

HIDRÓGENO

Introducción a la energía limpia

Rosa de Guadalupe González Huerta
Ernesto López Chávez
Blanca Velázquez Morales

UACM

Universidad Autónoma
de la Ciudad de México

Nada humano me es ajeno

Universidad Autónoma de la Ciudad de México

Hidrógeno:

INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA LIMPIA

Coordinadores:

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta

Dr. Ernesto López Chávez

Mtra. Blanca Velázquez Morales.

Título: *Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia*

Coordinadores: Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta, Dr. Ernesto López Chávez,
Mtra. Blanca Velázquez Morales.

Diseño de Portada: Hugo Hilario Blancas Pérez

Formación de interiores: Sergio Javier Cortés Becerril.

Primera edición, 2009

D.R. © Universidad Autónoma de la Ciudad de México
Av. División del Norte 906, Col. Narvarte Poniente,
Delegación Benito Juárez, C.P. 03020, México, D.F.

ISBN: 978-607-7798-02-6

Material de distribución gratuita para los estudiantes de la UACM. Prohibida su venta.

Hecho e impreso en México

Correo electrónico:
bibliotecadelestudiante@hotmail.com

Dedicatoria

A todos aquellos que han puesto su esfuerzo al desarrollo de la tecnología del hidrógeno para el bien de la humanidad.

Epígrafe

Imaginemos que cada vez que generamos electricidad y la usamos no afectamos nocivamente al ambiente que nos rodea ni a ningún ser vivo en este planeta, y que cuando usamos un combustible las únicas emisiones son agua y calor útil. Imaginemos que ese combustible lo podemos obtener de manera sostenible de un recurso abundante como el agua o a partir de otra materia y de energía renovable. Con el hidrógeno esto ya no es más imaginación. Hidrógeno, el combustible del futuro hoy. Con todo y los retos técnicos que enfrenta la infraestructura para el uso del hidrógeno, este combustible ya ha demostrado que no sólo es una alternativa limpia, eficiente y de carácter sustentable, sino también puede ser ventajosa económicamente.

Dr. Ulises Cano Castillo

Agradecimientos

Los autores desean agradecer profundamente a las siguientes instituciones su apoyo y confianza para la realización de la presente obra: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Universidad Autónoma de la Ciudad de México y Sociedad Mexicana del Hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

Este libro es producto de los temas que se impartieron en el curso *Tecnologías del Hidrógeno* celebrado en el mes de septiembre del 2008 como parte de las actividades del *VIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno (SMH)*, teniendo como sede a la Universidad Autónoma de la Ciudad de México.

Hubo un acuerdo entre los participantes del curso y se llegó a la conclusión de que es necesario incentivar y dar a conocer los avances en el rápido desarrollo de la generación y uso del hidrógeno como “energía limpia”, con el propósito de que el público interesado se familiarice con este tema.

Esperamos ciertas ventajas en la introducción de suficientes tópicos modernos para que esto represente un reto interesante y constructivo dentro de la tecnología y ciencia del hidrógeno en las instituciones de educación superior y centros de investigación del país.

Varios de estos tópicos fueron presentados y discutidos de forma exhaustiva y crítica. Y en este transitar hacia la divulgación y generar conocimiento, hubo acuerdo en formar un conjunto de temas que se presentaron a lo largo de dos días de sesiones, en donde el material fuera apropiado para producir la presente obra.

A fin de generar una variedad de ideas acerca de qué material incluir y de cómo presentarlo, se alentó a un número sustancial de expertos en ciencia y tecnología del hidrógeno y celdas de combustible de diversas universidades y centros de investigación de México para ofrecer sus ideas en forma de bosquejos de los tópicos para un curso dirigido a estudiantes de licenciatura y posgrado de ciencias e ingeniería, así como a técnicos e ingenieros de empresas interesadas en la industria del hidrógeno .

En lo que respecta al mecanismo por el cual se daría vida a este libro, se consideraron varios ejes temáticos: importancia del hidrógeno; métodos de producción y generación del hidrógeno; ingeniería de celdas de combustible; plantas de potencia con celdas de combustible; métodos de síntesis de electrocatalizadores; seguridad y manejo del hidrógeno; y estudios teóricos de materiales para celdas de combustible. Estos temas están correlacionados y podemos considerar que se complementan el uno al otro.

La idea que se tenía era no sólo organizar un curso corto sobre tecnología del hidrógeno, sino aprovechar la participación y presencia de especialistas en el ramo, provenientes de algunos de los principales grupos de investigación del país para elaborar el material presentado en este libro. Coordinar la recopilación de los distintos materiales, darles forma y presentarlos a la casa editorial para su edición y publicación fue un esfuerzo de la Mtra. Blanca Velázquez Morales (UACM), de la Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta (ESIQIE-IPN) y del Dr. Ernesto López Chávez (UACM).

El trabajo editorial fue muy importante para transformar la transcripción y revisar los temas que eran necesarios. La dificultad de la tarea editorial, junto con la necesidad de poner el material en manos de la comunidad estudiantil lo antes posible, puso un límite estricto al grado de “pulimiento” de los temas. Y así fuimos creando un producto preliminar técnicamente correcto que pudiera usarse inmediatamente. Debido a la urgente necesidad de tener un número considerable de copias para nuestros estudiantes y el animoso interés por parte de estudiantes de otras instituciones, decidimos publicar a la menor brevedad esta compilación.

Es necesario señalar que en México se requiere acercar a los estudiantes de ingeniería y ciencias lo más rápido posible al conocimiento de las tecnologías que serán decisivas en este siglo. Se espera que los trabajos presentados encuadren en un modelo energético mundial que está tomando un nuevo rumbo debido, fundamentalmente, a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles son una fuente agotable de recursos además de un alto grado de contaminación atmosférica. Expertos en la materia en México han elaborado diversas recomendaciones para frenar el cambio climático: usar combustibles con menos carbono (como es el caso del gas natural), mejorar la eficiencia energética, aumentar las fuentes de energías renovables e impulsar las pilas de hidrógeno como sistema energético del futuro.

El hidrógeno, como vector energético, es uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad; utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en el transporte; generación de electricidad; todos, aspectos que se tratan en cada uno de los documentos aquí compilados. Además constituye una esperanza hacia la consecución de una economía energética sostenida y sustentable.

La utilización del hidrógeno como carburante presenta grandes ventajas: es una fuente abundante de energía y tras su combustión solamente produce calor y vapor de agua. Consecuentemente, estaríamos ante un sistema limpio, silencioso; de manera que, al combinar una buena ingeniería con sistemas de seguridad adecuados y sentido común, se prevee una favorable aceptación en los mercados energéticos. En contrapartida, es un gas altamente inflamable con lo cual se supone que para su utilización habría que rediseñar los vehículos; además, sería costosa la realización de infraestructuras para su distribución.

Es importante señalar que el hidrógeno no es un recurso natural, debe obtenerse a partir de otras materias primas (agua, biomasa, combustibles fósiles) y a través de una serie de transformaciones en las que se consume alguna fuente de energía primaria nuclear (electrólisis, termólisis), renovable (gasificación, electrólisis) o fósil (oxidación parcial, reformación de gas natural, gasificación), por lo que resulta un proceso de producción menos “limpio” de lo esperado.

Finalmente, se destaca la contribución de los siguientes investigadores nacionales en la elaboración de los temas: Suilma M. Fernández Valverde y Miguel Ángel García Contreras del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares del Estado de México; Alejandro Ortíz López, Thelma de los Ríos, Jesús Salinas Gutiérrez, David Delgado Vigil, Virginia Collins-Martínez del Centro de Investigación en Materiales Avanzados de Chihuahua; Esther Sánchez Castro, S. Carlos Hernández y Francisco Javier Rodríguez Varela del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados unidad Saltillo, Coahuila; Rosa de Guadalupe González Huerta de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional; Sergio Durón Torres de la Universidad Autónoma de Zacatecas; Félix Loyola Morales del Instituto de Investigaciones Eléctricas del Estado de Morelos; Omar Solórzua Feria del Departamento de Química del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad D.F.; Carlos Aguilar y Alejandro Vázquez del Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico, CENIDET, del estado de Morelos; Pedro Roquero Tejeda y Daniel Cíntora Juárez de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México; Claudia Alicia Cortés Escobedo del Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, CIITEC-IPN; Javier Fortuna de Total Energy; y a Ernesto López Chávez del Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales (PIMNMA) de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México.

La revisión del manuscrito y la corrección de estilo estuvieron a cargo de Raúl Lara Gutiérrez de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México; el diseño y la edición fueron realizados por el Mtro. Héctor Castañeda Ibarra, Sergio Javier Cortés Becerril, Aarón Aguilar y Hugo Hilario Blancas Pérez de la Biblioteca del Estudiante de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México.

Estamos particularmente agradecidos con la Sociedad Mexicana del Hidrógeno y con la Universidad Autónoma de la Ciudad de México, ya que sin su cooperación este libro no habría podido desarrollarse.

Coordinadores:

Rosa de Guadalupe González Huerta

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional.

Ernesto López Chávez

Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales, Academia de Física de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México

Blanca Velázquez Morales

Biblioteca del Plantel Centro Histórico de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México

ÍNDICE

Introducción	7
¿Por qué hidrógeno?	11
Suilma Marisela Fernández Valverde ININ	
Modificación de los procesos convencionales de reformación de vapor y oxidación parcial de metano para la producción de hidrógeno	25
Alejandro López Ortiz, Thelma De los Ríos, Jesús Salinas Gutiérrez, David Delgado Vigil, Virginia Collins Martínez CIMAV	
Métodos de síntesis de electrocatalizadores	39
Miguel Ángel García Contreras ININ	
Producción de hidrógeno a partir de combustibles sólidos	55
María Esther Sánchez Castro, Salvador Carlos Hernández, Francisco Javier Rodríguez Varela IPN-CINVESTAV	
Electrólisis	69
Rosa de Guadalupe González Huerta IPN-ESIQIE	
Pilas de combustible: principios y perspectivas	87
Sergio Durón Torres UAZ	
Ingeniería de celdas de combustible	105
Félix Loyola Morales IIE-UNAM	
Plantas de potencia de pilas de combustible	125
Rosa de Guadalupe González Huerta, Omar Solorza Feria IPN-ESIQIE, IPN-CINVESTAV	
Electrónica de potencia en sistemas de alimentación basados en celdas de combustible	137
Carlos Aguilar Castillo, Alejandro Vázquez CENIDET	

Celdas de combustible de metanol	151
Pedro Roquero Tejeda, Daniel Cíntora Juárez UNAM	
Pilas de combustible de óxidos sólidos	161
Claudia Alicia Cortés Escobedo CIITEC	
Manejo seguro de hidrógeno en laboratorios	173
Javier Fortuna Espinosa Total Energy	
Papel del modelamiento y simulación computacional en el estudio de materiales para celdas de combustible	183
Ernesto López Chávez UACM Fray de Landa Castillo-Alvarado IPN	

¿POR QUÉ HIDRÓGENO?

Suilma M. Fernández Valverde
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

¿Por qué hidrógeno?

Suilma M. Fernández Valverde
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

El consumo de energía en el nivel internacional crece a un ritmo acelerado y continuará aumentando debido, por un lado, a que la población sigue creciendo y alcanzará los 8 mil millones para el año 2050, y, por otro lado, los países en desarrollo como México, China y la India aumentarán su consumo energético para incrementar su desarrollo; todo esto se ve reflejado en la contaminación ambiental.

El consumo de energía en el año 2004 y su distribución se muestran en la figura 1. Allí se observa que tanto el petróleo, el carbón y el gas, productores de bióxido de carbono, corresponden al 81% de los energéticos que se utilizan actualmente.

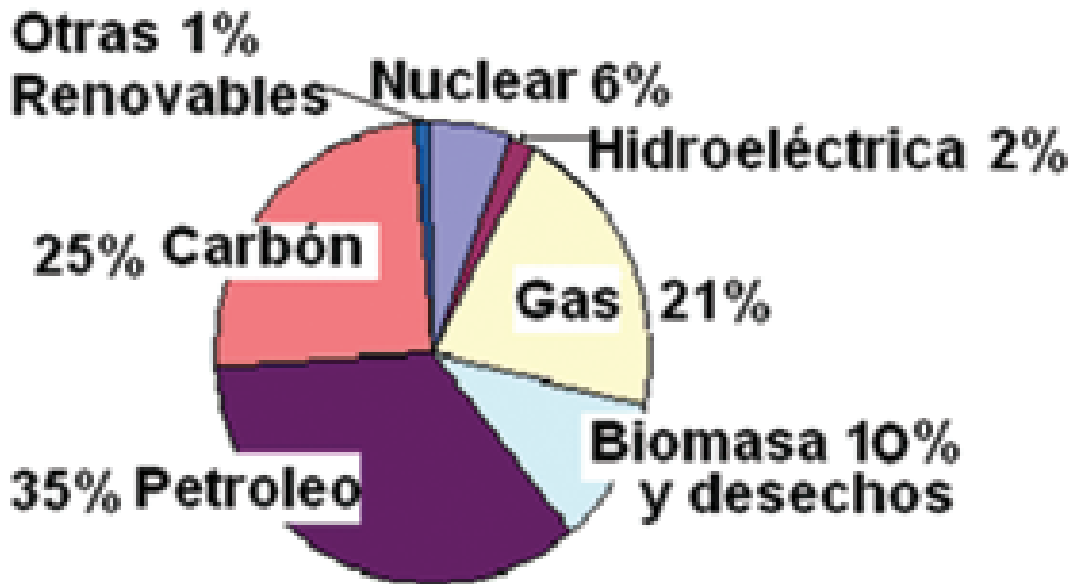


Figura 1. Consumo de energía en el mundo, año 2004.

De los 6 mil millones de habitantes actuales del planeta, 2 000 millones no tienen electricidad. El consumo eléctrico promedio anual es de 20 000 kWh, con grandes diferencias ya que menos del 10% de la población consume más de 7 000 kWh por año. La generación mundial de energía eléctrica se lleva a cabo utilizando diferentes fuentes de energía primaria, como se muestra en la figura 2. En la distribución de las fuentes de producción de electricidad, la energía nuclear contribuye con el 16% a la producción de electricidad, algunos países basan su consumo eléctrico en energía nuclear, tenemos como ejemplos: Francia con un 78%, Suecia 46%, Ucrania 45% y Corea con el 36%. En el consumo mundial de energía se tiene un 3% de renovables, y éste pasa a 17% cuando se trata de generación de electricidad, de las

cuales el 16% corresponde a la hidroeléctrica y el 1% a las otras renovables, las cuales se encuentran distribuidas en biomasa 62%, viento 22%, geotermia 15% y solar 1%.

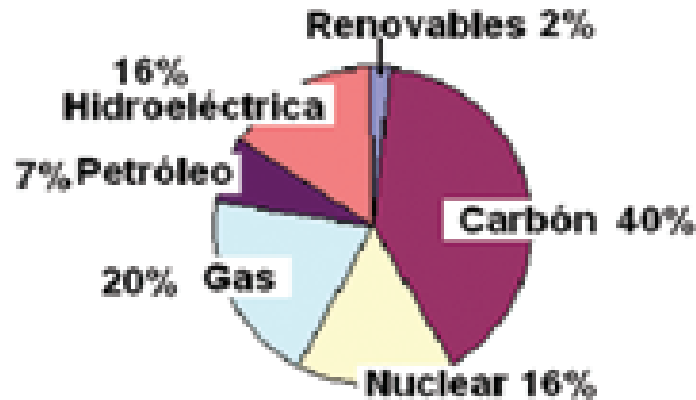


Figura 2. Distribución de la energía eléctrica en el mundo, a partir de sus fuentes de generación.

En México, la capacidad instalada para la generación de electricidad, dependiendo de su origen, se encuentra en la figura 3. El 75% de la electricidad producida en nuestro país proviene de los combustibles fósiles, y su utilización genera una gran cantidad de contaminación. Un estudio reciente del Instituto Nacional de Ecología reporta que los daños ecológicos producidos por una termoeléctrica en el estado de Veracruz ascienden a 9 millones de dólares anuales.

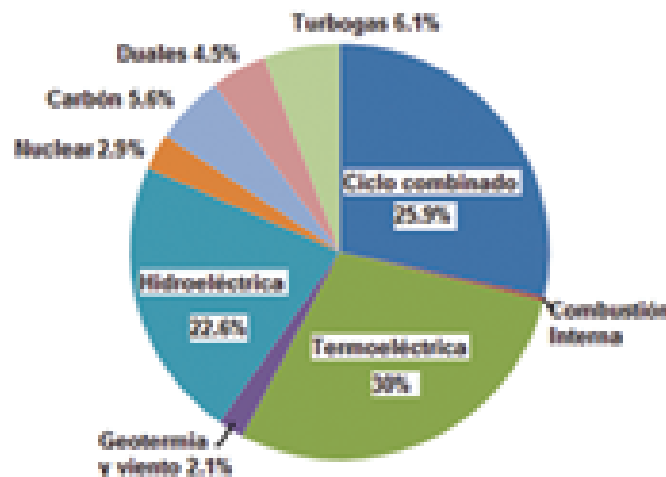


Figura 3. Capacidad instalada de generación de energía eléctrica en México.

La Ciudad de México es una de las ciudades más contaminadas del mundo; la Secretaría del Medio Ambiente reportó, en 1994, que las emisiones a la atmósfera debido al transporte fueron superiores a los 16 millones de toneladas anuales, entre estas emisiones se encuentran partículas suspendidas en el aire y gases, lo que provoca enfermedades respiratorias y cardiovasculares; deterioran los materiales de construcción y otras superficies; interfieren en la fotosíntesis, dañando a las plantas, que son las que producen el oxígeno para la respiración de los seres vivos; disminuyen la visibilidad, lo que hace que la capital del país se encuentre cubierta de una capa de contaminación que, al no poder eliminarse, provoca en los meses de invierno la inversión térmica, agravando los problemas de salud. Las emisiones de los motores que funcionan con diesel (transporte de carga) están formadas, en su mayoría, por partículas, las

cuales, además de los problemas expuestos anteriormente, estimulan los oncógenos que producen cáncer de pulmón y ayudan al desarrollo de cáncer de pecho, cérvicouterino y próstata.

Los gases que se producen en la combustión son: el CO_2 (bióxido de carbono) que se considera el causante principal del calentamiento de la atmósfera en nuestro planeta (2); el CO (monóxido de carbono) que, al ser inhalado, ataca la hemoglobina de la sangre, formando la carboxihemoglobina que causa enfermedades del corazón y del cerebro; el CH_4 (metano), resultado de la baja eficiencia de los motores y cuyo poder de calentamiento de la atmósfera es muy superior al CO_2 ; el bióxido de azufre (SO_2), que, por reacciones fotoquímicas con la luz ultravioleta, forma sulfatos y con la humedad de la atmósfera, ácido sulfúrico, lo cual causa problemas pulmonares y la lluvia ácida que destruye bosques, monumentos y construcciones, esto último también es causado por los óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 etc.) que, por reacciones fotoquímicas, producen ozono, nitratos peróxidos y ácido nítrico; el ozono daña el mecanismo de la producción de anticuerpos en los recién nacidos y en los niños pequeños que son expuestos a cantidades de moderadas a altas de estos contaminantes atmosféricos.

Otro de los problemas de México, en cuanto a los daños a la salud, por los contaminantes emitidos por el transporte, es la importación de autos viejos de los Estados Unidos de Norteamérica. En la primera Conferencia Internacional de la Industria Automotriz realizada en el ITSEM campus Toluca (sep. 2008) se presentaron los problemas de la importación de dichos autos, a los cuales, en algunos casos, se les quita el convertidor catalítico para venderlos. Una buena política en México sería la eliminación de dichos permisos y la eliminación de la tenencia para quienes utilicen vehículos con tecnologías amigables con el ambiente y la salud.

Las energías que pueden resolver los problemas de salud; evitar el daño a los monumentos geográficos y al ecosistema; disminuir la cantidad de dióxido de carbono emitido al ambiente; evitar el calentamiento global y los fenómenos atmosféricos, que provocan tanto daño económico a las comunidades que los resienten son las energías renovables, como la eólica y la solar. Uno de los problemas con las energías renovables es que son intermitentes, y existen individuos que se oponen a la construcción de sistemas renovables de energía, como los generadores eólicos o sistemas solares que le quitan belleza al paisaje. Los humanos nos podemos acostumbrar a los cambios en el paisaje y la intermitencia de dichas fuentes se puede resolver con la utilización del hidrógeno. Este combustible se utiliza actualmente para el lanzamiento de naves espaciales y también para producir energía y agua en dichas naves, ya que no produce contaminación: al hidrógeno muchos lo consideran como vector de energía (para almacenarla, transportarla y luego utilizarla).

El hidrógeno, como combustible primario, es la energía que producen los átomos de hidrógeno al combinarse entre sí, fenómeno que se conoce como fusión nuclear. Estas reacciones son las que se llevan a cabo en nuestro Sol y, en general, en todas las estrellas. En las estrellas frías, el 90% de energía se genera por reacciones protón-protón; hay que recordar que el átomo de hidrógeno está formado por un protón y un electrón, cuando el átomo está ionizado, es decir, cuando pierde su electrón, se transforma en un protón.

La transformación nuclear de átomos de hidrógeno es la manera más eficiente de obtener energía. La diferencia entre la energía que produce el hidrógeno al quemarse y la que produce en las reacciones de fisión es enorme. Para ilustrar lo anterior se presenta la reacción de fusión de un átomo de deuterio (un protón y un neutrón) y uno de tritio (un protón y dos neutrones). Un eV corresponde aproximadamente a 23.06 Kcal/mol , la reacción de fusión anterior produce $17.6 \times 10^6 \text{ eV}$ más energía que el quemado de una mol de hidrógeno.



La diferencia de masa que existe entre dos protones más tres neutrones y lo que pesa un átomo de helio es lo que se transforma en energía al producirse la fusión. Esta reacción se lleva a cabo a $11\ 600^\circ\text{C}$, y

no existe ningún material que resista estas condiciones, ya que se tiene un gas altamente ionizado que se conoce con el nombre de plasma. Para llevar a cabo la fusión nuclear, se utiliza un confinamiento magnético, en el ININ se construyó uno llamado Tokamak (figura 4). Esta tecnología se encuentra en su etapa de investigación y desarrollo, donde el hidrógeno se considera una fuente de energía primaria. En resumen, se puede decir que el hidrógeno presenta los requerimientos para ser utilizado como un combustible limpio, eficaz y renovable.

