

Celda de Combustible Alcalina con Electrodo Móvil

Omar Varela¹, Raul Ortega¹

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad Nacional de Catamarca,
Avda. Blegrano 300, CP4700-San Fernando del Valle de Catamarca,
oavareala2006@gmail.com; rortega@unca.edu.ar

Abstract.

The technology of alkaline fuel cell (AFC) has some significant advantages over other fuel cells: the ability to use lower quality hydrogen, high efficiency, the ability to work below 0 °C, excellent reduction kinetics Oxygen in alkaline environments allows the use of low-cost electrodes. In this work we propose the possibility of equalizing the exchange current densities, equalizing the kinetic parameters of the anode and the cathode, moving one of the electrodes with respect to the other, in order to compensate for the delay of the ORR (Oxygen Reduction Reaction) with respect to the HOR (Hydrogen Oxidation Reaction).

Keywords: Fuel Cells-Alkaline Electrodes-Kinetics

Resumen.

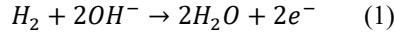
La tecnología de pilas de combustible alcalinas (AFC) tiene algunas ventajas significativas sobre otras pilas de combustible: la capacidad de utilizar hidrógeno de menor calidad, una alta eficiencia, la capacidad de trabajar por debajo de 0 °C, la excelente cinética de reducción de oxígeno en ambientes alcalinos permite el uso de electrodos de bajo costo. En este trabajo planteamos la posibilidad de igualar las densidades de corrientes intercambio, igualando los parámetros cinéticos del ánodo y del cátodo, desplazando uno de los electrodos respecto del otro, de manera de compensar el atraso del ORR (Reacción de Reducción de Oxígeno) respecto del HOR (Reacción de Oxidación de Hidrógeno).

Palabras Clave: Celdas de Combustible-Electrodos Alcalinos-Cinética.

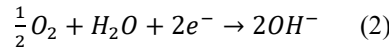
1 Introducción

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que consta de dos electrodos y un electrolito entre ellos [1]. Pertenece a la categoría de las celdas galvánicas que convierten la energía química directamente en energía eléctrica, mientras que un sistema que funciona en sentido contrario se llama

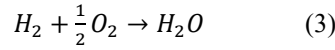
celda electrolítica. Cuando los electrodos de un dispositivo electroquímico están conectados externamente mediante un material conductor eléctrico, se produce corriente eléctrica en un electrodo, el ánodo, y se consume en el otro electrodo, el cátodo. En el caso de una celda de combustible, el transporte de carga en el circuito externo se produce de forma espontánea para que se pueda aplicar una carga a la misma. Lo contrario ocurre con una celda electrolítica donde se debe suministrar energía al sistema, por ejemplo, a través de una fuente de voltaje. Normalmente, las celdas de combustible funcionan debido a reacciones heterogéneas. En una pila de combustible AFC el combustible que alimenta al ánodo y el oxidante que alimenta al cátodo se difunden a través de los poros de gas del ánodo poroso y del cátodo poroso, respectivamente, en dirección al electrolito [1], [2]. En el límite de fase triple (TPB), creado entre los reactivos gaseosos, el electrodo sólido y el electrolito líquido, los reactivos se consumen en las reacciones electroquímicas. En el caso del AFC, la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en el ánodo se puede escribir como



y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo se produce como:



Según la reacción global de la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno, dada por la ecuación (1) y (2), el agua es la única emisión, por lo que su funcionamiento es limpio para el medio ambiente:



Mientras que los electrones son los portadores de carga en el circuito externo, llevando la carga negativa del ánodo al cátodo, los iones son los portadores de carga en el interior de la celda. Incluso si el mecanismo de reacción real podría ser mucho más complicado, los procesos en el ánodo y el cátodo generalmente pueden describirse mediante una reacción de oxidación (reacción de media celda del ánodo o reacción del ánodo) y una reacción de reducción (reacción de media celda del cátodo o reacción del cátodo) respectivamente.

2. Parámetros cinéticos

El rendimiento de una celda de combustible depende principalmente de los materiales utilizados como catalizadores. Las propiedades y la naturaleza del catalizador se pueden cuantificar mediante la densidad de corriente de intercambio i_0 y el área de superficie específica $a_l (cm^2/cm^3)$, respectivamente. Otro parámetro cinético es el coeficiente de transferencia α , que brinda información sobre el cambio de la barrera de activación con la diferencia de potencial eléctrico en la interfaz.

En general se utiliza parámetros cinéticos medidos en platino, que es un catalizador de metal noble muy eficaz pero costoso. La reducción de los

parámetros cinéticos permite predecir el rendimiento de la celda para catalizadores menos valiosos, como el níquel Raney en el ánodo y el cátodo. Los parámetros i_0 y a_l entran juntos en los modelos como producto ($i_0 a_l$), son la densidad de corriente y área de superficie específica.

Como el HOR es mucho más rápido que el ORR, la densidad de corriente de intercambio del ánodo i_0^A es varios órdenes de magnitud mayor que la densidad de corriente de intercambio del cátodo i_0^C , para el caso base esta es 10^6 veces menor que i_0^A del ánodo, fig.(1).

