas 9461-9478.
- Haji S. (2011) Analytical modeling of PEM fuel cell iV curve. *Renewable Energy*. Vol 36, Páginas 451-458.
- Hickner M.A. (2010) Ion-containing polymers: new energy & clean water. *Mater Today*. Vol 13, Páginas 34-41.
- Kunusch C., Puleston P.F, Mayosky M.A., Moré J.J. (2010) Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behavior. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 35, Páginas 5876–5881.
- Maggio G., Recupero V., Pino L. (2001) Modeling polymer electrolyte fuel cells: an innovative approach. *Journal of Power Sources*. Vol 101, Páginas 275-285.

- Nguyen TV, White RE. (1993) A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*. Vol 140, Páginas 2178–2186.
- Roshandel R., Farhanieh B., Saievar-Iranizad E.. (2005). The effects of porosity distribution variation on PEM fuel cell performance. *Renewable Energy*. Vol 30, Páginas 1557–1572.
- Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S. (1991) Polymer electrolyte Fuel Cell Model. *J. Electrochem. Soc.* Vol 138, Páginas 2334-2342.
- Yang B., Fu Y.Z., Manthiram A.. (2005) Operation of thin Nafion-based self-humidifying membranes in proton exchange membrane fuel cells with dry H₂ and O₂. *Journal of Power Sources*. Vol 139, Páginas 170–175.
- Ye X., Wang C. (2007) Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol 154, Páginas B676-B682.