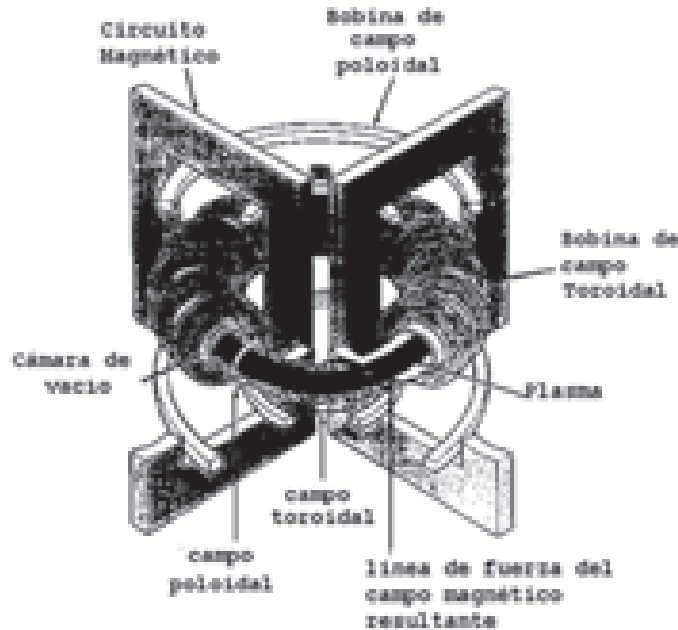


Figura 4. Representación del confinamiento del plasma en un Tokamak.

En la implementación de toda tecnología, la opinión, en cuanto a su utilización o no, se encuentra dividida entre los que creen y los que no creen. En el caso del hidrógeno, los primeros opinan que es un combustible limpio, con un desempeño óptimo y que hay que utilizarlo en todo tipo de generación de energía, y los que no creen dicen que el hidrógeno no se halla en estado libre (hay que separarlo de los compuestos en que se encuentra) y fabricarlo consume una gran cantidad de energía. Sin embargo, mucha gente desconoce que el hidrógeno se utiliza en la obtención de gasolinas para la desulfurización de los crudos. ¿No sería más interesante utilizarlo directamente?

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo y en la Tierra; combinado con el carbón forma los hidrocarburos y con el oxígeno forma agua. Por lo anterior, el hidrógeno, para ser utilizado, necesita recuperarse de los compuestos que lo contienen. El hidrógeno al quemarlo sólo produce agua y puede ser utilizado como combustible en casi todas las actividades del hombre: en el transporte (aéreo, marítimo y terrestre); en el área doméstica (en estufas y calentadores de agua), y como fuente de electricidad en todos los ámbitos: industrial, comercial y doméstico.

El precio de este combustible es alto; sin embargo, se están realizando proyectos de investigación y desarrollo en muchos países para disminuir los costos; si, además de esto, se descuenta el gasto en problemas de salud producidos por la contaminación (en 1994, en los Estados Unidos de Norteamérica, se reportó que fue de 30×10^9 de dólares), se llega a la conclusión de que el hidrógeno es el candidato ideal para resolver los problemas energéticos y ambientales. Presenta la ventaja de poder almacenar la energía, y uno de los grandes problemas de nuestros tiempos es precisamente el almacenamiento de energía.

Los procesos de producción de hidrógeno que se encuentran actualmente en funcionamiento se presentan en la tabla 1, incluyendo aquéllos que se encuentran en investigación y desarrollo.

Proceso de Producción	Estado de desarrollo
Reformación de vapores de gas natural	En funcionamiento
Descomposición catalítica del gas natural	En funcionamiento
Oxidación parcial de aceites pesados	En funcionamiento
Electrólisis de agua	En funcionamiento
Ciclos termoquímicos puros	Investigación y desarrollo
Ciclos termoquímicos híbridos	Investigación y desarrollo
Procesos electrocatalíticos	Investigación y desarrollo
Proceso fotoelectroquímico	Investigación y desarrollo
Proceso fotobiológicos y fermentativos	Investigación y desarrollo

Tabla 1. Resumen de los principales procesos de producción de hidrógeno.

El hidrógeno se puede obtener de fuentes de energía renovables como son la energía solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, hidroeléctrica, entre otras; también puede obtenerse de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón); y de la energía nuclear (figura 5).

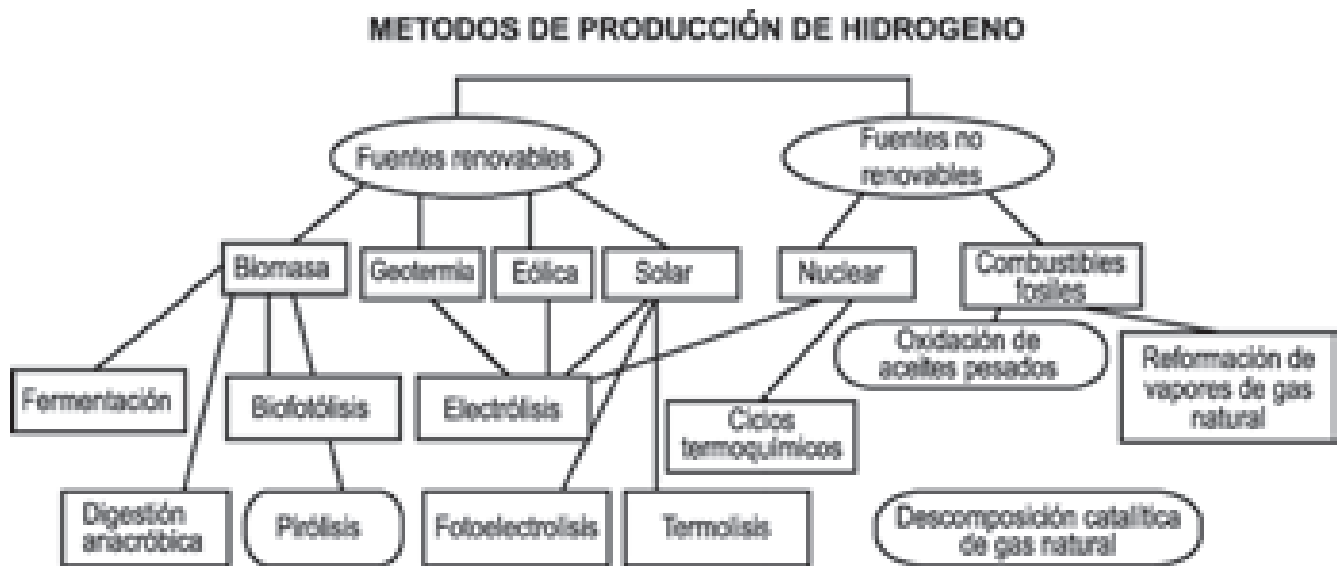
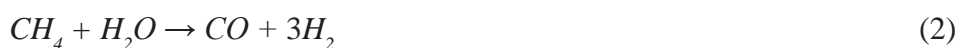
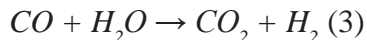


Figura 5. Métodos de producción de hidrógeno a partir de las fuentes de generación.

Uno de los métodos para la generación de hidrógeno, a partir de combustibles fósiles, es la descomposición termoquímica, la cual se ha estudiado por más de cuatro décadas. Actualmente, el procedimiento térmico mas utilizado es la deshidrogenación del metano, esta reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 800 y 1 000°C en un tubo metálico sobre un catalizador de níquel.

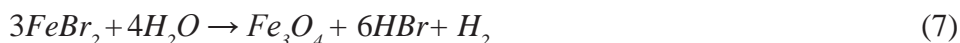
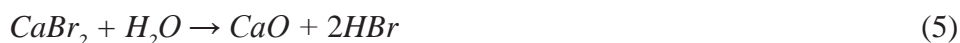


Se separan el CO del H_2 , este monóxido de carbono se trata con agua para producir más hidrógeno,



los gases calientes se enfrían y separan con una eficiencia del 75%. En la UNAM, se ha propuesto un nuevo proceso más eficiente para llevar a cabo esta separación, con rendimientos superiores al 90% (grupo del Dr. Arturo Fernández).

Otro proceso térmico corresponde a la hidrólisis y a la formación de bromuros, partiendo de compuestos de calcio y hierro, según las siguientes reacciones:



Respecto a la energía nuclear, Japón cuenta con un reactor nuclear de alta temperatura, instalado en OARAI, es enfriado con helio y sale a temperatura de $800^\circ C$, el gas de enfriamiento se utiliza en un ciclo termoquímico, iodo-azufre, para la generación de hidrógeno. Este ciclo también puede realizarse directamente con energía solar (figura 6).

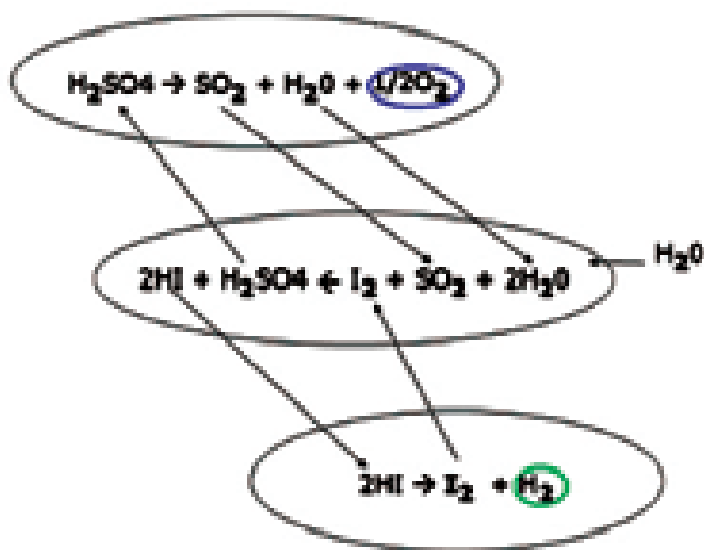


Figura 6. Producción termoquímica de hidrógeno por el método iodo-azufre.

Otro método de producción de hidrógeno es la electrólisis del agua, en donde muchos sistemas renovables pueden ser aprovechados, por ejemplo, la energía eólica, que es una fuente primaria, puede producir electricidad y con ésta hacer funcionar los electrolizadores. Éste es el sistema que se ha propuesto para generar una gran cantidad de hidrógeno en La Patagonia, con la finalidad de exportarlo, lo que ha sido llamado “el viento de La Patagonia exportado como hidrógeno líquido”; en la figura 7, se presenta

la primera planta de un electrolizador generador de hidrógeno a través de energía eólica en América Latina.



Figura 7. Primera planta de producción de hidrógeno a partir de energía eólica en Argentina. Cortesía del Dr. Juan C. Bolcich.

En la figura 8, se presenta un esquema de un electrolizador que puede utilizar electricidad de diferentes fuentes de energía primaria, entre ellas la energía solar. En dicha figura, un panel de celdas solares produce la energía eléctrica que hace funcionar al electrolizador, en el cual el agua se separa en sus componentes de acuerdo a la reacción global:



La producción de hidrógeno dependerá del desarrollo de las fuentes renovables; actualmente, las celdas fotovoltaicas y los aerogeneradores ya se están utilizando para la producción de hidrógeno, y algunas otras, como la biomasa y la geotérmica, están en investigación.

Aunque la electrólisis de agua es un sistema que ya se encuentra en funcionamiento, el precio del hidrógeno sigue siendo muy superior al de los combustibles fósiles, por lo que se investigan materiales que puedan bajar los costos, y eso lleva a los procesos electrocatalíticos, en los cuales se utiliza un compuesto que hace la reacción muy eficiente sin cambiar su forma química. La palabra catálisis se aplica en química para designar un producto que permite aumentar la velocidad de reacciones químicas sin sufrir alteración.

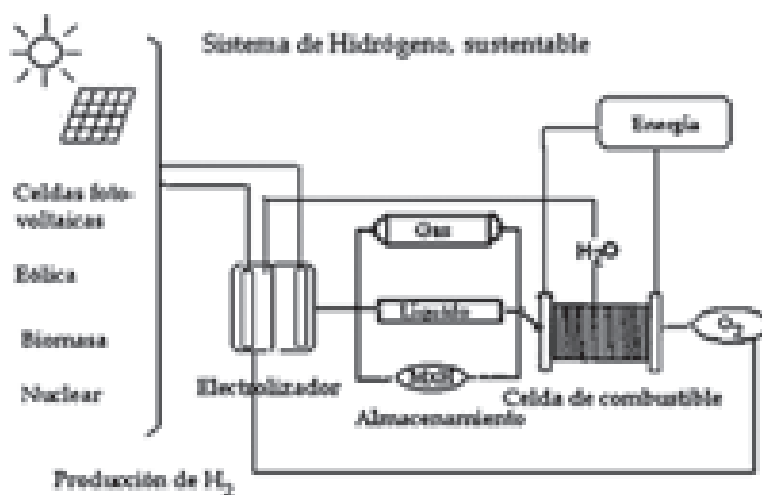


Figura 8. Diagrama de un sistema de hidrógeno sustentable.

En un electrolizador alcalino el hidrógeno se puede generar en una solución alcalina de KOH , la reacción que se lleva a cabo es la producción de hidrógeno en el cátodo (electrodo negativo que atrae los cationes) y de oxígeno en el ánodo (electrodo positivo que atrae los aniones), de acuerdo a las siguientes reacciones.



Estos electrolizadores alcalinos emplean níquel como cátodos, debido a que los estudios cinéticos realizados presentan los mejores resultados, aunado, a su resistencia a la corrosión. Las investigaciones recientes se enfocan en el desarrollo de materiales que permitan cubrir grandes superficies y utilicen compuestos de metales de transición. En cuanto a los ánodos, los electrodos comerciales son de níquel, sin embargo se realizan investigaciones para que sean substituidos por óxidos, parte de nuestras investigaciones en el ININ está orientada a esta área de investigación.

Otro tipo de electrolizadores son los que funcionan en medio ácido y utilizan membranas poliméricas de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés: Proton Exchanger Membrane), el costo del hidrógeno generado en estos electrolizadores es superior al de los generados en los electrolizadores alcalinos.

Los procesos fotoelectroquímicos, para la producción de hidrógeno, se basan en la utilización de energía solar; incluyen ensambles de diferentes capas de semiconductores que permiten la absorción de energía solar y su conversión por un sistema electrolítico a hidrógeno. Una revisión reciente de diversos compuestos ha sido reportada con una eficiencia máxima, hasta el momento, del 17%. En nuestro grupo, algunos estudios se han realizado con $CuInSe_2$, y aunque se forma hidrógeno, el material se degrada, un recubrimiento de Ru se está probando para darle estabilidad al semiconductor.

Los últimos procesos mencionados en la tabla 1 son los fotobiológicos y fermentativos; los primeros utilizan las algas verde azuladas (cianobacterias) que son los únicos organismos capaces de combinar la actividad fotosintética de las plantas con la fijación del nitrógeno de la bacteria, el producto de dichas reacciones es el hidrógeno. Los fermentativos utilizan bacterias que pueden ser aeróbicas facultativas o anaeróbicas, las cuales tienen rutas metabólicas para la producción de hidrógeno. En todos los países desarrollados, como Japón, Estados Unidos, Alemania, Noruega, etc., se realizan proyectos de

investigación en esta área. En México, varios grupos de la UNAM, CINVESTAV, ININ, entre otros, realizan igualmente este tipo de investigaciones.

En la figura 8, se observa, además, que el hidrógeno se almacena en diferentes formas al salir: gas, líquido y sólido como hidruros; la utilización posterior del hidrógeno dependerá de la elección del método de almacenamiento. De las formas de almacenamiento que se muestran en esta figura, las dos primeras se encuentran ya en forma comercial, y la última está en etapa de desarrollo. En nuestros días, se realizan investigaciones para el almacenamiento de hidrógeno en nuevos materiales, entre ellos están las zeolitas, los fulerenos, las microesferas de vidrio y los nanotubos de carbón, en donde se han reportado buenos resultados, utilizando estructuras modificadas con metales.

Finalmente, en la figura 8, se muestra cómo se puede aprovechar el hidrógeno en una celda de combustible: se utiliza oxígeno para llevar a cabo la reacción, pero también se puede usar aire. Las celdas de combustible generan electricidad y agua como producto de la reacción, ofreciendo limpieza y alta eficiencia en la generación de energía.

El hidrógeno, como combustible, es un gas incoloro, inodoro, insípido y no tóxico, es el más ligero de los gases y tiene una densidad de 0.0899 kg/m^3 a temperatura y presión normales, lo que equivale a 7% de la densidad del aire. Su punto de ebullición es de 20.3 K por lo que requiere de mucha energía para mantenerlo en estado líquido. El hidrógeno produce la mayor cantidad de energía por peso, pero no por volumen; su poder calorífico es de 23 Kcal/mol , dos veces el del gas natural que es de 12 Kcal/mol y 2.2 veces el de la gasolina, que es de 11 Kcal/mol .

El hidrógeno, en el transporte que utiliza celdas de combustible, presenta las siguientes ventajas: no hay emisiones de dióxido de carbono, acceso a una gran cantidad de fuentes de energía, menor ruido, entre las más importantes.

Las celdas de combustible son lo contrario de la electrólisis del agua; en 1844, Sir William Grove reportó que la unión del hidrógeno y el oxígeno en una celda electroquímica con electrodos de platino producían agua y electricidad.

Existen muchos tipos de celdas; como ilustración, en la figura 9, se presenta una celda alcalina cuyo electrolito es el hidróxido de sodio.

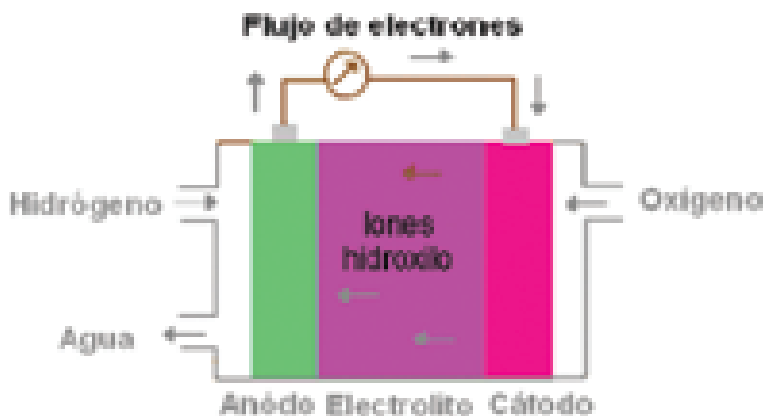
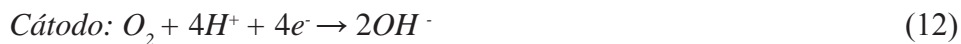


Figura 9. Diagrama del funcionamiento de una celda alcalina.

Las reacciones que se llevan a cabo en este tipo de celdas son:





Los costos reportados por el DOE en 2005, para el kilowatt-hora generado por el gas bajo presión (350 *bar*), fueron de 12 dólares; para el gas a presión a 700 *bar*, 16 dólares; para el hidrógeno líquido, 6 dólares; para hidruros complejos, 17 dólares y para hidruros químicos, 8 dólares. El objetivo, para el 2010, es la generación del kilowatt-hora a 4 dólares y para el 2015 a 2 dólares.

Los que creen en las ventajas del hidrógeno consideran que la economía de éste se establecerá para el año 2050. En los países en vías de desarrollo, es necesario tenerla en cuenta, en un mundo globalizado las grandes compañías trasnacionales pueden establecer sus tecnologías. En México, se realizan investigaciones para el desarrollo de esta tecnología; investigadores de la UNAM han ensamblado un coche utilizando una celda de combustible tipo PEM comprada en el extranjero, y el CINEVESTAV ha realizado un prototipo de un *go-kart* que funciona con una celda de combustible PEM construida en la misma institución. En cuanto a la producción de hidrógeno el IIE y el CIE han desarrollado un prototipo solar-hidrógeno.

La demanda de la energía en México, los problemas de contaminación y de salud presentan al hidrógeno como la tecnología más seductora para ser utilizada en la generación de energía eléctrica y como combustible en el transporte. Se quiere aumentar el desarrollo y pasar de 2,237 *kWh/año* por habitante a cifras que correspondan a los países en desarrollo, como Francia, que tienen un promedio de consumo energético por habitante de 8 000 *kWh/año*, sin afectar al ecosistema ni causar daños a la salud de la población.

Los beneficios del hidrógeno como portador de energía los podemos resumir en:

- a) El quemado directo de hidrógeno en un motor de combustión interna produce una pequeña cantidad de óxidos nitrosos, los cuales pueden ser eliminados con convertidores catalíticos; se utiliza oxígeno como oxidante; sólo se produce agua.
- b) En una celda de combustible que funciona con hidrógeno se genera electricidad, calor, y se elimina la formación de los óxidos nitrosos

En conclusión, ¿por qué hidrógeno?, porque el hidrógeno presenta los requerimientos para ser utilizado como un portador de energía y un combustible ecológico; porque evita la contaminación del ambiente y los daños a la salud, y porque si se obtiene de energías renovables es un sistema sustentable.

Bibliografía

- [1] Bergeoneau, Philippe, “L’hydrogene, les nouvelles techniques de l’energie”, en *Clefs du CEA*, vol. 50-51, 2004, pp.1-156.
- [2] Corti, S., *et al.*, “Signature of recent climate change in frequencies of natural atmospheric circulation regimes”, en *Nature*, vol. 398, 1999, pp.799-802.
- [3] Serfass, Patric, “National Hydrogen Association de Estados Unidos de América”, disponible en: <http://www.hydrogenassociation.org/media/>
- [4] Nejat Veziroglu, T., “International Association of Hydrogen Eenergy”, disponible en: <http://www.iahe.org/>
- [5] Aguilar, J., “Indicadores de la calidad del Aire. Instituto Nacional de Ecología”, disponible en: <http://www.ine.gob.mx/dgicur/calair/indicadores.html>
- [6] NREL, <http://www.nrel.gov/hydrogen/>
- [7] Fernández Valverde, Suilma M., “Hidrógeno, combustible para el futuro”, en *Contacto nuclear*, marzo 2003, pp.37-40.
- [8] Zweig, R.M. y J. Provenzano, “Pollution solution evolution. New opportunity for hydrogen”, en *Hydrogen energy progress XII*, Buenos Aires, vol. I, 1998, pp.169-176.
- [9] Fernández Valverde, Suilma M., “Transformaciones nucleares”, en *Ciencia y Desarrollo*, 23, 1978, pp.80-86
- [10] Laguna, *et al.*, “Introducción a la evaluación de los impactos de las termoeléctricas de México”, en libro electrónico. Ed. Instituto Nacional de Ecología. México, 2006, disponible en: <http://www.ine.gob.mx>
<http://www.interacademycouncil.net/CMS/Reports/11840/11901/11905.aspx>
- [11] Fernández Valverde, Suilma M., “Hydrogen the ecological fuel for Mexican future” en *Towards a cleaner planet: energy for the future*, Springer-Verlag, Berlín, 2007.