En consecuencia, las pérdidas de activación observables en la curva de polarización de la celda se deben principalmente a la cinética lenta de la ORR. Por lo tanto, las pérdidas de activación siguen siendo causadas casi exclusivamente por la reacción del cátodo y el cambio de los parámetros cinéticos anódicos no muestra ningún efecto notable en la curva de polarización.

Con respecto a la dependencia del rendimiento de la celda con $i_0 a_l$, la propuesta de utilizar un electrodo que se desplace respecto al otro de manera que cubra la superficie específica establecida por los parámetros del ánodo y el cátodo, tal como lo plantean los resultados presentados por Kimble y White [3]. Con esta configuración se puede asumir que $i_0^A a_l^A$ es igual a $i_0^C a_l^C$, lo que teóricamente incrementaría el rendimiento y sería equivalente a igualar las velocidades de reacción de ambos electrodos.

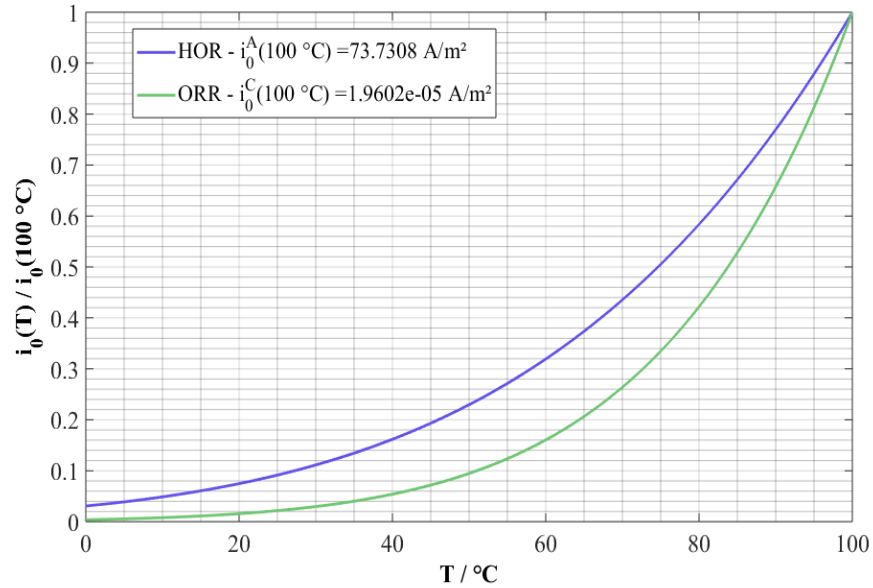


Figura 1

3. Ecuaciones de Gobierno

Suponemos que los electrolitos (combustible y oxidante) son fluidos Newtonianos incompresibles, y que, además, tienen la misma viscosidad μ y densidad de masa. Las ecuaciones que modelan este fenómeno son las

ecuaciones de Navier-Stokes, ecuación (4) para la dinámica de fluidos, y las ecuaciones de Poisson-Nernst-Planck que describen la electroquímica

3.1 Ecuación de Navier-Stokes

Consideremos un flujo constante, incompresible y viscoso de un fluido newtoniano entre dos placas paralelas ubicadas a una distancia h entre sí, la placa superior se mueve hacia la derecha con una velocidad constante U , mientras que la placa inferior es estacionaria, figura 2. El flujo inducido en el canal en el proceso se conoce como flujo de Couette [5]. Un flujo de este tipo es físicamente un flujo impulsado por cizallamiento, ya que el gradiente de velocidad inducido por cizallamiento entre las placas desencadena el flujo. Además del componente impulsado por cizallamiento, también puede actuar sobre el flujo un gradiente de presión (dp/dx). Este tipo de flujo se denomina flujo combinado impulsado por cizallamiento y presión.

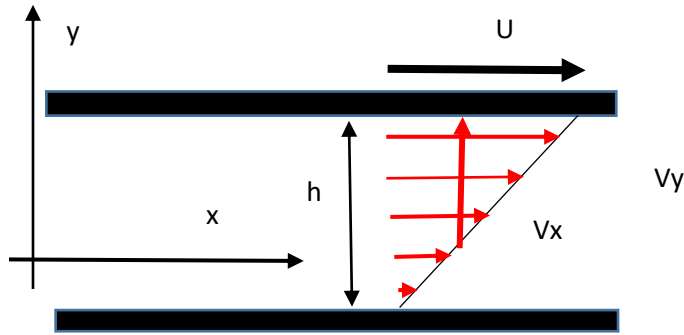


Figura 2.