**MODIFICACIÓN DE LOS PROCESOS CONVENCIONALES
DE REFORMACIÓN DE VAPOR Y OXIDACIÓN PARCIAL DE
METANO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Alejandro López Ortiz, Thelma De los Ríos, Jesús Salinas Gutiérrez,
David Delgado Vigil, Virginia Collins-Martínez
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

Modificación de los procesos convencionales de reformación de vapor y oxidación parcial de metano para la producción de hidrógeno

Alejandro López Ortiz, Thelma De los Ríos, Jesús Salinas Gutiérrez,
David Delgado Vigil, Virginia Collins-Martínez
Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.

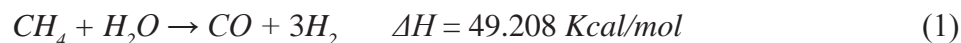
1. Introducción

La producción de energía, teniendo como base el hidrógeno, se ha propuesto en el ámbito internacional como una futura opción para una economía energéticamente limpia [1,2]. Actualmente, se desarrollan nuevas tecnologías para la obtención de hidrógeno, con la finalidad de ser aplicado como transporte de energía; además de permanecer como una importante materia prima para la industria química y petrolera. Los procesos convencionales (tecnologías comercialmente maduras) que durante años se han utilizado para la obtención de hidrógeno a gran escala (reformación de vapor, gasificación del carbón y oxidación parcial de metano) se han visto caracterizados por presentar altos costos de operación, bajas eficiencias y por ser energéticamente intensos [3,4].

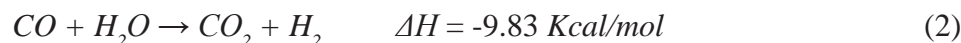
Una estrategia potencialmente efectiva, en el lapso en que las nuevas tecnologías a partir de recursos renovables (solar, eólica, etc.) lleguen a ser económicamente viables para producir hidrógeno a escala industrial, es la introducción de modificaciones a los procesos convencionales de producción de hidrógeno a base de combustibles fósiles (reformación de vapor y oxidación parcial) a fin de transformarlos en procesos más eficientes. Entre las ventajas más importantes de esta estrategia se encuentran: el empleo de la gran experiencia en la operación de estos procesos, así como la reutilización de la infraestructura existente en todo el mundo. De manera adicional, derivado de estas modificaciones, es posible disminuir en forma significativa las emisiones de bióxido de carbono (CO_2) producto de procesos más eficientes, amén de los efectos del calentamiento global que afectan al planeta. Por consecuencia, las modificaciones a los procesos convencionales, que derivan en mayores eficiencias en la de producción de hidrógeno (H_2), se han convertido en el puente esencial para alcanzar la tan esperada economía del hidrógeno [5].

2. Procesos Convencionales

El proceso convencional de reformación de vapor de metano consta de tres pasos: reformación (SMR), desplazamiento de vapor (wgs) y remoción de CO_2 . En el paso de reformación se alimenta una mezcla de gas natural (CH_4) con vapor de agua sobrecalentado (en una relación CH_4/H_2O de 3.5-4.5) a un reactor de lecho fijo (15 atm y 850°C) empacado con un catalizador de Ni soportado en Al_2O_3 , donde toma lugar la reacción endotérmica (1):

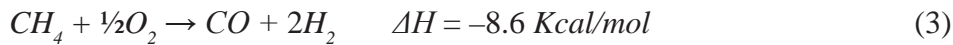


El gas de síntesis (típicamente 76% H_2 , 12% CO , 10% CO_2 y 1.3% CH_4) proveniente de este reactor se mezcla con vapor de agua adicional y el CO se convierte en CO_2 e H_2 , mediante la reacción de desplazamiento de vapor (wgs):



en dos reactores adiabáticos en serie: el primero a $T = 340-455^{\circ}\text{C}$, $P = 15-20 \text{ atm}$, que usa un catalizador de Cr-Fe y el segundo a $T = 200-215^{\circ}\text{C}$, $P = 15-20 \text{ atm}$ con un catalizador de Cu-Zn soportado en Al_2O_3 que produce una mezcla de gases con alto contenido de hidrógeno (87.3% H_2 , 10.7% CO_2 , 0.70% CO y 1.3% CH_4). Finalmente, el CO_2 es removido mediante una torre de absorción la cual utiliza una solución de aminas. Una vez saturada, esta solución es regenerada en una torre de destilación y reciclada de nuevo a la columna de absorción. El gas de producto de la torre de absorción tiene una composición aproximada de 98.2% H_2 , 0.01% CO_2 , 0.3% CO y 1.5% CH_4 . [6,7].

El concepto del proceso de oxidación parcial catalítico de hidrocarburos (POX) para la producción de hidrógeno es una tecnología ya establecida industrialmente hace muchos años. En comparación con el proceso de SMR, la oxidación parcial utiliza un reactor de cama fija simple donde el consumo de energía es menor, ya que la reacción POX es exotérmica (3):



Debido a que esta reacción genera un gas producto con una la relación de $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$, este proceso es ideal para la generación de metanol a través del proceso Fischer-Tropsch. Mediante la reacción POX, que utiliza catalizadores de Pt , Rh , Ru , Ir y Ni soportados en Al_2O_3 , es posible obtener conversiones de metano que pueden superar el 90%, acompañada de selectividades hacia H_2 del orden del 94% a temperaturas que van de $950-1200^{\circ}\text{C}$ [8]. Sin embargo, la mayor desventaja de este proceso es requerir una fuente de oxígeno de alta pureza para la alimentación del reactor POX, por lo que a menudo se construye una planta de oxígeno *in sitio*; ya que si se utilizara el aire como oxidante se necesitaría una planta de purificación para eliminar el N_2 , el cual haría que este proceso se encareciera. Además, la operación y construcción de una planta de oxígeno junto a la de oxidación parcial hace que este último proceso requiera de una inversión inicial muy alta.

Recientemente, con el fin de obtener mayores eficiencias en los procesos convencionales de producción de hidrógeno, se han hecho modificaciones a los procesos SMR y POX entre los que se encuentran: el proceso de reformación mejorado por absorción de CO_2 (SER) [9,10], el de desplazamiento de vapor combinado con absorción de CO_2 (AEWGS) [11,12] y el de oxidación parcial de metano mediante ciclos reducción-oxidación de un óxido metálico (POX-MeO) [2,13,14].

El objetivo del presente capítulo es mostrar el gran potencial de estas modificaciones y los últimos avances en investigación mediante dos casos de estudio relacionados con los procesos SER y POX-MeO para la producción de hidrógeno.

3. Caso de estudio 1: proceso de reformación mejorado por absorción de CO_2 para la producción de hidrógeno (SER)

El proceso SER (Sorption Enhanced Reforming) para la producción de hidrógeno de alta pureza consiste en un ciclo de dos pasos: reformación de metano y regeneración del absorbente de CO_2 . La figura 1 muestra un esquema del proceso SER.

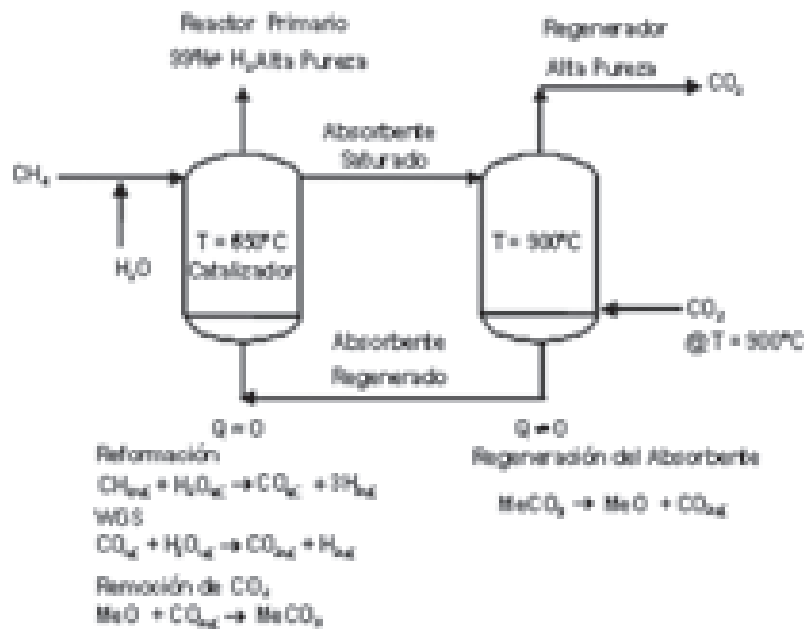


Figura 1. Diagrama del proceso SER para la producción de hidrógeno.

En el primer paso, metano y vapor de agua se alimentan a un reactor primario (650°C) donde la mezcla de un absorbente y un catalizador de reformación reaccionan mediante la combinación de las reacciones de reformación de vapor de metano (1), desplazamiento de vapor (wgs) (2) y la reacción de carbonatación (4):



donde el MeO es un óxido metálico el cual es susceptible de reaccionar con CO_2 para producir el carbonato del metal de origen alcalino ($MeCO_3$). En el segundo paso, el $MeCO_3$ es regenerado por la reacción inversa (4). El regenerador en este proceso tiene una función análoga a la de la unidad de remoción de CO_2 por medio de aminas en el proceso convencional; de este modo el principal gasto de energía ocurre en el proceso SER, el requerido por la regeneración del absorbente sólido de CO_2 . Sin embargo, se requiere menos energía en este paso de regeneración que en el reactor de reformación del proceso convencional. Finalmente, una vez decarbonatado el absorbente, dicha mezcla absorbente regenerado-catalizador, es recirculada al paso inicial del proceso.

Utilizando óxido de calcio (CaO) o dolomita ($CaO-MgO$) como el absorbente de CO_2 a 650°C, 15 atm y con una relación de alimentación de vapor de agua a metano (S/C) de 4, es posible alcanzar una conversión del CH_4 de alrededor del 88%, de tal manera que en un solo paso del proceso el gas producto contenga una concentración de H_2 igual o superior al 95% mol (base seca) [9,10]. Además, la combinación de las reacciones que ocurren en el reformador llega a ser, en conjunto, un sistema autosostenible debido a que el calor desprendido por las reacciones de intercambio de vapor de agua (wgs) y carbonatación (reacciones exotérmicas) es aproximadamente igual a la energía requerida por la reacción endotérmica de reformación.

La simulación del proceso que realizaron López y Harrison [9] dio como resultado ahorros de energía en el orden de 23% y la disminución de alrededor del 50% en la descarga de CO_2 a la atmósfera, en comparación con la del proceso convencional SMR. En este mismo trabajo se reportó que la durabilidad de la mezcla sólida dolomita-catalizador (Ni/Al_2O_3) como absorbente de CO_2 en multiciclos de absorción-regeneración, era capaz de resistir hasta 12 ciclos sin mostrar un deterioro importante del catalizador o de la dolomita.

Entre las principales ventajas que ofrece el proceso SER, con respecto al SMR, se encuentran: requiere menor número de pasos de proceso, permite una menor temperatura de reacción (650°C), elimina la necesidad de dos reactores y catalizadores de WGS y provee un ahorro potencial de energía de hasta un 20-25%. Además, en la reacción de regeneración del metal carbonatado se genera, como único producto gaseoso, CO_2 , el cual, debido a su alta pureza, puede ser utilizado como materia prima en otro proceso y así controlar las emisiones de gases de efecto invernadero.

En el proceso SER hay un aspecto fundamental para que todas las ventajas antes mencionadas puedan ser posibles; esto tiene que ver con la modificación del equilibrio termodinámico de reacción, ya que la presencia del absorbente de CO_2 impulsa la reacción de reformación hacia la producción adicional de hidrógeno a temperaturas menores (650°C) comparadas a las de un reactor convencional SMR (850°C). Esto puede observarse en la figura 2, en donde se compara la termodinámica del proceso SER (CaO como absorbente) con la del SMR convencional. En esta figura, se puede apreciar que bajo las mismas condiciones, en el proceso SER, es posible obtener H_2 con una pureza entre 95-98% mol en un rango de temperatura de $400\text{-}700^{\circ}\text{C}$, mientras que con el proceso SMR la máxima concentración de H_2 que puede obtenerse es de apenas de un 75% mol entre los $850\text{-}900^{\circ}\text{C}$.

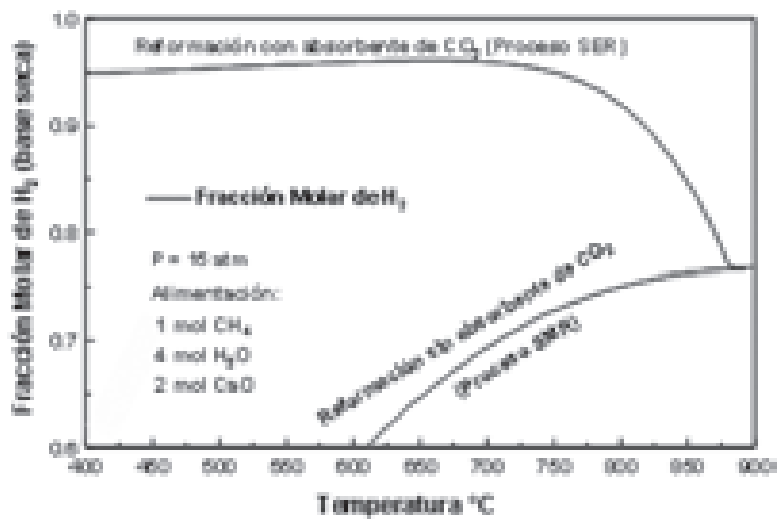


Figura 2. Comparación de la termodinámica del proceso SER y del SMR.

Una condición trascendental para que el proceso SER pueda llevarse a cabo en la práctica tiene que ver con la durabilidad del absorbente de CO_2 , ya que éste es recirculado de forma continua y debe conservar su actividad a través de un gran número de ciclos de absorción-regeneración. Los resultados de López y Harrison [9] determinaron que la cinética global de reacción y la conversión de carbonatación del absorbente presentan una disminución gradual a medida que aumenta el número de ciclos. Esta reducción paulatina fue atribuida a la sinterización de la dolomita (absorbente).

En la actualidad, los estudios concernientes al proceso SER se concentran en el desarrollo de nuevos esquemas de proceso (por ejemplo, sistemas de lecho fluidizado), diferentes cargas (etano, etanol, metanol, etc.) y en el desarrollo y aplicación de diferentes absorbentes de CO_2 , con la finalidad de generar hidrógeno de manera estable, continua y económica. En forma paralela, las últimas investigaciones de absorbentes de CO_2 , se enfocan en conservar su actividad después de una gran cantidad de ciclos de absorción-regeneración (durabilidad), en la estabilidad a cambios térmicos continuos, en incrementar la capacidad de almacenamiento de CO_2 ; así como en la resistencia a impurezas contenidas en el gas de producto.

Pasadas investigaciones en el campo de los absorbentes de CO_2 indican que los materiales de origen mineral, base calcio (CaO , dolomita, huntita, etc.), presentan sinterización después de varios ciclos de absorción-regeneración [15-17]. Recientemente, a partir del trabajo de Ohashi *et al.* [18], quienes desarrollaron el primer absorbente sintético basado en zirconato de litio (Li_2ZrO_3) con una alta estabilidad térmica, surgió un importante aspecto de investigación en este campo, con nuevos absorbentes sintéticos como el orto-silicato de litio (Li_4SiO_4) [19] y zirconato de sodio (Na_2ZrO_3). Este último fue desarrollado en nuestro laboratorio [10], así como sus variantes en mezclas y dopajes [20-26], presentando una mayor capacidad de absorción de CO_2 y excepcional estabilidad térmica. Sin embargo, es necesario evaluar estos nuevos absorbentes de forma experimental bajo el esquema SER, por lo que aún hay mucho trabajo por realizar en esta área de investigación.

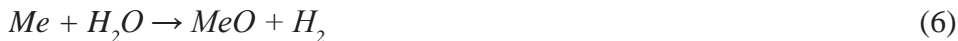
4. Caso de estudio 2: proceso de oxidación parcial de metano mediante ciclos óxido reducción de un óxido metálico (POX-MeO)

Los antecedentes del proceso POX-MeO se reportan en los estudios de De Simó [27], Lewis [28] y Mayland *et al.* (1951), los cuales utilizaron el concepto del óxido metálico donador de oxígeno aplicado al proceso de gasificación de carbón. En la última década (1998-2008), surgió una versión modificada de este proceso, misma que fue nombrada *Tecnología Redox* [29], la cual está basada en los ciclos reducción-oxidación de los óxidos de hierro. Estos ciclos redox consistieron en atmósferas alternas de gas de síntesis y vapor de agua para las etapas de reducción y oxidación, respectivamente.

El proceso POX-MeO para la oxidación parcial de metano consiste en un ciclo de dos etapas: reducción-oxidación (redox) de óxidos metálicos para la producción de gas de síntesis e hidrógeno. En la primera, el oxígeno requerido para la reacción de oxidación parcial se suministra mediante un material que almacena oxígeno, un óxido metálico (MeO). Este oxígeno se libera bajo una atmósfera reductora (metano) y posiblemente un catalizador de oxidación parcial produciendo gas de síntesis mediante la siguiente reacción.



Donde el Me es el metal reducido. En el segundo paso del proceso, el material reducido (Me) es reoxidado con vapor de agua por medio de:



de tal forma que el óxido metálico regenerado (MeO) es enviado al inicio del proceso creando un sistema continuo y produciendo hidrógeno adicional a la primera etapa [2]. A este proceso se le ha denominado de forma genérica POX-MeO. La figura 3 presenta el diagrama del proceso POX-MeO.

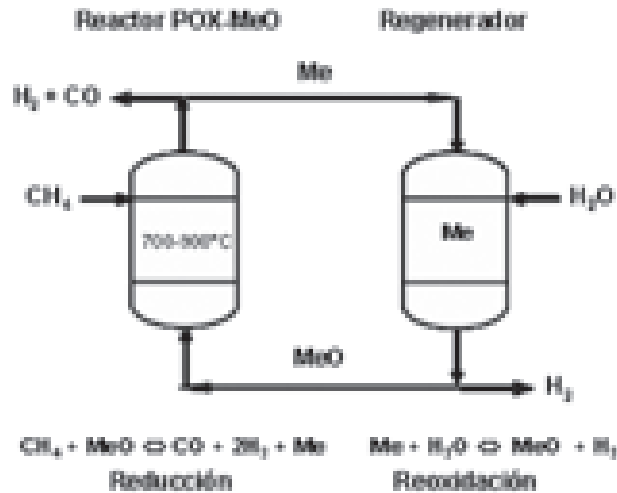


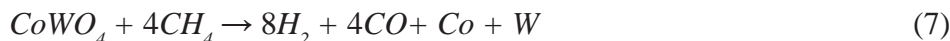
Figura 3. Diagrama del proceso POX-MeO para la producción de hidrógeno.

Por lo tanto, las características que un MeO debe de cumplir para producir H_2 bajo este esquema de reacción son las siguientes: *a)* debe ser térmicamente estable, esto consiste en retener su actividad al ser expuesto a cambios de atmósferas de gas y altas temperaturas; *b)* el material debe ser capaz de almacenar y liberar oxígeno en forma cíclica bajo las condiciones de la reacción de oxidación parcial, para producir gas de síntesis durante su reducción e hidrógeno mientras es reoxidado. Entre las principales ventajas de este proceso se encuentran la eliminación de la planta de oxígeno *in situ* y la producción de hidrógeno adicional en la etapa de regeneración del óxido metálico, ya que el H_2 se genera tanto en la etapa de oxidación parcial de metano como en la de regeneración del MeO .

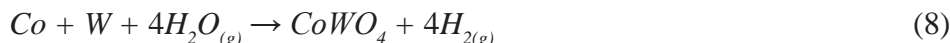
La estabilidad térmica de los óxidos metálicos para el proceso $POX-MeO$ ha sido el centro de muchas investigaciones en años recientes (Takenaka *et al.*, 2004a y b). De Los Ríos Castillo *et al.* [13] estudiaron al Co_3O_4 como transportador de oxígeno para la reacción de oxidación parcial de metano, donde muestran evidencia del pobre comportamiento térmico que presenta este óxido bajo las condiciones de reacción, el cual se traduce en una pérdida gradual de su capacidad redox conforme el número de ciclos se incrementa. Quizá uno de los conceptos más exitosos para conceder estabilidad térmica al transportador (*carrier*) de oxígeno fue el aplicado por De Los Ríos Castillo *et al.* [14], quienes sugieren que el uso de una estructura cristalina tipo espinela Co_2TiO_4 inhibe la migración de las partículas de cobalto, y evita, así, la sinterización de éste durante los ciclos redox de H_2 /Aire a $700^\circ C$.

La figura 4 muestra un termograma (TGA, % peso vs tiempo) de cinco ciclos consecutivos de reducción: $Co_2TiO_4 + 2H_2 \rightarrow 2Co + TiO_2 + 2H_2O$ y oxidación: $2Co + TiO_2 + O_2 \rightarrow Co_2TiO_4$, en los que se puede apreciar una actividad estable del *carrier* de oxígeno (cobalto) desde su estado oxidado Co_2TiO_4 hasta su estado reducido como $Co + TiO_2$. Sin embargo, ese estudio se concentró en demostrar la estabilidad térmica del *carrier* de oxígeno utilizando únicamente H_2 como gas reductor.

De Los Ríos Castillo *et al.* [13] encontraron que el espinel tungstenato de cobalto ($CoWO_4$) es presumiblemente un material capaz de reducirse con metano y de reoxidarse con vapor de agua en forma cíclica. En ese estudio se presenta un análisis termodinámico en donde, a partir de una mezcla equimolar de $CoWO_4$ y CH_4 es posible producir gas de síntesis mediante:



y ser reoxidado por la siguiente reacción:



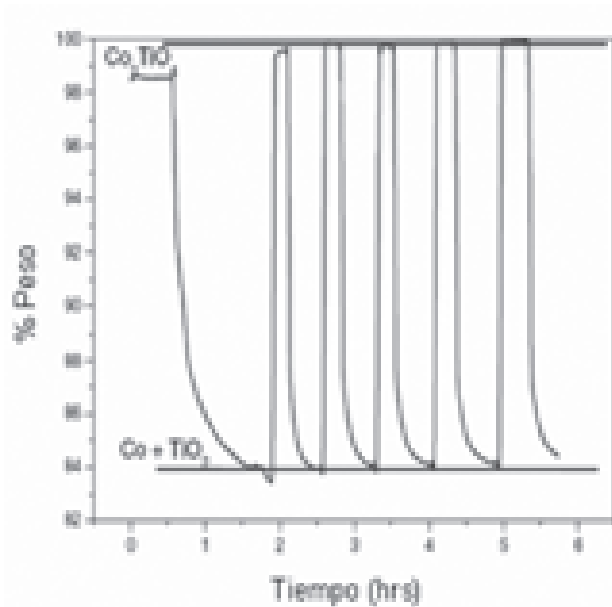


Figura 4. Evaluación redox por TGA del Co_2TiO_4 como transportador de O_2 .

Experimentalmente De Los Ríos Castillo *et al.* [13] mediante análisis termogravimétrico (TGA), evaluaron dichas reacciones, siendo térmicamente estable este material después de 10 ciclos redox sin una importante reducción en su actividad a 850°C , como se muestra en la figura 5.

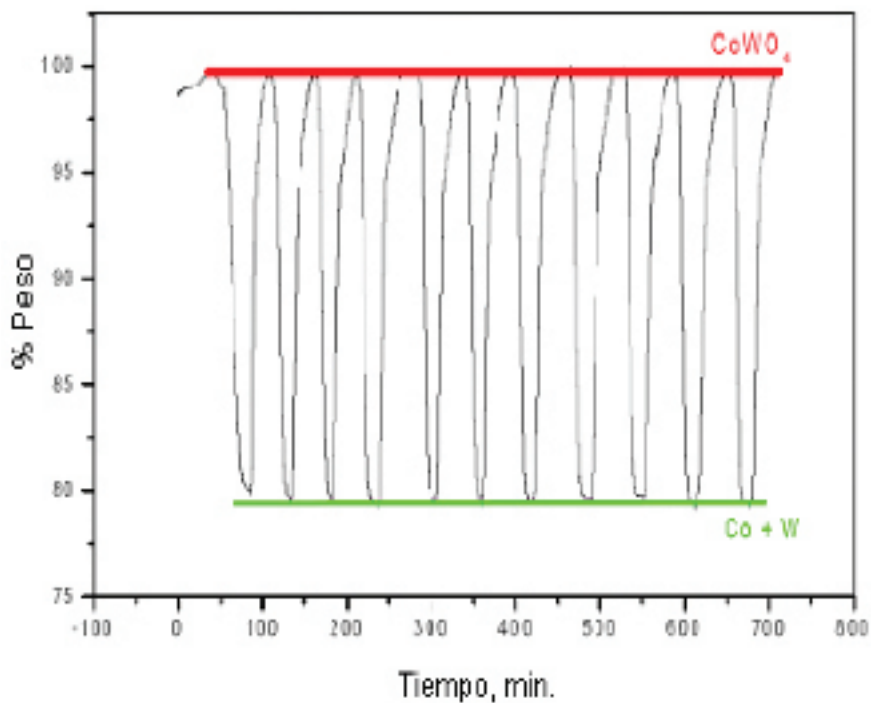


Figura 5. TGA de 10 ciclos redox del CoWO_4 .

No obstante, en dichos estudios no se reporta la composición ni la concentración del gas producido; por lo tanto, el concepto del proceso *POX-MeO* no se probó de forma completa. En un estudio reciente, De Los Ríos Castillo *et al.* [13] evaluaron la producción de gas de síntesis en la etapa de reducción del CoWO_4 (*CW*) bajo el esquema del proceso *POX-MeO* y como transportador de oxígeno en ciclos redox de 5%

CH_4/Ar y 5% H_2O/Ar a $900^\circ C$. En la figura 6, se presenta el seguimiento de reacción realizado por TGA y análisis del producto de salida por cromatografía de gases (GC).

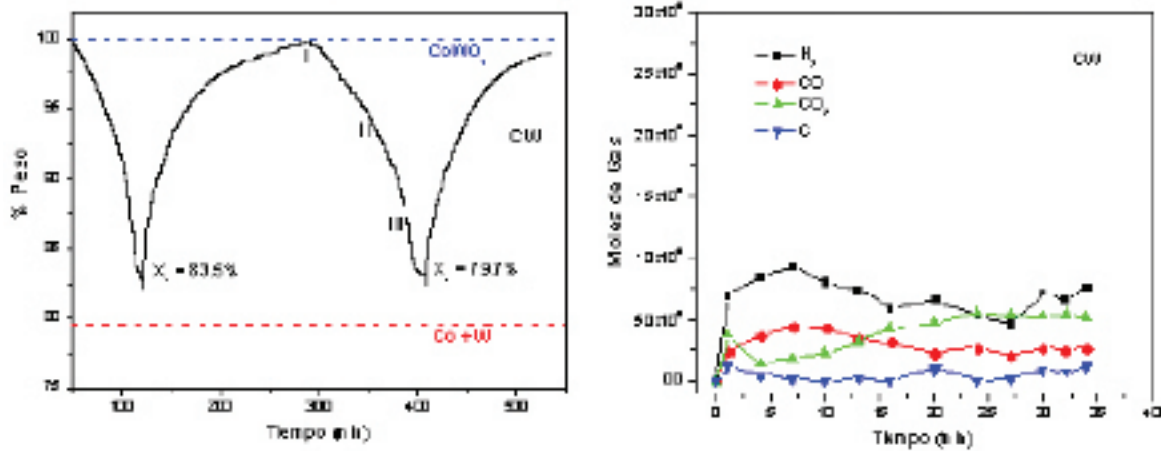
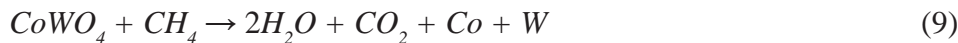


Figura 6. Evaluación redox por TGA y seguimiento de reacción por GC del $CoWO_4$.

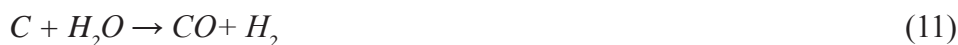
En esta figura, se puede observar que durante la reducción del CW (TGA disminución en el peso, izquierda) de dos ciclos consecutivos se alcanzan conversiones de 83.5 y 79.7% (reacción 7), además de que los resultados de composición del gas producto (análisis por GC, derecha) indican que tanto la oxidación parcial como la total están presentes ya que al inicio (1 a 10 minutos) se presenta una clara inclinación hacia la reacción de oxidación parcial del metano (reacción 7). Pero a mayores tiempos de reducción (20-35 min) la tendencia se inclina a la disminución de la oxidación parcial con el incremento paulatino de la oxidación total, lo cual genera un incremento en la concentración de CO_2 en forma gradual hacia el final de la reacción. Por lo tanto, la oxidación total del metano (9):



es una reacción competitiva de la oxidación parcial (7) que se lleva a cabo de forma simultánea. También es importante observar que se presenta otra reacción paralela a las anteriores y que, de acuerdo al seguimiento de reacción por CG (figura 6), existe la formación de carbón mediante la pirólisis del metano:



lo cual lleva a una producción extra de hidrógeno. Considerando esto último, es muy probable que para la etapa de oxidación, la formación de hidrógeno, por la reacción (8), esté acompañada de CO y CO_2 , productos de la gasificación del carbón (previamente depositado) con vapor de agua mediante:



lo cual concuerda con el análisis termodinámico realizado por De Los Ríos Castillo *et al.* [12]. De acuerdo con los datos experimentales presentados en este caso de estudio, resulta evidente que la combinación de un *carrier* de oxígeno que presente una buena estabilidad térmica (a altas temperaturas) acompañada de la

formación de gas de síntesis durante su reducción con CH_4 (como es el caso del $CoWO_4$) y la producción de hidrógeno adicional en la etapa de regeneración del óxido metálico den como consecuencia un proceso $POX-MeO$ más eficiente y económico, comparado con su antecesor POX . Finalmente, resta verificar y evaluar, de forma experimental, la producción de H_2 y óxidos de carbono (CO y CO_2 productos de las reacciones 11 y 12) para el $CoWO_4$, así como efectuar dicho proceso a escala reactor *bench*, por lo que aún hay mucho trabajo de investigación por realizar desde este concepto de proceso.

4. Conclusiones

La modificación del proceso convencional de reformación de vapor (SMR) para la producción de hidrógeno mediante la incorporación de un absorbente para remover CO_2 (SER) en el reformador tiene ventajas sobre el proceso convencional: desplaza el equilibrio de la reacción de reformación hacia la producción adicional de hidrógeno a temperaturas menores, disminuyendo, así, el costo de producción de hidrógeno entre un 25-30%, debido a la reducción en los costos de capital y operación. Además, durante la etapa de regeneración es posible producir una corriente de CO_2 de alta pureza, la cual es susceptible a reutilizarse para fines industriales.

Por otro lado, la variación del proceso convencional de oxidación parcial de metano (POX) introduce un óxido metálico (MeO) como transportador de oxígeno que, mediante la reducción a su estado metálico (Me) provee el oxígeno necesario para la reacción de oxidación parcial generando gas de síntesis. Además se produce H_2 a través de su reoxidación con vapor de agua. Esta modificación (proceso $POX-MeO$) presenta como principales ventajas, con respecto al proceso típico: la eliminación de la planta de oxígeno *in sitio*, la obtención de altas conversiones y la reducción en la temperatura de operación; las cuales llevarán a disminuir costos energéticos y de operación. Además, la producción de H_2 durante la etapa de reoxidación crea la posibilidad de generar un gas de síntesis rico en hidrógeno.

Bibliografía

- [1] U. S. Department of Energy (DOE), Hydrogen Program, "Proceedings of the 2001 Hydrogen Program Review Meeting, U.S".
- [2] Sosa, Vazquez M., *et al.*, "Study of the stabilizing effect of Al_2O_3 and ZrO_2 in mixed metal oxides of Cu for hydrogen production through REDOX cycles", en *Catalysis Today*, vol. 107, 2005, pp.831-837.
- [3] Harrison, D. P., "The role of solids in CO_2 capture, a mini review", Department of Chemical Engineering, Louisiana State University, Baton Rouge, Louisiana 70803. 2004, disponible en: <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/nonpeer/441.pdf>
- [4] Czielska, F., *et al.*, "Avoidable thermodynamic inefficiencies and costs in an externally fired combined cycle power plant", en *Energy*, vol. 31, 2006, pp.1472-1489.
- [5] Simbeck, D. R., CO_2 Capture and Storage "The essential bridge to the hydrogen economy", en *6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-6)*, Kyoto, Japan, october, 2002.
- [6] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, vol. 12, 1984, pp.950-982.
- [7] Baade W. G., *et al.*, "Generate hydrogen for reformulated gasoline and clean diesel requirements", en *Hydrocarbon Processing*, vol.72, núm. 1, pp.77-85.
- [8] PECJ, Petroleum Energy Center of Japan, Japanese Technical Report, 1999 Survey 7 "Synthetic gas production technology by catalytic partial oxidation of natural gas", disponible en: <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/nonpeer/441.pdf>
- [9] Balasubramanian B., *et al.*, "Hydrogen from natural gas in a single-step process", en *Chemical Engineering Science*, vol. 54, 1999, pp.3543-3552.
- [10] López, A. y D. P Harrison., "Hydrogen production using sorption-enhanced reaction", en *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, 2001, pp.5102-5109.
- [11] Harrison, D. P., *et al.*, "A calcium oxide sorbent process for bulk separation of carbon dioxide", en *Advanced Coal-Fired Power System 93 Review Meeting*, Morgantown, West Virginia, 28 June, 1993, disponible en: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/annual_review2001.html
- [12] Escobedo, B. M., *et al.*, "Thermodynamic analysis for the production of hydrogen through water gas shift combined with CO_2 absorption (Sorption Enhanced Water Gas Shift, SEWGS)", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 6, núm. A51, 2008, p.18.
- [13] De Los Ríos T., *et al.*, "Synthesis, characterization and stability performance of $CoWO_4$ as oxygen carrier under redox cycles towards syngas production", en *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5, núm. A3, 2007.
- [14] De Los Ríos T., *et al.*, "Redox stabilization effect of TiO_2 in Co_3O_4 as oxygen carrier for the production of hydrogen through POX and chemical looping processes", en *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 3, núm. A33, 2005.
- [15] Silaban A. y D. P Harrison. "Characteristics of the reversible reaction between CO_2 and calcined dolomite", en *Chemical Engineering Communication*, vol. 147, 1996, p.149.
- [16] Han, C., y D. P.Harrison, "Multicycle performance of a single-step process for H_2 production", en *Science Technology*, vol. 32, 1997, p.681.
- [17] Bandi, A., "In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation", en *5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperature*, Morgantown, 2002.
- [18] Ohashi, T. y K. Nakagawa, "Effect of potassium carbonate additive on CO_2 absorption in lithium zirconate powder", in materials and devices research laboratories, research and development center, toshiba corporation, Kawasaki, Japan. Materials Research Society Symposium Proceedings, *Solid State Chemistry of Inorganic Materials II*, vol. 547, 1999, pp.249-254.

- [19] Kato, M., “ CO_2 separation techniques using lithium containing oxide”, en *6th Workshop of the International Test Network for CO_2 Capture*, Trondheim, 2004.
- [20] Kato, M.; *et al.*, “Novel CO_2 absorbents using lithium-containing oxides”, In Toshiba Corporation, INTERMAC, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers’ Association, Joint Technical Conference, Paper ID: SE-3, 2001, p.1021.
- [21] Ida J., Lin, Y. S., “Mechanism of high-temperature CO_2 sorption on lithium zirconate”, en *Environmental Science Technology*, vol. 37, 2003, 1999.
- [22] Barraza D., *et al.*, “Kinetic study and modeling of the high temperature CO_2 capture by Na_2ZrO_3 solid sorbent”, en *AIChE Annual Meeting*, Cincinnati, USA, nov. 2005.
- [23] Escobedo M., *et al.*, “A new synthesis route to Li_4SiO_4 as CO_2 catalytic/sorbent”, en *Catalysis Today*, vol. 107-108, 2005, pp.863-867.
- [24] Guzmán V., *et al.*, “Synthesis, characterization and evaluation of sodium doped lithium zirconate as a high temperature CO_2 absorbent”, en *Journal New Material of Electrochemical System*, vol. 11, núm. 2, 2008, pp.131-136.
- [25] Gamboa L., *et al.*, “Synthesis, characterization and high temperature CO_2 capture evaluation of Li_2ZrO_3 - Na_2ZrO_3 mixtures”, en *Journal New Material of Electrochemical System*, vol. 11, núm. 2, 2008, pp.137-142.
- [26] Barraza D., *et al.*, “The effect of Li as a dopant in Na_2ZrO_3 high temperature CO_2 acceptor”, en *AIChE Annual Meeting*, nov. 2004, 263d.
- [27] De Simó M., U.S. Patent No. 1,899,184, assigned to Shell Development Company, 1933.
- [28] Lewis W. K., U.S. Patent No. 2,607,670, assigned to Standard Oil Development Co, 1952.
- [29] Sime R., *et al.*, “The redox process for producing hydrogen from woody biomass”, en *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, 2003, p.491.

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES

Miguel Ángel García Contreras
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Métodos de síntesis de electrocatalizadores

Miguel Ángel García Contreras

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

1. Introducción

Las celdas de combustible pueden realizar directamente una eficiente conversión de combustibles para generar electricidad. La efectividad de los dispositivos comunes para convertir energía, como las máquinas de calor que dependen de la combustión de comburentes fósiles, está limitada por el ciclo de Carnot.

La máxima eficiencia de esos dispositivos es generalmente $\leq 40\%$, en contraste con las celdas de combustible que están entre 40-60% por la conversión electroquímica de combustibles. Si el calor de desecho se utiliza, pueden obtenerse eficiencias mayores de alrededor del 80% [1].

Los seis principales tipos de celdas de combustible han estado en diferentes etapas de desarrollo. Los factores cruciales en las celdas de combustible son los electrocatalizadores a utilizarse en el cátodo y en el ánodo. Durante varias décadas, se han probado muchos electrocatalizadores para su posible aplicación en celdas de combustible. El tipo de electrocatalizador a utilizar depende de manera crítica de la naturaleza de la celda de combustible. El tipo de electrolito, en cualquier celda de combustible, y la temperatura de operación son características fundamentales al considerar electrocatalizadores efectivos que deban ser estables durante la operación de la celda. Muchos electrocatalizadores son estables en solución alcalina y, por lo tanto, son adecuados para las celdas de combustible alcalino. Para las celdas de combustible que utilizan electrolitos ácidos, es mucho más difícil lograr la estabilidad de los electrocatalizadores.

Un electrocatalizador es un material que influye en la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo. Idealmente, un electrocatalizador a considerar para una cierta reacción deberá tener la mayor actividad posible y también una buena selectividad. Para lo anterior, y ya que la catálisis es un efecto de superficie, el material electrocatalítico necesita tener la mayor área superficial posible; por lo tanto, en muchos casos el electrocatalizador se dispersa sobre un soporte conductor, tal como el carbón.

La tabla 1 presenta los electrocatalizadores utilizados para los varios tipos de celdas de combustible [2].

Celda de combustible	Catalizador anódico	Catalizador catódico
Alcalina	<i>Pt/Au, Pt, Ag</i>	<i>Pt/Au, Pt, Ag</i>
Membrana de intercambio protónico	<i>Pt, Pt/Ru</i>	<i>Pt</i>
Ácido fosfórico	<i>Pt</i>	<i>Pt/Cr/Co, Pt/Ni</i>
Carbonato fundido	<i>Ni, Ni/Cr</i>	<i>Li/NiO</i>
Óxido sólido	<i>Ni/ZrO₂</i>	<i>La SrMnO₃</i>
Metanol directo	<i>Pt</i>	<i>Pt</i>

Tabla 1. Electrocatalizadores utilizados en celdas de combustible.

2. Metodologías de preparación

En la búsqueda de materiales electrocatalíticos útiles para celdas de combustibles, se ha utilizado una considerable cantidad de técnicas de preparación, debido a la gran influencia que tiene la síntesis del electrocatalizador en sus propiedades físicas y químicas y, por lo tanto, en su funcionamiento en la superficie de los electrodos. Las propiedades que se buscan al preparar electrocatalizadores son, entre otras: gran área superficial, orientación cristalográfica preferencial, distancia interatómica favorable, efectos electrónicos que propicien la reacción deseada, estabilidad en el electrolito utilizado, etc. [3].

Como se observa en la tabla 1, el platino (*Pt*) es, en la mayoría de los casos, el principal elemento utilizado en los electrocatalizadores, ya sea solo o combinado. Pero, debido a su alto costo y a su escasez, la tendencia ha sido, en varias décadas, desarrollar materiales con actividad catalítica similar o mejor, pero con otros elementos, sustituyendo al platino parcial o totalmente.

La lista de electrocatalizadores que se ha probado con resultados relativamente alentadores incluye calcogenuros, macrociclos, complejos, bimetálicos (dos metales sobre un mismo soporte pero sin formar aleación), aleaciones ordenadas (compuesto intermetálico), aleaciones desordenadas (soluciones sólidas) y otros. Es necesario notar que la mayoría de los electrocatalizadores ensayados está formada por partículas nanométricas. Como es conocido, dicha característica confiere propiedades físicas y químicas superiores a los mismos compuestos o elementos que cuando se tienen en forma masiva.

Como se mencionó, los métodos de preparación influyen en las propiedades de los electrocatalizadores, por lo que se han ensayado una diversidad de técnicas que incluyen procesos tales como: impregnación, precipitación, reducción, deposición, descomposición, disolución, formación de complejos, adsorción, sinterización, fusión, electrodeposición, *sputtering*, tratamiento térmico, aleado mecánico o molienda de alta energía, depósito químico en fase vapor (térmico o con plasma) y otros. Cada método de síntesis de electrocatalizadores reportado incluye uno o varios de esos procesos. En muchos casos, los métodos de síntesis utilizados incluyen variantes para lograr la obtención de algún electrocatalizador con características específicas como forma, especie química, tamaño de partícula, resistencia a la disolución, etcétera.

La siguiente presentación de métodos de síntesis de electrocatalizadores no es exhaustiva, pero se ha intentado incluir una variedad de técnicas que sea ilustrativa y representativa de la gran labor desarrollada en este campo durante varias décadas. En todos los casos, se menciona la referencia adecuada para que el lector interesado pueda extender el conocimiento en una u otra metodología de síntesis.

2.1. Síntesis química

Es la metodología más utilizada debido al gran número de combinaciones de procesos que pueden incluirse para preparar un electrocatalizador específico. Prácticamente, para sintetizar cualquier electrocatalizador, el diseño de experimentos tiene que adecuarse según los elementos involucrados, precursores utilizados, agentes reductores, condiciones de temperatura, pH, etc. Ejemplos de electrocatalizadores preparados por síntesis química:

2.1.1. Preparación de electrocatalizador binario en *clusters* finos (3-4 nm) *Pt+Ru* soportado en carbón (*Vulcan XC-72R*) con área específica $\approx 80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La figura 1 presenta el diagrama de flujo para la preparación. Se utilizan reactivos de grado analítico [4].

- La reducción de ácido cloroplátnico se realiza agregando polvo de bisulfito de sodio; simultáneamente, hay desprendimiento de *HCl* y se obtiene un intermedio soluble incoloro de platino.
- Se ajusta el pH a 5 agregando unos mililitros de Na_2CO_3 para evitar la pérdida del complejo de sulfito de platino al generarse el *HCl* y reducirse el pH; hay desprendimiento de CO_2 .

- El color de la solución cambia a amarillo claro y se reduce el pH al agregar peróxido de hidrógeno para originar una descomposición oxidante; al mismo tiempo, se ajusta el pH a 5 agregando solución de *NaOH*, se calienta a 65-70°C.
- Se agrega solución de *RuCl₃* en forma de gotas y se obtiene un producto coloidal de color café. Nuevamente se ajusta el pH a 5 agregando solución de *NaOH*.
- En la primera etapa de la adición, hay un desprendimiento brusco de oxígeno. Al terminar el desprendimiento de oxígeno, se agrega polvo de carbón *Vulcan XC-72R* y se agita vigorosamente la solución coloidal en presencia o ausencia de burbujeo de *H₂*.
- El depósito de *clusters* del electrocatalizador binario de *Pt* y *Ru* se efectúa en 30 minutos, calentando a 90°C.
- Se realiza un lavado para remover trazas de cloruros.
- Se filtra y se seca el material a 60°C al aire.
- Se colecta el electrocatalizador y los residuos se descargan al filtrado.