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = \rho \vec{g} - \vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{v} \quad (4)$$

Considerando : Flujo incompresible, Viscosidad constante y flujo laminar

$$\rho \frac{D\vec{v}}{Dt} = 0 \quad (5)$$

$$\rho \vec{g} = 0 \quad (6)$$

$$\mu \frac{d^2 v}{dy^2} = \frac{dp}{dx} \quad (7)$$

Sujeto a las condiciones de contorno

$$y = 0 \quad v = 0 \quad (8)$$

$$y = h \quad v = U$$

Integrando la ecuación

$$v_x = \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} y^2 + C_1 y + C_2 \quad (9)$$

Aplicando las condiciones de contorno, se evalúan las constantes de integración

$$C_2 = 0 \quad C_1 = \frac{U}{h} - \frac{1}{2\mu} \frac{dp}{dx} h \quad (10)$$

Obteniéndose

$$v_x = U \frac{y}{h} + UP \frac{y}{h} \left(1 - \frac{y}{h}\right) \quad (11)$$

$$P = \frac{h^2}{2\mu U} \left(-\frac{dp}{dx}\right) \quad (12)$$

Cuando $P=0$, el campo de la velocidad solo queda como

$$v_x = U \frac{y}{h} \quad (13)$$

Esto implica que cuando no hay gradiente de presión piezométrica, la velocidad varía linealmente desde cero en las placas fijas hasta U en la placa móvil y, por lo tanto, la tensión de corte a lo largo de la sección del canal permanece constante. Esta situación se conoce como flujo Couette simple. Para un flujo Couette simple, la velocidad de corte (du/dy), resulta ser U/h , que permanece constante dentro del canal, ecuación (13).

Por lo tanto, se observa a partir de la ecuación (11) que el campo de velocidad es una superposición del flujo Couette simple (flujo impulsado puramente por el corte) y el flujo Poiseuille plano (flujo impulsado puramente por la presión).

4. Transporte de Cargas

Tomando la densidad de corriente para el transporte de iones

$$i_{OH^-} = nq_{OH^-}v_y \quad (14)$$

El tiempo de deriva entre electrodos y la velocidad del ion serán

$$v_x = U \frac{y}{h} \quad v_y = \frac{i_{OH^-}}{nq_{OH^-}} \quad y \quad t_y = \frac{h}{v_y} \quad (15)$$

Donde U es la velocidad de desplazamiento del cátodo, v_x representa el campo de velocidad en el electrolito y v_y en la dirección trasversal a la película de electrolito.

La velocidad de reacción en la capa catalizadora anódica $R_{OH^-}^A$ y en la catódica $R_{OH^-}^C$ puede escribirse como

$$R_{OH^-}^A = -\frac{i^A a_l^A}{F} \quad R_{OH^-}^C = -\frac{i^C a_l^C}{F} \quad (16)$$

Estableciendo la relación entre los parámetros cinéticos [2], [4];

$$R_{OH^-}^A = R_{OH^-}^C \quad (17)$$

Y tomando como dato la densidad de corriente de intercambio

$$i_0^A a_l^A = i_0^C a_l^C \quad (18)$$

así tomando el área con ancho igual a uno se puede simplificar el esquema como

$$i_0^A l = i_0^C L$$

Y sabiendo que

$$i_0^A \approx 10^6 i_0^C$$

Por lo que la longitud del cátodo respecto ánodo sería

$$L \approx 10^6 l$$

así la velocidad de desplazamiento del electrodo debe cumplir

$$v_x = \frac{L}{t_y} \quad (17)$$

Esta disposición incide en la celda reduciendo las perdidas por concentración ya que si la densidad de corriente es

$$i = \frac{nFD(c_E - c_S)}{\delta_N} \quad (18)$$

Donde

c_E : concentración en el seno del electrolito

c_S : concentración en la superficie del electrodo

D: coeficiente de difusión

δ_N : espesor de capa de Nernst

$$\text{si } c_S \rightarrow c_E \quad i \rightarrow 0 \quad (19)$$

Por lo que las pérdidas de potencial por concentración, será

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{lim}}{i_{lim} - i} \right) \rightarrow 0 \quad (20)$$

Esta reducción, incrementa la corriente limite, e incrementa la potencia.

5 Conclusión

El planteo de igualar los parámetros cinéticos, desplazando uno de los electrodos, de forma tal que se equiparan las superficies específicas, se lograría reducir las perdidas por concentración y redundaría en un incremento de la potencia y por ende el aumento del rendimiento de la celda alcalina, sumándose, a las ventajas de que estas celdas pueden funcionar con materiales no nobles y electrolitos básicos que además, también son accesibles y económicos. Como beneficio adicionales podemos agregar que la circulación del electrolito entre los electrodos remueve los productos contaminantes y ayuda a disipar el calor producto de las reacciones químicas. El desarrollo de esta investigación deberá continuar con el abordaje de flujos de electrolitos bajo presión incorporando, entre otros parámetros, la viscosidad cinemática como factor de importancia.

Referencias

- [1]. R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella and F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, 2. ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [2] . Modeling and Simulation of an Alkaline Fuel Cell. Dr.-Ing. Emanuel Kunz
- [3] .M. C. Kimble and R. E. White, A Mathematical Model of a Hydrogen/Oxygen Alkaline Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 138, no. 11, pp. 3370-3382, 1991
- [4]. J. Newman, Transport Processes in Electrolytic Solutions, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*.
- [5]. Introduction to Fluid Mechanics and Fluid Machines. S K Som. Gautam Biswas. Suman Chakraborty. McGraw Hill