Se han utilizado varios métodos para preparar este electrocatalizador: el método Adams [5], Raney [6], el ad-atómico [7], el de electrodeposición de una solución de sales mezcladas de *Pt* y *Ru* [8] y reducción química de una solución de sales similar [9]; se ha reportado que ninguno de esos métodos resulta adecuado, ni en simplicidad ni en el resultado del electrocatalizador [4].

En el método descrito, las etapas incluidas hasta la adición de peróxido de hidrógeno son similares a las propuestas en el método para preparar *clusters* finos de *Pt* puro reportado por Petrow y Allen [10].

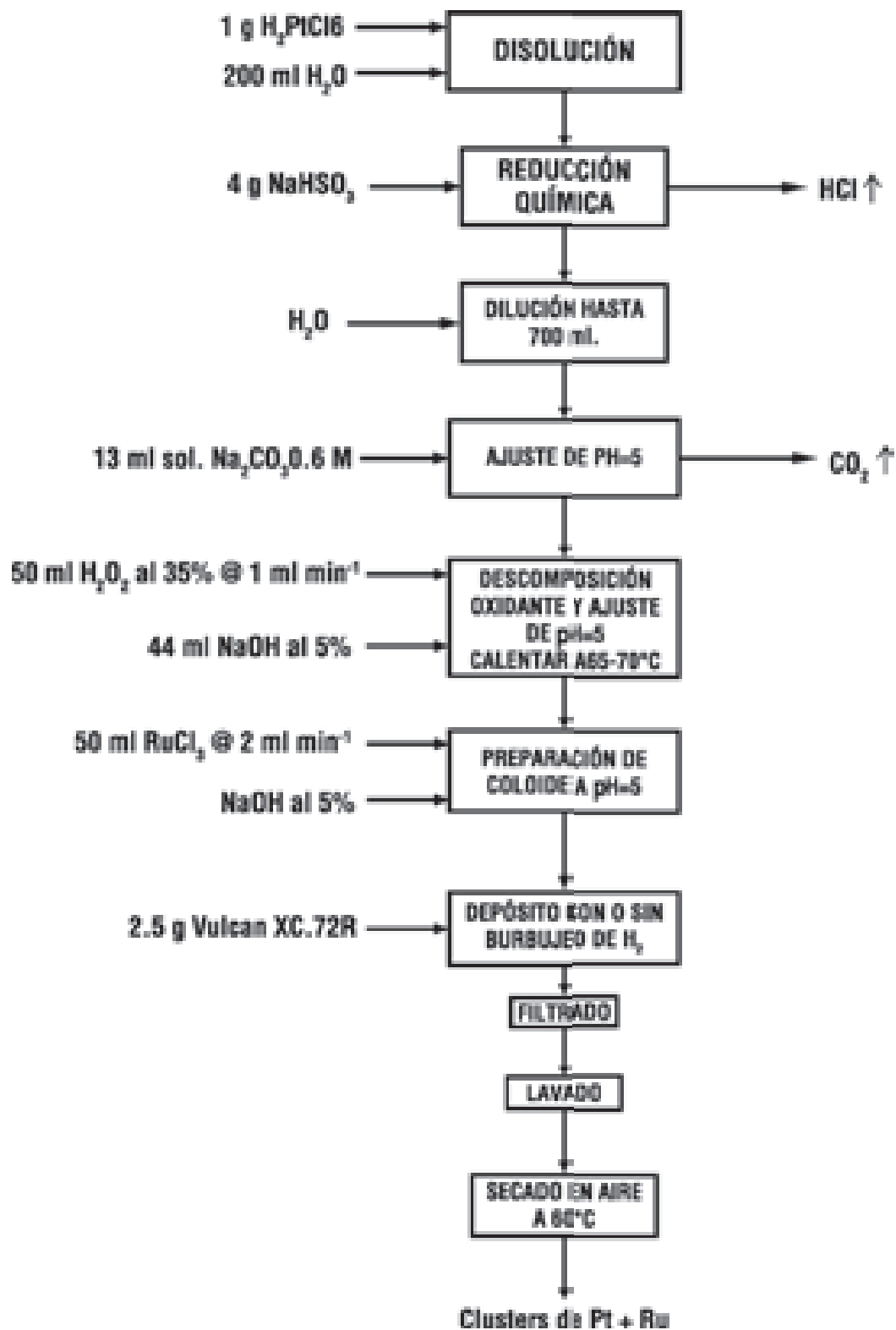
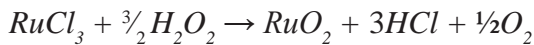
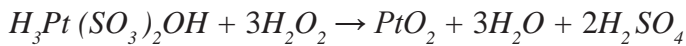
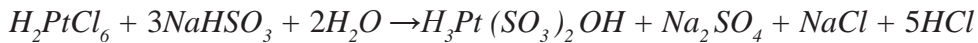


Figura 1. Diagrama de flujo para la preparación de electrocatalizador en clusters de Pt+Ru soportado en carbón.

Para las etapas principales del método descrito anteriormente se proponen las siguientes reacciones químicas:



2.1.2. Preparación de electrocatalizadores por impregnación:

2.1.2.1. Electrocatalizador *PtCoCr* [11]:

Esta aleación se preparó soportando un catalizador de platino en *Vulcan XC-72*, adquirido del proveedor E-Tek Corp.

- El catalizador fue impregnado con soluciones de nitrato de cobalto y nitrato crómico.
- Posteriormente, se formó la aleación por medio de reducción carbo-térmico a 926°C.
- Se mantuvo una atmósfera de N_2 con el carbón actuando como agente reductor).

2.1.2.2. Electrocatalizadores bimetálicos de *PtCr* soportados en carbón [12]:

Se utilizó una serie de catalizadores *Pt/C* comerciales (Johnson Matthey Company) con un 10% de *Pt*.

- Los catalizadores fueron impregnados con solución acuosa de dicromato de amonio $[(NH_4)_2Cr_2O_4]$, con relación atómica de *Pt* a *Cr* de 3:1.
- Los catalizadores fueron reducidos a 400°C por 3 horas en flujo de H_2 .
- Se sometieron a tratamiento térmico a 400, 700, 900 y 1200°C por dos horas con corriente de *He*.
- La mitad de la cantidad de cada catalizador se colocó en solución 1M de H_2SO_4 por un día a temperatura ambiente para incrementar el área superficial del *Pt* por disolución de la porción sin alear de *Cr* (óxidos e hidróxidos).

2.1.2.3. Electrocatalizador de *Pt* disperso en carbón [13]:

Se prepararon muestras de *Pt* sobre *Vulcan XV-72* por impregnación.

- Se prepararon soluciones de $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ en HNO_3 diluido en la concentración requerida.
- Se agregó *Vulcan XC-72* para obtener proporciones de 5 y 20% *Pt/C*.
- Se evaporó a sequedad en aire a 260°C durante 3 horas.

2.1.3. Preparación de electrocatalizadores por reducción química con borohidruro de sodio:

2.1.3.1. Electrocatalizador *Pt-Co/C* [14]:

- Este electrocatalizador se prepara por impregnación de carbón de gran área superficial
- Se utilizan soluciones de ácido cloro platinico e hidróxido de cobalto.
- Los metales se reducen a temperatura ambiente agregando lentamente solución de borohidruro de sodio.
- Se utiliza un baño ultrasónico para homogeneización de la reacción.

2.1.3.2. Electrocatalizador *Pd-Co-Mo* [15]:

- Se elaboran soluciones de hexcloropladato de amonio y de $Co(NO_3)_3$.
- Se agregan a una suspensión con agitación de *Vulcan XC-72R* en agua desionizada
- La mezcla se agita en un baño ultrasónico por 30 minutos.
- Se añaden algunas gotas de $NaOH$ 1 M para aumentar el pH a 10 y se agrega solución al 5% de borohidruro de sodio.

- La mezcla de reacción resultante se agita por 15 *min*, se deja reposar durante la noche, se filtra, se lava con agua desionizada y se seca en un horno con aire a 100°C para formar *Pd-Co/C*.
- Se le agrega una cantidad específica de heptamolibdato de amonio
- La mezcla se coloca en un baño ultrasónico por 30 minutos.
- Se evapora el solvente por calentamiento.
- El producto se trata térmicamente a varias temperaturas bajo flujo de 90% *Ar* y 10% *H₂* para formar la aleación *Pd-Co-Mo* como electrocatalizador.

2.1.4. Preparación de electrocatalizadores soportados en carbón, de *Pt* y *Pt-M* ($M=V, Cr, Fe, Co$ y *Ni*) por el método de nanocápsula:

Es muy conocido que las aleaciones de *Pt* con metales de transición mejoran la actividad catalítica, además de tener un costo menor que utilizando *Pt* solo. Ha existido controversia acerca de las razones de la mayor actividad de las aleaciones de *Pt* para la reacción de reducción de oxígeno (RRO); se han mencionado factores tales como una mayor estabilidad a la sinterización; el aumento en la rugosidad de la superficie por remoción del metal base, lo que incrementa el área superficial de *Pt*; una orientación cristalográfica preferencial; una distancia interatómica *Pt-Pt* más favorable, y efectos electrónicos.

El procedimiento para la preparación de electrocatalizadores soportados en carbón de *Pt* y *Pt-M* ($M=V, Cr, Fe, Co$ y *Ni*) por el método de nanocápsula es como sigue [16]:

- 0.5 *mmol* de acetilacetatos del metal *M*, $M(acac)_x$ se disuelven en una mezcla de solventes 1,2-hexadecanodiol (520 *mg*) y difenil éter (25 *ml*).
- Inicialmente, la relación atómica de *M* al *Pt* se ajusta a 50:50 en la solución. El recipiente de reacción tendrá un condensador.
- Todas las reacciones se llevan a cabo en atmósfera de *N₂* y con agitación magnética.
- La mezcla se calienta a 110°C durante 20 minutos.
- Se agregan 170 μ l de ácido oleico y 160 μ l de oleamina, después se agregan 300 *mg* de carbón negro de alta área superficial
- Se eleva la temperatura a 220°C y se mantiene por 30 minutos.
- Se agregan a gotas 2 *ml* de *LiBEt₃H*.
- Se calienta la mezcla a 220°C por 10 *min* y se pone en reflujo a 270°C durante 30 minutos.
- La mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra.
- El polvo obtenido se deja secar a 60°C en vacío durante la noche.
- Para remover las fracciones orgánicas se somete el producto a tratamiento térmico a 230°C durante 4 horas en flujo de *N₂*.

2.1.5. Preparación de electrocatalizadores por el proceso Poliol. Aquí el poliol funciona como solvente y como agente reductor.

2.1.5.1. Electrocatalizadores *PtFe*, *PtCo*:

La figura 2 presenta el equipo que se utiliza para realizar esta síntesis:

- Se utilizan 0.05 *mmol* de acetilacetato de *Fe*, 0.05 *mmol* de acetilacetato de platino y 50 *mg* de carbón negro de alta área superficial.
- La mezcla de polvos se disuelve en etilen glicol (poliol) (100 *ml*), se agrega la cantidad requerida de *NaOH* y se disuelve en el reactor de vidrio que contiene la solución inicial
- Se calienta toda la mezcla a 197°C y se agita a 160 *rpm*.
- La suspensión se pone a reflujo durante dos horas a esa temperatura, después de esto, se deja enfriar a temperatura ambiente
- Se recuperan las partículas por centrifugación y se lavan tres veces con agua para remover el poliol.
- Se dejan secar a 60°C en un horno con aire.

En el caso del electrocatalizador *PtC* [17]:

- Se utilizan 0.02 mmol de acetilacetato de cobalto, 0.02 mmol de acetilacetato de *Pt* y 50 mg de carbón negro de alta área superficial.
- Estos polvos se disuelven en trimetilenglicol (200 ml).
- Se procede de la misma forma que para el *PtFe* mencionado arriba.

2.1.6. Preparación de un electrocatalizador calcogenuro (se ha reportado que algunos compuestos de este tipo presentan buena actividad para la RRO):

2.1.6.1. Electrocatalizador de *Mo-Ru-Se* en capas delgadas y en polvo [18]:

- Se desoxigena el xileno con argón por 30 minutos.
- Se agrega una cantidad adecuada de polvo de selenio y se calienta esta mezcla a 140°C durante 30-60 minutos.
- Para incrementar la solubilidad del selenio, se deja enfriar a temperatura ambiente, siempre bajo agitación y con burbujas de argón.
- En esta etapa los sustratos montados en soportes fijas a una flecha rotatoria se introducen en el reactor y se agregan el hexacarbonilo de molibdeno y el dodecarbonilo de rutenio sucesivamente y se mantiene en agitación por 30 minutos para disolver estos compuestos.
- Se eleva la temperatura hasta alcanzar la condición de reflujo y se mantiene así por 20 horas.
- Se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y se obtienen películas delgadas sobre los diferentes sustratos y polvo como producto.
- El polvo se filtra, se lava con dietiléter anhidro y se deja secar al aire.

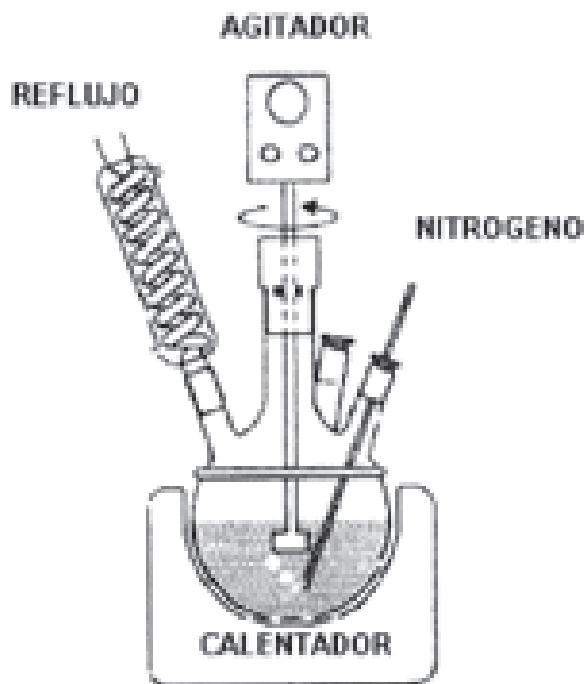


Figura 2. Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para la síntesis de *PtFe/c* y *PtCo/c* por el proceso polirol.

2.1.7. Método de Turkevich para sintetizar suspensiones coloidales metálicas de tamaño nanométrico en solventes polares o no polares. En algunos casos para preparar electrocatalizadores se requiere sintetizar partículas metálicas nanométricas y este es uno de los métodos disponibles.

2.1.7.1. Preparación de suspensión de oro coloidal $2.5 \times 10^{-4}M$

- Se prepara una solución $5 \times 10^{-3}M$ de $HAuCl_4$ en agua (0.1699 g de $HAuCl_4$ en 100 ml de H_2O desionizada).
- Se toma 1 ml de esa solución y se le agregan 18 ml de H_2O .
- Se prepara una solución al 0.5% de citrato de sodio (0.25g en 50 ml de H_2O).
- Calentar los 19 ml de $HAuCl_4$ hasta que empiece a hervir.
- Agregar 1 ml de solución de citrato de sodio al 0.55 tan pronto como empieza la ebullición.
- Continuar el calentamiento hasta cambio de color a púrpura claro.
- Retirar la solución del elemento de calentamiento (parrilla) y continuar la agitación hasta enfriar a temperatura ambiente.
- Agregar agua a la solución hasta 20 ml para reposición de las pérdidas por evaporación durante la ebullición. El citrato de sodio primero actúa como agente reductor. Posteriormente, los iones citrato cargados-negativamente se adsorben en las nanopartículas de oro, introduciendo carga a la superficie que repele a las partículas y así se previene que se agreguen.
- Para partículas de platino utilizar $PtCl_6 \cdot H_2O$ en vez de $HAuCl_4$ y para partículas de iridio usar $H_2IrCl_6 \cdot 4H_2O$ [19].

2.1.8. Métodos de preparación por síntesis química para otros electrocatalizadores (por falta de espacio se menciona el electrocatalizador y la referencia en donde puede encontrarse el procedimiento para su preparación):

2.1.8.1. Tetrafenil porfirina de cobalto [20].

2.1.8.2. Tetracarboxil ftalocianina de cobalto [21].

2.1.8.3. Polipirrol complejos bse-Schiff de cobalto [22].

2.1.8.4. Complejo macrocíclico de cobalto [23-25].

2.1.8.5. Macrociclo de cobalto pirolizado (dibenzotetrazaanuleno de cobalto) [26].

2.1.8.6. Electrocatalizadores de rutenio y selenio de tamaño nanométrico por descarboxilación térmica de cúmulos organometálicos [27-29].

3. Electrodeposición

Es el proceso de producir un recubrimiento, generalmente metálico, sobre una superficie por la acción de la corriente eléctrica. El depósito de un recubrimiento metálico sobre un objeto se logra poniendo una carga negativa en el objeto a ser recubierto y sumergiéndolo en una solución que contiene una sal del metal a depositar (en otras palabras, el objeto a recubrir es el cátodo de una celda electrolítica). Los iones metálicos de la sal llevan una carga positiva y así son atraídas hacia el objeto. Cuando alcanzan al objeto cargado negativamente, éste suministra electrones para reducir los iones cargados positivamente a la forma metálica.

3.1. Electrocatalizador Co-Pd preparado por electrodeposición [30]:

- Se utiliza una solución de $(NH_4)_2SO_4$, la cual forma un complejo ligando activado con los iones de Pd en solución, los cuales se agregan disolviendo $PdSO_4$.
- La solubilidad de la sal se controla disminuyendo el pH de la solución al agregar H_2SO_4 .
- Se agrega un exceso del doble de $(NH_4)_2SO_4$ a la solución solvatada de Pd.
- Se prepara una segunda solución de iones Co y se añade ácido glutárico para formar un complejo carboxílico conjugado base-Co, esto se logra disolviendo en agua $CoSO_4 \cdot xH_2O$, seguido de un exceso de ácido glutámico.
- Ambas soluciones se agitan por 24 horas.

- Se añade NH_4OH a cada solución para ubicar el pH entre 8 y 9.
- Las soluciones se combinan para tener un baño de depósito de la composición deseada
- La solución se burbujea con argón por dos horas.
- Se sumergen electrodos de oro cristalino en la solución y se realiza el depósito del electrocatalizador bimetalico a $-1.49 V$ vs. ENH durante 15 minutos.
- Se retiran los electrodos de la solución, se enjuagan con agua desionizada y se pulen con partículas de Al_2O_3 de $0.05 \mu m$ hasta acabado espejo

3.2. Electrocatalizador de aleación de $Pt-Pd$ [31]:

- Se realiza el codepósito electrolítico de Pt y Pd a partir de soluciones de sus sales H_2PtCl_6 y $PdCl_2$, en la relación adecuada para la composición deseada de la aleación.
- El electrodeposición se realiza a un potencial controlado ($0.29 V$ vs. ENH) en una base pequeña de Pt ($1.5 mm$ de diámetro) obtenida por fusión de un alambre de Pt de $0.5 mm$ de diámetro (Pt 99.9985 de Johnson-Matthey).
- Para reducir el factor de rugosidad, los electrodos de la aleación se calientan hasta el rojo en una flama de H_2 .
- El alambre del electrodo se monta en un soporte de electrodo que previene cualquier fuga de solución, especialmente cuando la temperatura del electrolito se cambia de temperatura ambiente a una temperatura mayor.

3.3. Preparación de electrocatalizadores por aleación en horno:

Una opción para preparar aleaciones es la utilización del horno por arco. Este proceso permite preparar aleaciones bajo condiciones controladas y con un manejo adecuado de los metales a procesar.

3.3.1. Electrocatalizador de $PtRu$ [32]:

- Se colocan los metales puros en cantidades adecuadas para lograr la composición deseada en un horno de fusión por arco con atmósfera de argón.
- Las muestras se homogenizan durante por lo menos 10 ciclos de fusión.
- Sigue otra homogenización en vacío a $1600^\circ C$ por 24 horas.

3.3.2. Electrocatalizador de Pt_3Ti [33]:

- Se prepara una aleación policristalina Pt_3Ti colocando cantidades adecuadas de los metales base por fusión con arco en atmósfera de argón
- Se preparan aleaciones monocristalinas a partir del material policristalino por recristalización en una zona del horno de fusión
- Una aleación de $CoPt$ se prepara en forma similar, reportada en [34].

4. Preparación de electrocatalizadores por depósito químico en fase vapor (CVD):

Una metodología que puede ser útil para preparar electrocatalizadores es el CVD (Chemical Vapor Deposition). Este proceso es esencialmente químico y consiste en la descomposición térmica, o por plasma, de un compuesto precursor, metal-orgánico, para depositar películas de los metales en cuestión sobre sustratos. Se utilizan reactores verticales u horizontales, de pared caliente o pared fría, y, en muchos casos, se opera a vacío del orden de unos pocos $mmHg$. La figura 3 presenta las etapas que componen el proceso CVD. Se utilizan diferentes gases para el arrastre del vapor del precursor según las necesidades del caso.

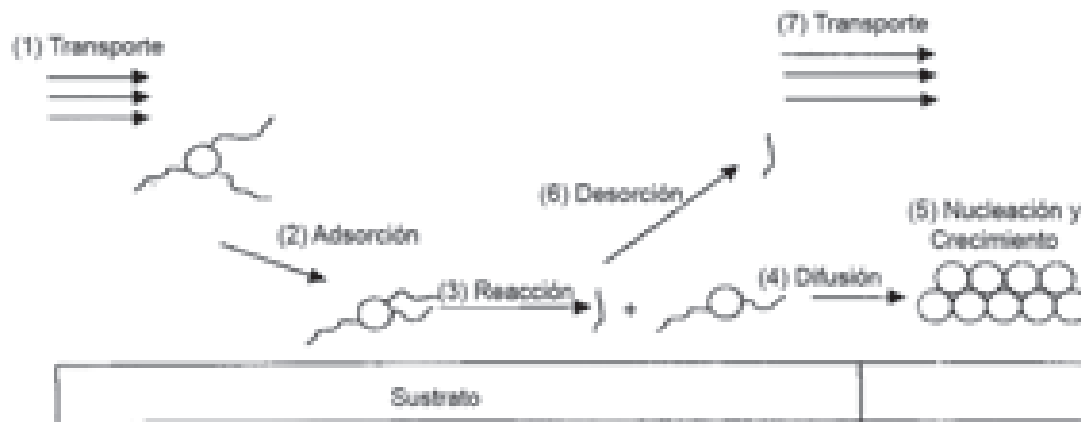


Figura 3. Etapas del proceso *cvd*.

4.1. Preparación de electrocatalizador *PtCr/C* por impregnación, *cvd* y tratamiento térmico [35]:

- El electrocatalizador *Pt/C* se prepara por impregnación, se coloca la proporción adecuada de H_2PtCl_6 y *Vulcan XC-72* en una solución.
- Se recupera el polvo de *Pt/C* para incorporar el *Cr*.
- Utilizando un reactor *cvd* se deposita *Cr* sobre la superficie del *Pt* a partir del precursor *Cr* (CO)₆ utilizando una mezcla H_2/N_2 que fluye a través del reactor, el cual contiene *Pt/C* pre-reducido a 55°C por 1 hora.
- El catalizador que contiene al precursor adsorbido de *Cr* se calienta a 150°C con flujo de N_2 durante 2 horas.
- Se trata con una corriente H_2-N_2 por 1 hora para descarboxilar el precursor de *Cr*.
- Después del depósito de *Cr*, el catalizador se calienta a 900°C por 2.5 horas con flujo de H_2-N_2 , proporción 1:5 para formar la aleación *PtCr*.
- Preparación de película binaria de *Cu-Co* [36].
- Preparación de películas bicapa de *Co-Pd* y *Co-Pt* [37].

5. Preparación de electrocatalizadores por aleado mecánico

El aleado mecánico (AM) es un proceso industrialmente adecuado para preparar materiales con propiedades físicas y químicas especiales, ya que con esta técnica es posible sintetizar compuestos con tamaño de partícula nanométrico: súper óxidos, aleaciones que con los métodos tradicionales térmicos es difícil o no es posible preparar, materiales fuera del equilibrio, etc.

Este proceso consiste en someter a molienda los polvos metálicos que se van a utilizar junto con los medios de molienda (bolas de acero, de carburo de tungsteno y otros) en un molino de baja o alta energía con un agente de control de proceso (antiaglomerante) y en una atmósfera adecuada, esto depende de lo que se desea obtener, durante un tiempo determinado para preparar la fase o fases en cuestión.

Este proceso tiene dos inconvenientes principales: el primero es la posible contaminación de la muestra con partículas provenientes de los medios de molienda por los impactos propios de este proceso. El segundo es que los polvos procesados por AM tienden a aglomerarse, lo que origina un área superficial baja y, por lo tanto, su aplicación para electrocatalisis puede ser cuestionable, debido a que esto ocasiona una baja actividad. El primer inconveniente puede subsanarse, en algunos casos, con medios de molienda del mismo material que la muestra procesada. El segundo se puede compensar por la adición de un agente dispersante que pueda eliminarse en una etapa posterior al AM y la aleación final tendrá un área superficial mucho mayor.

5.1. Preparación de electrocatalizador de aleación *Ni-Mo* [38]:

- Se utiliza una mezcla de polvos 99.9% puros de *Ni* y *Mo*.
- La molienda se efectúa en un molino de alta energía SPEX 8000.
- Se utilizan bolas y contenedores de carburo de tungsteno.
- La relación de peso de bolas a polvo es de 4:1.
- La atmósfera en el vial es de argón.
- Los viales se sellan con un anillo tipo “O” de Vitón.
- También se realizan ,en paralelo, experimentos con viales de acero y atmósfera de aire.
- En el primer caso se reportan impurezas de *WC* en la aleación *NiMo* del orden del 3% atómico, y en el segundo caso impurezas de *Fe* hasta del 7%.

5.2. Electrocatalizador de *PtRu* preparado por AM y como agente dispersante [39]

5.3. Electrocatalizador de *CuNi* por AM [40]

5.4. Electrocatalizadores de *CoNi* por AM [41]

6. Preparación de electrocatalizadores por pulverización catódica (*sputtering*)

El *sputtering* es uno de los métodos más utilizado para depositar película delgadas. Es un proceso físico sencillo, versátil, flexible. Se utiliza principalmente en la industria de semiconductores, grabación automotriz, cristalería, sistemas ópticos, etc. Con este proceso los materiales que, debido a su alta temperatura de ebullición, se evaporan con dificultad o no pueden evaporarse con otras técnicas logran depositarse con facilidad utilizando *sputtering*. Este proceso consiste en bombardear la superficie de un “blanco” que queremos evaporar con iones de gas muy energéticos, para que éstos transmitan su energía a los átomos del “blanco” que, de esta forma, es pulverizado. Los átomos así arrancados pueden, después, depositarse sobre un sustrato para formar películas delgadas o recubrimientos. Una de las ventajas del *sputtering* sobre otras técnicas de deposición es la velocidad del orden de varios $mg\ cm^{-2}\ h^{-1}$ que puede tenerse [42]. Existen *sputtering* DC con diodos, *sputtering* de diodos en RF y *sputtering* con magnetrones como opciones de este proceso dependiendo de la aplicación deseada.

6.1. Electrocatalizadores de *Pt* con *Fe*, *Ni*, *Co* preparados por *sputtering* [43].

6.2. Electrocatalizador de *Pt* preparado por *sputtering* [44].

Como se mencionó al inicio de este capítulo, existen más métodos de preparación que incluyen combinaciones de los procesos presentados o que son muy específicos. Para el lector interesado, se sugiere consultar adicionalmente la referencia [45] que presenta un amplio panorama para el diseño de electrocatalizadores. También, hay dos muy interesantes revisiones de la síntesis, características microestructurales y estabilidad de catalizadores de platino y aleaciones de platino soportados en carbón para celdas de combustible de baja temperatura [46-47].

Bibliografía

- [1] Freund, A., *et al.*, “Improved Pt alloy catalyst for fuel cells”, en *Catalysis Today*, vol. 27, núms.1-2, 1996, pp.279-283.
- [2] Acres, G.J.K., *et al.*, “Electrocatalysts for fuel cells”, en *Catalysis Today*, vol. 38, núm. 4, 1997, pp.393-400.
- [3] Ralph, T.R. y M.P. Hogarth, “Catalysis for low temperature fuel cells”, en *Platinum Metals Review*, vol. 46, núm. 1, 2002, pp.3-14.
- [4] Watanabe, M., *et al.*, “Preparation of highly dispersed Pt+Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 229, núms. 1-2, 1987, pp.395-406.
- [5] Niedrach, L.W., *et al.*, “Electrocatalysts for hydrogen/carbon monoxide fuel cell anodes”, en *Electrochemical Technology*, vol. 5, núms. 7-8, 1967, pp.318-323.
- [6] Binder H., *et al.* (ed.), *Hydrocarbon fuel cell technology*, Academic Press, New York, 1965.
- [7] Watanabe, M. y S. Motoo, “Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 60, núm.3, 1975, pp.267-273.
- [8] McNicol, B.D. y R.T. Short, “The influence of activation conditions on the performance of platinum/ruthenium methanol electro-oxidation catalysts surface enrichment phenomena”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 81, núm. 2, 1977, pp.249-260.
- [9] McKee, D.W. y F.J. Norton, “Catalysts exchange of methane and deuterium on platinum, ruthenium, and platinum-ruthenium alloys”, en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 68, núm. 3, 1964, pp. 481-489.
- [10] Petrow, H.G., Allen R.J., U.S. Patent No. 404419323, 1977.
- [11] Fuller, T.F., *et al.*, “Electrocatalyst utilization in phosphoric acid fuel cells”, en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, núm.6, 1995, pp.1752-1757.
- [12] Kim, K.T., *et al.*, “Effect of surface roughening en the catalytic activity of Pt-Cr electrocatalysts for the oxygen reduction in phosphoric acid fuel cell”, en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, núm. 5, 1995, pp.1531-1538.
- [13] Bett, J.A.S., *et al.*, “Crystallite growth of Platinum dispersed on graphitized carbon black. II. Effect of liquid environment”, en *Journal of Catalysis*, vol. 41, núm. 1, 1976, pp.124-133.
- [14] Antolini, E., *et al.*, “Effects of geometric and Electronic factor son ORR activity of carbon supported Pt-Co electrocatalysts in PEM fuel cells”, en *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, núm.11, 2005, pp.1213-1220.
- [15] Raghuvver, V., *et al.*, “Pd-Co-Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells”, en *Journal of Physical Chemistry B*, vol.109, núm. 48, 2005, pp.22909-22912.
- [16] Yano, H., *et al.*, “Oxygen reduction activity of carbon-supported Pt-M (M=V, Ni, Cr, Co, and Fe) alloys prepared by nanocapsule method”, en *Langmuir*, vol. 23, núm. 11, vol.109, pp.6438-6445.
- [17] Uebayashi, M., *et al.*, “Characterization of Pt-based transition metal alloy electrodes for PEFC”, en *AIP Conference Proceedings of the 4th International Workshop on Water Dynamics*, 2007, pp.162-165.
- [18] Solorza-Feria, O., *et al.*, “Novel low-temperature synthesis of semiconducting transition metal chalcogenide electrocatalysts for multielectron charge transfer: molecular oxygen reduction”, en *Electrochimica Acta*, vol. 39, núms. 11-12, 1994, pp.1647-1653.

- [19] Turkevich, J., *et al.*, “A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold”, en *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, 1951, pp.55-75.
- [20] Gouerec, P., *et al.*, “Dioxygen reduction electrocatalysis in acidic media: effect of peripheral ligand substitution on cobalt tetraphenylporphyrin”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 398, núms. 1-2, 1995, pp.67-75.
- [21] Lalande, G., *et al.*, “Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells”, en *Electrochimica Acta*, vol. 40, núm. 16, 1995, pp.2635-2646.
- [22] Losada, J., *et al.*, “Electrocatalytic reduction of O_2 and CO_2 with electropolymerized films of polypyrrole cobalto (II) Schiff.base complexes”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 398, núms. 1-2, 1995, pp.89-93.
- [23] Bakac, A. y J.H. Espenson, “Formation and homolysis of a mononuclear cobalt-oxygen adduct”, en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, núm. 6, 1990, pp.2273-2278.
- [24] Hay, R.W., *et al.*, “A convenient synthesis of the tetra-aza-macrocyclic ligands trans-[14]-diene, tet a, and tet b”, en *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, vol. 1, núm. 6, 1975, pp.591-593.
- [25] Rillema, D.P., *et al.*, “Oxidation-reduction behaviour of complexes containing macrocyclic ligands. An electrochemical comparison of complexes with the metals iron through zinc” en *Inorganic Chemistry*, vol. 10, núm. 8, 1971, pp.1739-1746.
- [26] Hiller, H., *et al.*, “Dihydro-dibenzo [b.i.] [5.9.14.18] tetraaza [14] anulen”, en *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 717, 1968, pp.137-147.
- [27] Durón, S., *et al.*, “Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pirólisis of $Ru_3(CO)_{12}$ ”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 566, núm.2, 2004, pp.281-289.
- [28] González-Huerta, R.G., *et al.*, “Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica”, en *Revista de la Sociedad Química de México*, vol. 48, 2004, pp.1-6.
- [29] Bron, M., *et al.*, “Carbon supported catalysts for oxygen reduction in acidic media prepared by thermolysis of $Ru_3(CO)_{12}$ ”, en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 517, núms. 1-2, 2001, pp.85-94.
- [30] Mustain, W.E. y J. Prakash, “Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt-palladium electrocatalysts in acid media”, en *Journal of Power Sources*, vol.170, núm. 1, 2007, pp.28-37.
- [31] Kadirgan, F., *et al.*, “Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum + palladium alloy electrodes” en *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 125, núm. 1, 1981, pp.89-103.
- [32] Gasteiger, H.A., *et al.*, “LEIS and AES on sputtered and annealed polycrystalline Pt-Ru bulk alloys”, en *Surface Science*, vol. 293, núms. 1-2, 1993, pp.67-80.
- [33] Bardi, U., *et al.*, “Structure and chemisorptive properties of the Pt_3Ti surface” en *Journal of Catalysis*, vol.100, núm. 1, 1986, pp.196-209.
- [34] Bardi, U., *et al.*, “CO chemisorption on the [111] and [100] oriented single crystal surfaces of the alloy $CoPt_3$ ” en *Journal of Catalysis*, vol. 124, núm. 1, 1990, pp.22-29.
- [35] Seo, S.J., *et al.*, “Properties of Pt/C catalysts modified by chemical vapour deposition of Cr as a cathode of phosphoric acid fuel cell”, en *Electrochimica Acta*, vol. 52, núm. 4, 2006, pp. 1676-1682.

- [36] Gu Sh., *et al.*, “Chemical vapour deposition of copper-cobalt binary films”, en *Thin Solid Films*, vol. 340, núm. 1, 1999, pp.45-52.
- [37] Choi, S.W.K. y R.J. Puddephatt, “Cobalt-palladium and cobalt-platinum bilayer films formed by chemical vapor deposition”, en *Chemistry of Materials*, vol. 9, núm. 5, 1997, pp.1191-1195.
- [38] Schulz, R., *et al.*, “Nanocrystalline *Ni-Mo* alloys and their application in electrocatalysis”, en *Journal of Materials Research*, núm. 11, 1994, pp. 2998-3008.
- [39] Denis, M.C., *et al.*, “High energy ball-milled *Pt* and *Pt-Ru* catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to *CO*” en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 29, núm. 8, 1999, pp.951-960.
- [40] Arce-Estrada, E.M., *et al.*, “Electrocatalytic study of mechanically alloyed *Cu-Ni* alloys”, en *Materials Science Forum*, vol. 312, 1999, pp.507-512.
- [41] García-Contreras, M.A., *et al.*, “Oxygen reduction reaction on cobalt-nickel alloys prepared by mechanical alloying”, en *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 434-435, 2007, pp.522-524.
- [42] Kiyotaka, W. *Handbook of Sputter Deposition Technology*, Noyes Publications, 1992.
- [43] Toda, T., *et al.*, “Enhancement of the electroreduction of oxygen on *Pt* alloys with *Fe*, *Ni*, and *Co*”, en *Journal of the Electrochemical Society*, núm. 10, 1999, pp.3750-3756.
- [44] Poirier, J.A. y G.E. Stoner, “Microstructural effects on electrocatalytic oxygen reduction activity of nano-grained thin film platinum in acid media”, en *Journal of the Electrochemical Society*, núm. 2, 1994, pp.425-430.
- [45] Markovic, N.M. y P.N. Ross, “Electrocatalysts by design: from the tailored surface to a commercial”, en *Electrochimical Acta*, núms. 25-26, 2000, pp.4101-4115.
- [46] Antolini, E., “Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells”, en *Journal of Materials Science*, vol. 38, núm. 14, 2003, pp.2995-3005.
- [47] ———, “Formation of carbon-supported *PtM* alloys for low temperature fuel cells: A review” en *Materials Chemistry and Physics*, vol. 78, núm. 3, 2003, pp.563-573.

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS

E. Sánchez Castro, S. Carlos Hernández y F.J. Rodríguez Varela
Cinvestav Unidad Saltillo

Producción de hidrógeno a partir de combustibles sólidos

E. Sánchez Castro, S. Carlos Hernández y F.J. Rodríguez Varela
Cinvestav Unidad Saltillo

1. Introducción

El hidrógeno (H_2), considerado uno de los vectores energéticos más importantes del futuro, es un combustible limpio que no contiene carbón en su estructura molecular y de cuya oxidación no se producen gases de efecto invernadero. Desde el siglo XIX, el H_2 ha sido mencionado como un combustible con gran potencial. Algunos científicos, como Sir William Grove, con sus estudios sobre celdas de combustible en 1839, y Ostwald, quien en 1894 predijo que el siglo XX sería una era de combustión electroquímica, establecieron las ventajas del H_2 , y se llegó a proponer el reemplazo de los motores basados en el ciclo Rankine de vapor por las celdas de combustible de mayor eficiencia y no contaminantes [1,2]. Sin embargo, la tecnología de la época se orientó hacia las máquinas térmicas relativamente más económicas y que operaban con combustibles fósiles disponibles, pero más contaminantes.

En los años sesenta del siglo XX, la noción de una economía del hidrógeno tomó forma. El primer concepto de la economía totalmente basada en el H_2 fue propuesto por Bockris en 1962, fue desarrollado en diagramas por Justi en 1965, nombrado economía del hidrógeno por Bockris y Triner en 1970, Bockris y Appleby lo formularon en 1972, y Gregory y Marchetti lo certificaron en trabajos independientes también en 1972 [1]. En la actualidad, mundialmente, existe el interés por establecer una economía basada en el H_2 , aunque se reconocen problemas técnico-económicos para su implementación inmediata.

Existen diversos procesos para generar H_2 a partir de hidrocarburos, principalmente el que se reforma por vapor. Sin embargo, en la actualidad se proponen procesos alternativos y novedosos, menos contaminantes, para obtener este gas. En este capítulo se presentan algunos de los procesos de producción de H_2 a partir de combustibles sólidos.

2. El hidrógeno como vector energético

Desde mediados del siglo XX, de manera internacional se ha insistido en la necesidad de establecer una plataforma tecnológica que permita la producción y aprovechamiento a gran escala del hidrógeno [3,6]. Esto ha aumentado ante la inminente disminución de las reservas mundiales de petróleo. Entre las ventajas del H_2 se pueden destacar: su alta eficiencia de conversión y su alta densidad de energía (32.8 kWh/kg en un proceso de oxidación), la cual es mucho más alta que la densidad de energía del metano (CH_4 , 14.2 kWh/kg) y que la del metanol (CH_3OH , 6.09 kWh/kg). Estos combustibles son de los más importantes, tanto en aplicaciones convencionales como en fuentes alternativas de energía. Las densidades de energía del CH_4 y del CH_3OH equivalen a un 43% y un 18% de la densidad de energía del H_2 , respectivamente. La tabla 1 presenta algunas propiedades del H_2 , incluyendo su densidad de energía. Estos valores se comparan con aquellos de otros combustibles [7]. Como puede verse en la tabla 1, el H_2 tiene una mayor densidad que los hidrocarburos de cadena corta.

Reacción	Punto de ebullición, (°C)	Punto de fusión, (°C)	Densidad de energía específica, (kWh/kg)
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-252	-259	32.80
$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 6e^-$	65	-94	6.09
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-164	-182	14.20
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-42	-190	13.30

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del H_2 y comparación con otros combustibles.

Así, es posible obtener una gran cantidad de energía por unidad de masa del hidrógeno. Además, hay que considerar que las ventajas de su utilización, como combustible, se multiplican si se consideran los beneficios medioambientales. Recientemente, Veziroglu y Sahin enlistaron las ventajas energéticas de un sistema solar-hidrógeno, tomaron en consideración costos de producción, daños al medio ambiente y eficiencias de utilización del combustible. Los resultados indicaron que el sistema de energía solar- H_2 es el mejor para asegurar un futuro sustentable. Los autores listan algunas de sus ventajas, incluyendo:

1) el H_2 es un combustible versátil, esto es, puede ser convertido en diversas formas de energía (eléctrica, térmica y mecánica); 2) el H_2 tiene la más alta eficiencia de utilización (es 39% más eficiente que los combustibles fósiles); 3) tomando en cuenta el impacto medioambiental, el sistema solar- H_2 resulta el más compatible con el medioambiente; 4) el sistema basado en el H_2 tiene el costo efectivo más bajo al considerar daños al medioambiente y eficiencia de utilización, es decir, un sistema a base de H_2 costaría menos a la sociedad, comparado con el actual sistema de combustibles fósiles o un sistema basado en combustibles fósiles sintéticos [3].

Algunas de las tecnologías donde se puede utilizar ventajosamente el H_2 incluyen: 1) combustión del H_2 en motores de combustión interna y turbinas; 2) generación directa de vapor por combustión H_2 / O_2 ; 3) combustión catalítica del H_2 ; 4) generación electroquímica de electricidad (celdas de combustible); 5) aplicaciones de hidruros metálicos.

Aunque desde el siglo XIX se propuso la producción del H_2 , a partir de la disociación del agua [2], en la actualidad, la mayor parte es producida de combustibles fósiles (gas natural, petróleo). Sin embargo, una alternativa que debe ser explorada es la producción de hidrógeno de combustibles sólidos, es decir, la gasificación del carbón y/o de la biomasa. En la actualidad, se cuenta con la tecnología para llevar a cabo esta clase de procesos en diversos tipos de reactores. Si bien estas reacciones producen CO_2 , en algunos casos éste se obtiene *casi puro*, lo que facilita su captura [8].

3. Combustibles sólidos: el carbón mineral y la biomasa

Estudios científicos señalan a la emisión de gases de efecto invernadero como uno de los principales responsables del desequilibrio terrestre, cuya consecuencia principal es el actual desorden climático alrededor del planeta. El uso de combustibles fósiles y sus derivados con tecnología de baja eficiencia energética son una de las principales fuentes de dichas emisiones. Por esta razón, el sector energético mundial está en plena transformación. Actualmente, la mayoría de los países se encuentran en la búsqueda de procesos y fuentes alternativas que generen la energía necesaria para mantener el ritmo de vida de la sociedad moderna. El carbón mineral y la biomasa son combustibles con un alto potencial energético; la generación de hidrógeno a partir de ellos son un tema activo de investigación actual y se están generando avances importantes para su aprovechamiento como fuentes de energía [9-11]. En nuestro país, tanto el carbón mineral como la biomasa son materias primas abundantes y representan una alternativa

interesante en el ámbito energético [12,13]. Es importante conocer sus propiedades y características para determinar con precisión su potencial energético y, con base en ello, establecer los procesos más adecuados para su transformación (figura 1).



Figura 1. Ejemplos de combustibles sólidos: carbón mineral, residuos madereros.

3.1. Carbón mineral

El carbón mineral es una roca sedimentaria constituida por material orgánico e inorgánico de color negro, combustible y carbono, su valor calorífico es mayor cuanto más carbono posee. La carbonificación es un proceso geoquímico en el que el material orgánico, como las plantas, es transformado en carbón; en función del grado de carbonificación experimentado por la materia vegetal que lo originó, los diferentes tipos de carbones se clasifican en antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignito. El primero de ellos es el que contiene un mayor valor calorífico.

El grado de degradación de la materia prima original influye directamente en las propiedades físicas y químicas del carbón mineral determinando el “nivel” o “rango” del mismo. Los carbones de rango bajo, como el lignito y los carbones sub-bituminosos, son normalmente más blandos y desmenuzables, con un aspecto más mate y terroso; se caracterizan por niveles de humedad altos y bajo contenido en carbono, por lo que su contenido energético también es bajo. Los carbones de nivel alto suelen ser más duros y resistentes, y a menudo tienen un color más negro y vítreo; contienen más carbono, menos humedad y producen más energía. La antracita se encuentra en el rango superior de la escala y tiene el más alto contenido de carbono y energía, y un nivel inferior de humedad [14].

El carbón mineral se encuentra en más de 70 países alrededor del mundo; sin embargo, los depósitos de mayor importancia comercial están en los EU, Rusia, China, Australia e India. Las reservas mundiales se estiman en 984 211 millones de toneladas y tienen duración de 190 años a los actuales niveles de producción [15]. Este volumen representa dos tercios del total de recursos fósiles explotables, a diferencia del petróleo y el gas natural, está distribuido más equitativamente por todo el mundo. Las reservas de carbón en México se encuentran distribuidas en Coahuila, Nuevo León, Oaxaca y Sonora. Coahuila contribuye con el 100% de la producción nacional de carbón coquizable para la industria siderúrgica y metalúrgica, así como del carbón no coquizable que se utiliza para la producción de calor en plantas carboeléctricas.

3.2. Biomasa

La biomasa es la cantidad total de materia (masa) de todas las especies vivientes presentes en un medio natural. Ante la búsqueda de nuevos combustibles, el concepto de biomasa se aplica a la materia orgánica renovable obtenida a partir de recursos biológicos y que puede ser utilizada como fuente de energía. En la actualidad la biomasa obtenida de maíz, caña de azúcar, materia residual, entre otras fuentes, objeto de numerosos estudios alrededor del mundo, con la finalidad de aprovecharlas de manera óptima [16].

La composición química de la biomasa está en función de su naturaleza, y cada tipo requiere de un análisis particular para saber cómo está constituido. Por ejemplo, se ha determinado, por medio de análisis elemental, que los residuos ganaderos están constituidos de carbono (*C*), hidrógeno (*H*), oxígeno (*O*), nitrógeno (*N*), fósforo (*P*), potasio (*K*), manganeso (*Mn*), calcio (*Ca*), sodio (*Na*) y algunos metales pesados. Mientras que en los residuos de origen maderero se ha encontrado que, además de un alto contenido de cenizas y los elementos antes mencionados, azufre (*S*), cloro (*Cl*), flúor (*F*), hierro (*Fe*), magnesio (*Mg*) entre otros; la presencia y porcentaje de cada uno de ellos depende, entonces, del origen del residuo. Los elementos *C*, *H* y *O* son los principales componentes de la biomasa que tienen una relevancia especial en relación a su valor calorífico. Por otra parte, el *N* es un elemento que puede ser útil para la fertilización del suelo, aunque es precursor de compuestos NO_x , cuyo impacto ambiental resulta negativo. El *Cl* y el *S* generan compuestos corrosivos pero pueden ser utilizados para generar productos con valor agregado. De la misma manera, el azufre provoca emisiones de SO_x que son gases de efecto invernadero. El contenido de cenizas también es un factor importante a considerar, ya que la generación de cenizas volantes es una fuente de contaminación atmosférica [17,18].

Aunque resulta difícil cuantificar los residuos orgánicos generados en todo el territorio nacional, se sabe que se producen alrededor de $170 m^3/s$ de agua residual; además, se estima que tan sólo en la ciudad de México se producen 4 800 toneladas de residuos orgánicos al día [19], lo que representa claramente un área de oportunidad para el sector energético.

4. La gasificación como alternativa para la obtención de hidrógeno

4.1. Descripción del proceso

La gasificación es un proceso termoquímico que consiste en transformar, mediante reacciones de oxidación parcial, un combustible sólido en un gas compuesto, principalmente, por monóxido de carbono e hidrógeno, conocido como gas de síntesis; también se obtienen elementos como N_2 , CO_2 , sulfuros y H_2O , entre otros; el gas de síntesis contiene la mayor parte de la energía almacenada en el carbón [10].

El proceso de transformación requiere de un agente gasificador: oxígeno, aire o vapor de agua. Los elementos contaminantes pueden recuperarse antes de su combustión, lo que permite evitar daños ambientales; de la misma manera, estos elementos pueden ser utilizados como materia prima básica para la síntesis de productos con valor agregado. Además, es posible adaptar los procesos de gasificación con módulos de captura de dióxido de carbono, así como a sistemas de cogeneración de energía a partir de dispositivos electroquímicos o de la combinación de ciclos termodinámicos (ciclo combinado), (figura 2).

El proceso se lleva a cabo en un reactor donde se depositan los combustibles sólidos a presión y a temperaturas altas bajo condiciones controladas [11,14]. Los gasificadores más utilizados son: *a) gasificadores de flujo de arrastre*, apropiados para combustibles secos pulverizados o líquidos. Se obtienen altos índices de pureza en el gas producido, pero presentan baja eficiencia térmica y altos costos de operación debido a las altas temperaturas requeridas [20]; *b) gasificadores de lecho fijo*, representan la tecnología más antigua y en la que se tiene más experiencia. Existen dos configuraciones: contracorriente y corriente; la primera admite alta humedad en la materia prima y es eficiente en procesos a pequeña escala, requiriendo combustibles en partículas pequeñas. La segunda requiere tamaños de partículas mayores, es muy eficiente para procesos en pequeña escala, pero es sensible a la humedad [21]; *c) gasificadores de lecho fluidizado*, favorecen una mezcla uniforme, una cinética optimizada, un mejor contacto partícula/gas y una transferencia de calor eficiente, así como un periodo de residencia largo. Estos factores contribuyen a la obtención de una razón de conversión alta. Requieren ser alimentados con partículas muy pequeñas.

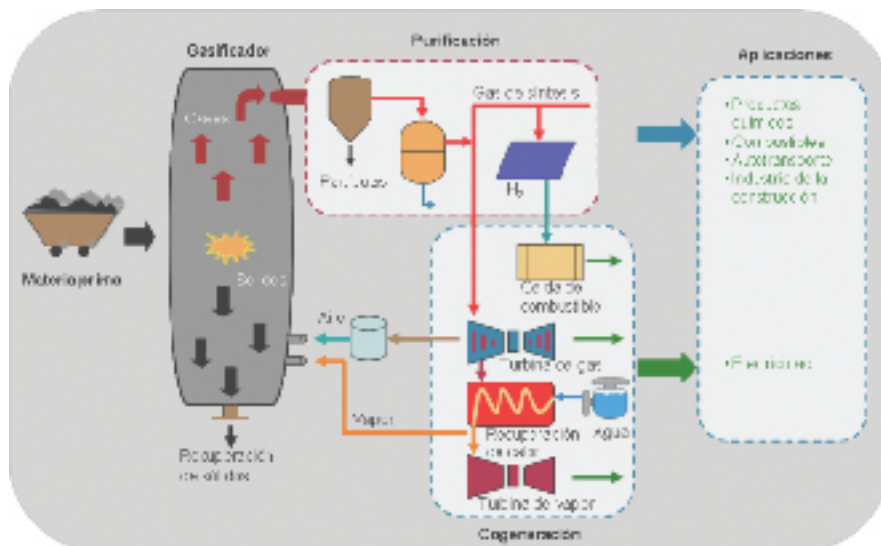


Figura 2. Aprovechamiento de combustibles sólidos vía gasificación.

Para la producción de gas de síntesis y, por lo tanto, de energía, los tres tipos de reactores son de interés. Por ejemplo, para carbones de alta calidad, los de flujo de arrastre son los más apropiados y son los preferidos para la construcción de plantas de gasificación integrada al ciclo combinado. La versión que emplea oxígeno en lugar de aire permite tratar carbones de reactividad baja; en cambio, la que utiliza aire es útil para carbones de reactividad alta [9].

Los procesos de gasificación presentan diversas configuraciones en función de la manera de utilizar el gas de síntesis. Así, para la obtención de hidrógeno, existen básicamente dos métodos: la reformación del gas de síntesis y la electrólisis después de una etapa de cogeneración de energía. La reformación puede realizarse por diferentes vías: *a*) la reacción de conversión agua-gas (WGSR: Water-Gas Shift Reaction) permite al CO reaccionar con agua en un catalizador para producir una cantidad adicional de H_2 y CO_2 ; *b*) la adsorción a presión balanceada (PSA: Pressure Swing Adsorption) aprovecha la propiedad de los gases de ser adsorbidos por un material a presiones adecuadas, en este caso se utiliza la tecnología de aminas para separar el CO_2 del H_2 ; *c*) los reactores de membrana representan tecnologías avanzadas, las cuales emplean membranas cerámicas porosas que permiten convertir hasta el 90% del gas de síntesis en hidrógeno [10]. En la generación vía hidrólisis, el gas de síntesis se limpia a alta temperatura y se emplea en un ciclo combinado para producir electricidad. El gas caliente, además del aire, se introduce en una turbina de gas; el tubo de escape de ésta se conecta con un generador de vapor, el cual se utilizará en una turbina de vapor. Ambas turbinas se conectan a generadores eléctricos. Así, parte de la energía producida se emplea en el proceso de hidrólisis para obtener hidrógeno [22].

Por otro lado, además de la metodología experimental del proceso de gasificación, la modelación matemática y la simulación numérica representan herramientas importantes para un mejor entendimiento de los fenómenos que ocurren durante la transformación de los combustibles sólidos. Los modelos matemáticos ayudan a predecir el funcionamiento de un proceso ante diversas condiciones de operación sin necesidad de desarrollar pruebas experimentales. De la misma manera, las estrategias de control, que tienen por objetivo mejorar el desempeño del proceso, pueden ser evaluadas teóricamente antes de la validación en los sistemas reales. Esta evaluación permite detectar y, por lo tanto, corregir errores en la lógica de diseño, disminuyendo costos y riesgos en etapas experimentales.

Los modelos más utilizados para representar el proceso de gasificación son de tipo fenomenológico; es decir, se fundamentan en ecuaciones elementales (leyes termodinámicas, leyes de conservación de masa, energía y momento) o en ecuaciones constitutivas (basadas en correlaciones empíricas o semiem-

píricas obtenidas del conocimiento experimental). Los modelos fenomenológicos pueden ser de estado estacionario o dinámico. Un modelo de estado estacionario emplea hasta tres dimensiones en el espacio (ejes x , y , z) considerando condiciones de equilibrio: no existen variaciones significativas en las variables incluidas en la representación matemática. Un modelo dinámico, además de las características de los modelos de estacionarios, considera el tiempo como variable [23]. En el proceso de gasificación, existen numerosos fenómenos (de transporte, químicos, físicos) y variables (densidad de fluido, flujos de entrada y salida, presión, temperatura, entre otras) que deben ser considerados para una modelación adecuada.

4.2. Impacto ambiental

Los principales subproductos que se generan a partir de la gasificación de carbón son azufre elemental y escorias o cenizas, que dan lugar a la formación de H_2S , NH_3 y CO_2 [24]. El azufre se genera en la etapa de limpieza del gas de síntesis, y con frecuencia representa una ventaja económica que compensa el costo del proceso de la gasificación. La ceniza del carbón, generalmente, se puede retirar como una escoria fundida o vitrificada con piedra caliza empleada en el reactor. La remoción de H_2S , NH_3 , partículas y otros subproductos indeseables (trazas de mercurio u otros elementos), a partir del gas de síntesis crudo, es una de las etapas más onerosas de un sistema de gasificación de carbón. De manera que es necesaria la investigación y desarrollo de métodos de purificación del gas de síntesis que permitan reducir los costos de operación e inversión para el avance de la tecnología.

Adicionalmente, de los compuestos sulfurados y nitrogenados que se generan como productos secundarios en un proceso de gasificación, también se obtienen varios subproductos aromáticos que una vez purificados pueden aprovecharse para obtener sustancias de alto valor comercial: ácido cresílico que puede ser utilizado como componente de desinfectantes, perfumes y agentes conservadores; catecoles que se usan en productos farmacéuticos, insecticidas y saborizantes alimentarios; nafta que se usa en la producción de gasolina y benceno, y combustible utilizable en equipo de campamento o como fluido de limpieza.

La captura de dióxido de carbono, a partir de las emisiones industriales de gases, es un asunto de gran importancia mundial, debido, principalmente, a que el incremento de sus niveles en la atmósfera está estrechamente vinculado con el cambio climático que ha afectado al planeta. La solución al problema de los niveles crecientes de CO_2 en la atmósfera puede clasificarse en dos: la minimización de la producción y la captura de éste. Se pueden minimizar las emisiones de CO_2 a través del mejoramiento de los procesos que involucran la generación de este gas o reemplazando el uso de combustibles fósiles por biocombustibles. La captura de CO_2 se puede hacer antes de la combustión (precombustión) y después de ella (poscombustión). Dependiendo del proceso, actualmente, se pueden usar varias tecnologías para la captura, tales como la absorción, la adsorción, mediante membranas o por sistemas híbridos (figura 3).

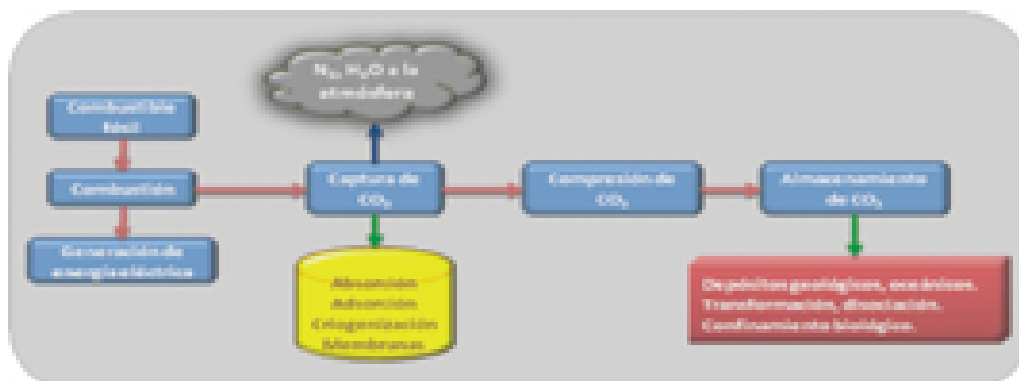


Figura 3. Diagrama esquemático de la captura y almacenaje de CO_2 .

Se han propuesto varios procesos alternativos de captura de CO_2 , como la quimisorción sobre la superficie de óxidos y la adsorción física en silicatos porosos, carbones activados y zeolitas. En este sentido, los cristales orgánicos no porosos y compuestos órgano-metálicos han recibido gran atención debido al descubrimiento reciente de sus propiedades de adsorción [25]. Otra propuesta para el almacenamiento de CO_2 es la confinación en mantos acuíferos salinos de gran profundidad, yacimientos de petróleo o gas agotados, minas de carbón y en otro tipo de formaciones geológicas.

El confinamiento puede ser posible sólo para empresas en las que se tenga un proceso establecido de separación del CO_2 formado, el cual es transportado a través de gasoductos hacia la formación geológica de confinamiento. A pesar de ser una tecnología que se ha utilizado desde hace muchos años, la captura del CO_2 sigue siendo el componente más caro del sistema completo de captura, transporte y secuestro; por esta razón, actualmente, el desarrollo de mejores y más eficientes tecnologías de captura de CO_2 es un tema de investigación altamente activo.

5. Mecanismos de aprovechamiento de gases obtenidos de la gasificación

5.1. Generación de energía eléctrica

Diversas aplicaciones del H_2 para generación de energía eléctrica han sido exploradas mundialmente. Por ejemplo, se han propuesto estrategias novedosas para operar turbinas de gas de gran capacidad con H_2 [26] o mezclas hidrógeno-gas natural [24]. Este tipo de aproximaciones tienen como objetivo fundamental la reducción de las emisiones de CO_2 . Si bien se ha determinado que turbinas convencionales pueden ser alimentadas con H_2 o H_2 /gas natural, los estudios revelan que el rediseño de las mismas puede elevar la eficiencia de generación. Igualmente, modificaciones en la forma en que se lleva a cabo el proceso de quemado, pueden llevar a disminuir la emisión de otros contaminantes. En ambos casos, el principal problema detectado fue la emisión de NO_x . Como posible solución a esta situación, una alternativa interesante y técnicamente factible es la inyección simultánea de agua, de vapor o de N_2 en el flujo de entrada a la turbina. Con esto, se obtiene una mejora en el proceso de combustión al reducir la emisión de contaminantes con altas eficiencias y bajas pérdidas económicas [24].

Por otro lado, la aplicación del H_2 que más ha llamado la atención por sus ventajas de cero emisiones de gases de efecto invernadero y alta eficiencia de conversión está relacionada con su uso en celdas de combustible. Dos tipos de celdas han mostrado un mayor avance en cuanto a desarrollo comercial: celdas de membrana polimérica o PEM (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) y celdas de óxido sólido o SOFC (Solid Oxide Fuel Cells). En términos de operación, se puede decir que la principal diferencia entre ambas es su temperatura de funcionamiento: mientras las primeras trabajan en el intervalo entre temperatura ambiente y alrededor de $80^\circ C$, las celdas SOFC son de alta temperatura y operan en el intervalo de 600 a $850^\circ C$. En ambos casos, se puede utilizar el H_2 como combustible con altas eficiencias de operación (cerca del 50% en celdas PEM y más del 70% en celdas SOFC, considerando aprovechamiento del calor generado a esas temperaturas), aunque en el caso de las celdas PEM es necesario H_2 de alta pureza debido a que se utilizan electrocatalizadores a base de Pt , altamente sensibles a la presencia de impurezas. Mientras tanto, debido a las altas temperaturas a las que operan, las celdas SOFC pueden tolerar impurezas en el H_2 , o pueden ser alimentadas con mezclas (H_2/CO por ejemplo) o incluso trabajan con CH_4 o C_3H_8 como combustibles, sin que esto afecte el desempeño de los electrocatalizadores. Los materiales que se utilizan para construir celdas SOFC son básicamente cerámicos que puedan soportar las altas temperaturas a las que se trabaja.

La figura 4 presenta las curvas: densidad de corriente-voltaje y densidad de corriente-densidad de potencia de un *stack* (un montaje integrado por varias mono-celdas, en este caso 3) SOFC alimentado con H_2 de alta pureza y operando a $830^\circ C$. La máxima potencia obtenida es de alrededor de $28 W/cm^2$. Además del H_2 e hidrocarburos, las celdas de alta temperatura puede generar energía eléctrica a partir de la oxidación de gases, producto de la gasificación de combustibles sólidos o de la producción anaeróbica de

biogases. El calor de alta calidad puede servir para alimentar otro proceso, un esquema conocido como aprovechamiento combinado calor-potencia (CHP: Combined Heat and Power).

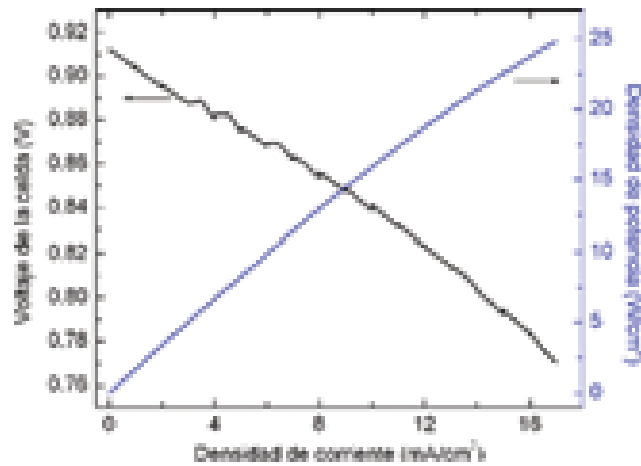


Figura 4. Curvas de densidad de corriente y de potencia de un stack SOFC alimentado con H₂. Temperatura de operación: 830°C.

5.2. Productos químicos

Como se mencionó previamente, la elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores, como las características físicas y químicas de la materia prima, así como del aprovechamiento de la energía del gas producido que se requiera; también, de acuerdo al tipo de gasificante que se utilice, se obtienen diferentes mezclas de gases que, a su vez, pueden tener diversas utilidades. En casi todos los casos, el aprovechamiento energético del gas de síntesis producido se realiza quemándolo inmediatamente en una cámara de combustión, o introduciéndolo en una turbina de gas o un motor de combustión interna para producir energía eléctrica.

Sin embargo, una vez que el gas crudo de síntesis se libera del gasificador, puede tratarse y refinarse utilizando tecnologías comerciales que se encuentran integradas a las plantas de gasificación. Se pueden obtener diferentes subproductos, esto depende de las aplicaciones que se requieran (figura 5). Algunos de los elementos obtenidos en el proceso pueden utilizarse como materia prima básica para la síntesis de productos químicos con alto valor agregado. Tal es el caso del ácido sulfúrico, el sulfuro de hidrógeno, el sulfato de amonio, el azufre recuperado, el benceno bruto y el alquitrán bruto. Existen varias compañías que desarrollan tecnología para la producción de productos químicos; por ejemplo, la compañía química Eastman (EU), ha empleado tecnologías adquiridas como el método de gasificación de Texaco.

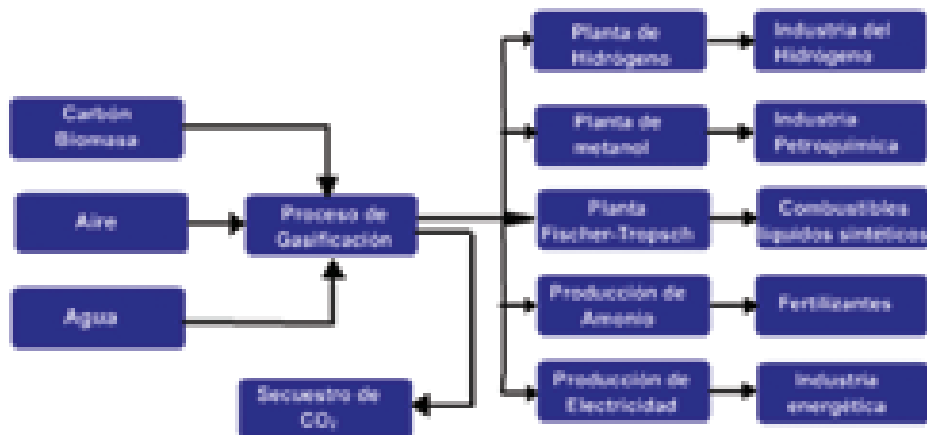


Figura 5. Diferentes productos del proceso de gasificación.

La industria de la construcción también se ve beneficiada con el proceso de gasificación del carbón y la biomasa, ya que las cenizas vitrificadas generadas pueden utilizarse como aditivo para la producción de cemento en la construcción de diques, de bases de carreteras, en la fabricación de productos cerámicos, entre otros. Firmas como ELCOGAS de España han aprovechado este campo de aplicación. La fabricación de fertilizantes es una aplicación importante del amoníaco que se obtiene de la gasificación del carbón; compañías como Agrium de Canadá, Sasol de Sudáfrica, entre otras, han explorado exitosamente esta área. De la misma manera, existen proyectos como el Blue Sky en Alaska, o los estudios del Instituto de Investigación en Potencia Eléctrica (EPRI, por su nombre en inglés) de California, que buscan aumentar la eficiencia y aplicar la tecnología para la fabricación de este tipo de productos a partir de la gasificación del carbón.

La producción de combustibles también es un resultado importante de la gasificación del carbón mineral, entre estos están: hidrógeno, diesel, petróleo sintético, metano (figura 6). La conversión del gas de síntesis ($CO+H_2$) en combustibles químicos y líquidos hidrocarbonados (H y C) se puede llevar a cabo por medio del proceso Fischer-Tropsch. Esta tecnología, la cual se encuentra bien desarrollada, también puede convertir el gas a metanol, aditivos de combustible y muchos más productos químicos [27].

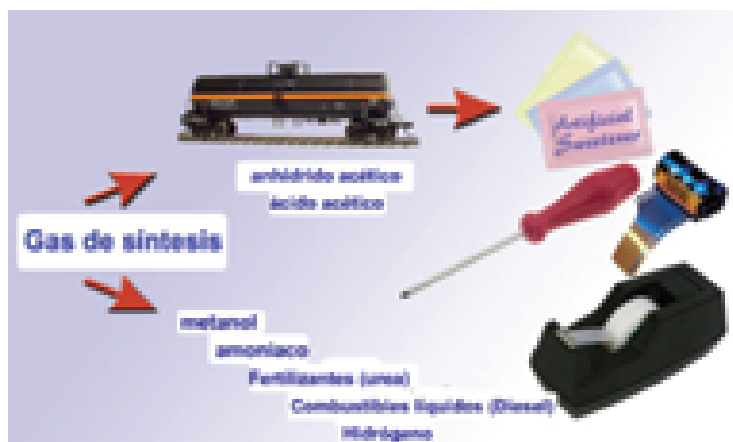


Figura 6. Productos químicos derivados del gas de síntesis.

Con el declive de las fuentes de petróleo, la conversión de gas a líquidos de la síntesis Fischer-Tropsch ha llegado a ser importante y ha recibido una atención tanto académica como industrial [28-30]. La compañía Sasol en Sudáfrica es uno de los ejemplos que llevan a cabo este proceso satisfactoriamente para la conversión de combustibles líquidos a productos químicos usando gas de síntesis [31].

El metanol y el hidrógeno que se producen de la gasificación son combustibles prometedores [32], ambos pueden utilizarse en vehículos con celdas de combustibles, de los cuales se espera que tengan una eficiencia más alta, de dos a tres veces mejor que los actuales vehículos de combustión interna. Además, son silenciosos y limpios y no emiten contaminantes al aire (SO_x , NO_x o polvo). Existen varias rutas posibles convencionales, comerciales o tecnologías avanzadas que están en desarrollo. La producción de estos compuestos químicos consta de los siguientes pasos básicos: pretratamiento, gasificación, limpieza del gas, reformado de hidrocarburos más altos, reacciones de desplazamiento para la obtención apropiada de $H_2:CO$ y la separación del gas para la obtención de hidrógeno o síntesis y purificación del metanol.

5.3. Conclusiones

El proceso de la gasificación está íntimamente relacionado con el futuro de la energía y la política energética. Por otro lado, el hidrógeno se postula como uno de los combustibles más propicios para el desarrollo energético, de ahí que se haya propuesto “la economía del hidrógeno”. No hay duda de que el uso del hidrógeno, junto con las celdas de combustible, mejorará; perceptiblemente el ambiente aunque en la actualidad sigue existiendo el tema de cómo obtener hidrógeno y cómo almacenarlo. Entre las rutas para la producción de hidrógeno se encuentran la electrólisis de agua, la reformación de vapor de gas natural y la gasificación.

En el camino hacia una economía del hidrógeno, se puede esperar que éste se obtenga directamente de los combustibles fósiles. Ésta es la única manera por la cual una inversión, en la generación de electricidad, se puede utilizar para la producción del hidrógeno a un costo moderado [33-36]. Además, se aplican también a los que pueden, en un largo plazo, convertirse en las materias de base más importante, la biomasa y los residuos orgánicos; los cuales tendrán que asumir la función de los combustibles fósiles de hoy para garantizar un futuro totalmente sostenible.

México se encuentra frente a un reto muy importante en lo referente a la economía del hidrógeno y a la gasificación de combustibles sólidos como la biomasa y el carbón. Las reservas de este mineral en el país son de una dimensión considerable, por lo que las plantas carboeléctricas actuales se pueden transformar, paulatinamente, a la tecnología IGCC. Este es por lo tanto, un tema de investigación estratégico para el desarrollo del sector energético nacional. Para conseguir avances significativos en este sentido, es imperativa la colaboración de los sectores involucrados para generar proyectos que den como resultado tecnología propia.

Finalmente, se mencionan algunas de las ventajas que hacen atractivo el proceso de gasificación para la producción de compuestos con alto valor energético como el hidrógeno:

- Versatilidad en la valorización de residuos, ya que se puede aprovechar la energía que contiene en forma de calor, electricidad o como gas de síntesis; además de la obtención de productos químicos.
- Buen rendimiento eléctrico, en el caso de que esa sea la vía más adecuada para el aprovechamiento del combustible.
- Menor impacto ambiental.
- Reduce la cantidad de residuo que se genera y permite, a su vez, la valorización energética y/o la elaboración de nuevos productos químicos (gasolina, H_2 , metanol, entre otros).
- Disminuye las emisiones de gases contaminantes (*greenhouse*), particularmente la de CO_2 , con alta eficiencia del proceso.
- Minimiza las posibilidades de lluvias ácidas, al reducir las emisiones de NO_x y SO_2 causantes de la contaminación atmosférica.
- Alta conversión del carbono a gas combustible, lo que reduce las emisiones de partículas sólidas.
- Amplio rango de tratamiento de residuos carbonosos, con alta eficiencia de transformación en gas combustible.
- Eleva la eficiencia en la producción de electricidad, especialmente en los ciclos combinados.
- Minimiza la producción de inertes y escorias, lo que facilita la utilización de tales subproductos.
- La transformación del residuo se produce con una cantidad limitada de O_2 , lo cual inhibe la formación de NO_x , SO_2 , dioxinas y otros contaminantes.

Bibliografía

- [1] Barbir, Frano, *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*, Elsevier Academic Press EUA, Cap. 11, 2005.
- [2] Perry, M.L. and Fuller, T.F., “A historical perspective of fuel cell technology in the 20th century”, en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, 2002, p.S59.
- [3] Veziroglu, T.N. and Sahin, S., “21st century’s energy: hydrogen energy system”, en *Energy Conversion and Management*, vol. 49, 2008, p.1820.
- [4] Gupta, Ram B., *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*, CRC Press, EUA, 2008.
- [5] Rajeshwar, Krishnan, *et al.*, *Solar hydrogen generation: toward a renewable energy future*, Springer, EUA, 2008.
- [6] Hordeski, Michael Frank, *Alternative fuels: the future of hydrogen*, CRC, EUA 2nd ed., 2008.
- [7] Rodríguez Varela, Francisco Javier, *Pile à Combustible à Électrolyte Polymère Solide à Consommation Directe de Gaz Propane*, Tesis de doctorado, École Polytechnique de Montréal, 2004.
- [8] Arias, B., *et al.*, “Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion”, en *Fuel*, vol. 87, 2008, p.2753.
- [9] Minchener, A. J., “Coal gasification for advanced power generation”, en *Fuel*, vol. 84, 2005, p.2222.
- [10] Stiegel, G. J. y R. C. Maxwell, “Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century”, en *Fuel Processing Technology*, vol. 71, 2001, p.79.
- [11] Kirubakarana, V., *et al.*, “A review on gasification of biomass”, en *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, 2009, p.179.
- [12] Subsecretaría de planeación y desarrollo tecnológico, dirección general de información y estudios energéticos, *Balance Nacional de Energía 2005*. México: Secretaría de Energía, 2006, disponible en: http://www.energia.gob.mx/webSener/res/PE_y_DT/pub/balance2005.pdf
- [13] Islas, J., *et al.*, “A prospective study of bioenergy use in Mexico”, en *Biomass and bioenergy*, vol. 32, 2007, p.1.
- [14] Christopher, Hgman. y Maarten van der Burgt, *Gasification*, Elsevier, EUA, 2000.
- [15] “Bp Statistical Review of World Energy”, 2008, disponible en: www.bp.com/productlanding.do?categoryId=6929&contentId=7044622
- [16] Berndes, G., *et al.*, “The contribution of biomass in the future global energy supply: a review”, en *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, 2003, p.1.
- [17] Obernberger, I., *et al.*, “Chemical properties of solid biofuels-significance and impact”, en *Biomass and Bioenergy*, vol. 30, 2006, p.973.
- [18] Moral, R., *et al.*, “Characterization of the organic matter pool in manures”, en *Bioresource Technology*, vol. 96, 2006, p.153.
- [19] Herrera Massieu, R., *¿Cómo y para qué separar la basura? Una solución al problema de residuos sólidos en Ciudad de México*, Gobierno del Distrito Federal, 2004, disponible en: www.sma.df.gob.mx/rsolidos/02/03clave.pdf
- [20] Chen, C., *et al.*, “Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers: part I and II”, en *Chemical Engineering Science*, vol. 55, 2003, p.861.
- [21] Hobbs, M. L., *et al.*, “Combustion and gasification of coals in fixed-beds”, en *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 19, 1993, p.505.
- [22] Koroneos C., *et al.*, “Hydrogen production via biomass gasification-A life cycle assessment approach”, en *Chemical Engineering and Processing*, vol. 47, 2008, p.1261.
- [23] De Souza-Santos, *Solid fuels combustion and gasification. Modelling, simulation and equipment operation*, Marcel Dekker Inc., EUA, 2004.

- [24] Tomczak, H.J., *et al.*, “Investigation of a gas turbine combustion system fired with mixtures of natural gas and hydrogen”, en *IFRF Combustion Journal*, núm. 200207, 2002.
- [25] Thallapally, *et al.*, “Carbon dioxide capture in a self-assembled organic nanochannels”, en *Chemistry of Materials*, vol. 19, 2007, p.3355.
- [26] Chiesa, P., *et al.*, “Using hydrogen as gas turbine fuel”, en *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 127, 2005, p.73.
- [27] Overett, M. J., *et al.*, “Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis”, en *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 206, 2000, p.581.
- [28] Dry, M. E., “High quality diesel via the Fischer-Tropsch process a review”, en *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, 2001, p.43.
- [29] Tijm, P. J. *et al.*, “Methanol technology development for the new millennium”, en *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, 2001, p.275.
- [30] Fleisch, T. H., *et al.*, “Emergency of the gas-to-liquids industry: a review of global GTL developments”, en *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 11, 2002, p.1.
- [31] Wilhelm, D. J., *et al.*, “Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook”, en *Fuel Processing Technology*, vol. 71, 2001, p.139.
- [32] Hamelinck, C. N. y A. P. C. Faaij, “Future prospects of methanol and hydrogen from biomass”, en *Journal of Power Sources*, vol. 111, 2002, p.1.
- [33] Damen K., *et al.*, “A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies”, en *Progress in Energy Combustion Science*, vol. 32, 2006, p.215.
- [34] Escher, W.J.D. y T. Ohta, “Direct solar energy conversion at sea”, en T. Ohta (ed.), *Solar-hydrogen energy systems*, Pergamon Press, New York, 1979.
- [35] Li, Chun-Zhu, “Gasification and combustion of brown coal”, en *Advances in the science of victorian brown coal*, Elsevier, Melbourne, 2004, pp.23-285.
- [36] Wang, T., *et al.*, “Slurry reactors for gas-to-liquid processes: a review”, en *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 46, 2007, p.5824.

ELECTRÓLISIS

Rosa de Guadalupe González Huerta
Laboratorio de Catálisis. ESQIE-IPN

Electrólisis

Rosa de Guadalupe González Huerta

Laboratorio de Catálisis. ESIQIE-IPN

1. Introducción

En los últimos años, en vista de los problemas ecológicos y la falta de suministros de hidrocarburos, existe una nueva tendencia para utilizar combustibles alternativos que ayuden a solucionar estos problemas: el hidrógeno es uno de los candidatos más importantes para utilizarse como combustible en las pilas de combustible, tanto en aplicaciones móviles como en estacionarias. Las pilas de combustible requieren un hidrógeno de alta pureza; por lo anterior, de los diferentes métodos que existen para producirlo, uno de los más atractivos es la electrólisis del agua.

El proceso de electrólisis se ha utilizado desde que se pudo usar la electricidad, durante el siglo XIX. Actualmente, se emplea en un gran número de procesos industriales: la generación cloro-álcali, la galvanoplastia y la generación de hidrógeno y oxígeno, entre los más importantes [1].

Este capítulo se centra en la electrólisis del agua y en su tecnología; en los principales tipos de electrolizadores que existen, describiéndolos de manera general y enfocándose principalmente en los electrolizadores de membrana de intercambio protónico PEM (por sus siglas en inglés, Polymer Electrolyte Membrane).

2. Generalidades

Los electrolizadores no son una tecnología nueva, actualmente existen aplicaciones comerciales para la electrólisis del agua en distintas industrias y para diferentes usos, sobre todo a baja escala. Para mayores escalas de producción, se utiliza en combinación con sistemas térmicos, por ejemplo, para la producción de fertilizantes. Varios electrolizadores han comprobado ser una tecnología competitiva con tiempos de vida útil arriba de 20 años. Actualmente, es raro encontrar aplicaciones de electrólisis del agua en donde se utilicen los dos gases generados, por lo regular sólo el hidrógeno se utiliza y el oxígeno se ventea al ambiente; pero como las pilas de combustible se están proyectando para diversos usos, éstas requieren ambos gases, por lo que el sistema se hará más atractivo económicamente hablando. Desde el punto de vista energético, los electrolizadores ya son considerados como una tecnología comprometida con la economía del hidrógeno [2]. La clave del uso de los electrolizadores radica en su acoplamiento con energías renovables, donde la energía eléctrica generada no se puede almacenar, pero se puede utilizar al hidrógeno como vector energético, de modo que la energía eléctrica producida quede contenida como energía química dentro del hidrógeno [2-5] (figura 1).

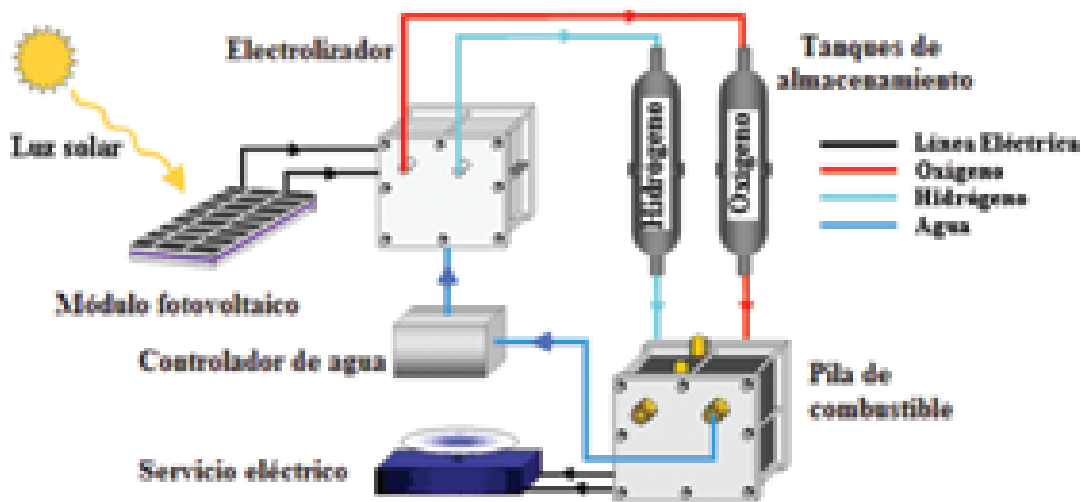


Figura 1. Sistema módulo fotovoltaico-electrolizador.

En términos de contaminación, los electrolizadores producen hidrógeno libre de emisión de CO_2 a diferencia de los sistemas de reformado que utilizan gas natural como materia prima.

En un sistema solar-hidrógeno, la electricidad se genera de una energía renovable sin la emisión de CO_2 , el agua se descompone en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) por medio de la energía eléctrica producida en el panel fotovoltaico. Además, es necesario un sistema de almacenamiento de gases y una planta para reconvertir el hidrógeno a electricidad, como lo es una pila de combustible.

Para estos sistemas, la eficiencia en energía de la electrólisis se define como el cociente entre el potencial teórico para la producción del hidrógeno (potencial termodinámico ideal igual a 1.23 V) y el potencial real aplicado para llevar a cabo el proceso. En condiciones normales de operación, para electrolizadores comerciales, se utiliza una densidad de corriente de $1.0 A/cm^2$ con un voltaje aplicado de 1.8V a 2.0 V. Por lo tanto, un electrolizador que opera a 1.9 V tendrá una eficiencia de 65% ($1.23 V/1.9 V$). Para aumentar la eficiencia es necesario operar a un menor voltaje. Esto requiere mejorar los catalizadores empleados (materiales que aceleran la reacción química), sobre todo del lado de la evolución o desprendimiento de oxígeno, que es el ánodo del electrolizador. Acoplando este sistema de electrólisis con el 12% de eficiencia de un módulo fotovoltaico, se alcanza una eficiencia del 7.8%; aún es una eficiencia baja pero el beneficio ecológico es muy importante, actualmente hay un gran estudio en los paneles solares para aumentar su eficiencia, se habla de eficiencias arriba del 20%.

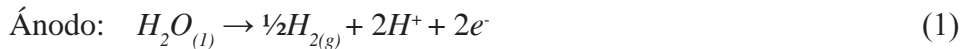
Por convención, la eficiencia de un electrolizador que produce hidrógeno se expresa en $kWh/Nm^3_{H_2}$, un metro cúbico normal de hidrógeno equivale a $3.54 kWh$. Otros parámetros específicos para caracterizar los electrolizadores son el voltaje aplicado por celda (V) y la densidad de corriente (A/m^2). Los costos promedios actuales son de $10^3 \$/kW$ (incluyendo el balance de planta), estos costos son elevados y se requiere un uso mayor para amortiguar los gastos. El desarrollo de los electrolizadores se remonta a principios del siglo xx [1-7] (tabla 1). Su uso no se hizo extensivo por la fuerza energética que lograron los hidrocarburos a principios de este mismo siglo.

1800	Nicholson y Carlisle descubrieron la descomposición electrolítica del agua
1902	Más de 400 electrolizadores industriales entraron en operación
1939	Opera la primera planta electrolizadora con gran capacidad-10,000 m ³ /h
1948	Se construye el primer electrolizador presurizado-Zdansky/Lonza
1966	General Electric construye el Sistema Sólido con Electrolito Polimérico (SPE)
1972	Se desarrolla el electrolizador con óxidos sólidos para alta temperatura
1978	Se inicia el desarrollo de electrolizadores alcalinos avanzados

Tabla 1. Historia de la electrólisis industrial del agua.

Un electrolizador es una celda electrolítica donde se lleva a cabo una reacción química no espontánea. En estos sistemas ocurre una reacción electroquímica a medida que se alimenta energía eléctrica de una fuente externa [8]. En un electrolizador se alimenta corriente directa a través de dos electrodos (ánodo y cátodo), los cuales están sumergidos en un electrolito. De manera general, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

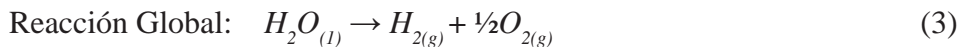
En el ánodo el agua se descompone por una reacción de oxidación con la liberación de oxígeno, generando electrones que circulan por el circuito externo, dejando iones de carga positiva (protones H^+), los cuales se difunden a través del electrolito.



En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de los protones en la cual en presencia de los electrones, se forma el hidrógeno molecular en forma gaseosa que es liberado.



La reacción global en una celda de electrólisis es:



En condiciones de estado estándar (presión 1 atm y 25°C) el potencial normal de la celda electrolítica (E°_{celda}) es la diferencia de los potenciales estándar de la reacción catódica o de reducción (E°_c) y de la reacción anódica o de oxidación (E°_A).

$$E^{\circ}_{\text{celda}} = E^{\circ}_c - E^{\circ}_A = 0V - 1.23V = -1.23V \quad (4)$$

Termodinámicamente, el potencial de la celda de -1.23 V indica que la reacción no es espontánea, y para que se lleve a cabo la reacción global se requiere, a temperatura ambiente, al menos aplicar una diferencia de potencial de 1.23 V para cualquier valor de pH. Esto se debe a la diferencia de los potenciales reversibles de las dos semirreacciones presentes (1) y (2) (evolución de hidrógeno y de oxígeno, respectivamente). La aplicación de esa diferencia de potencial reversible ($E^{\circ}_{\text{celda}} = -1.23 V$) no conduce a la producción de los gases, pues el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Para que esos elementos gaseosos sean efectivamente generados, es necesario aplicar una diferencia de potencial mayor al voltaje termo-neutral $E_m^{\circ} = -1.48 V$ obtenido de datos termodinámicos como la entalpía y entropía de reacción. El potencial real aplicado para que se lleve a cabo la descomposición del agua dependerá de las cantidades de gases que se requieran obtener (corriente total circulando por la celda) y, de forma muy

significativa, de los materiales de los electrodos utilizados, por medio de su capacidad electrocatalítica, frente a las respectivas semirreacciones que se llevan a cabo en cada uno de estos electrodos.

Matemáticamente, la expresión de la diferencia de potencial real aplicado (E^0_{celda}) para un cierto valor de corriente total, i , (figura 2), es la siguiente [9]

$$E^0_{celda} = E^0_{celda} + \eta_c(i) + \eta_a(i) + IR_{sol+circ} \quad (5)$$

Donde $\eta_c(i)$ y $\eta_a(i)$ son los sobrepotenciales catódico y anódico de cada electrodo a una densidad de corriente dada (i), ya que existe una limitación impuesta por las velocidades finitas de las reacciones electródicas [8].

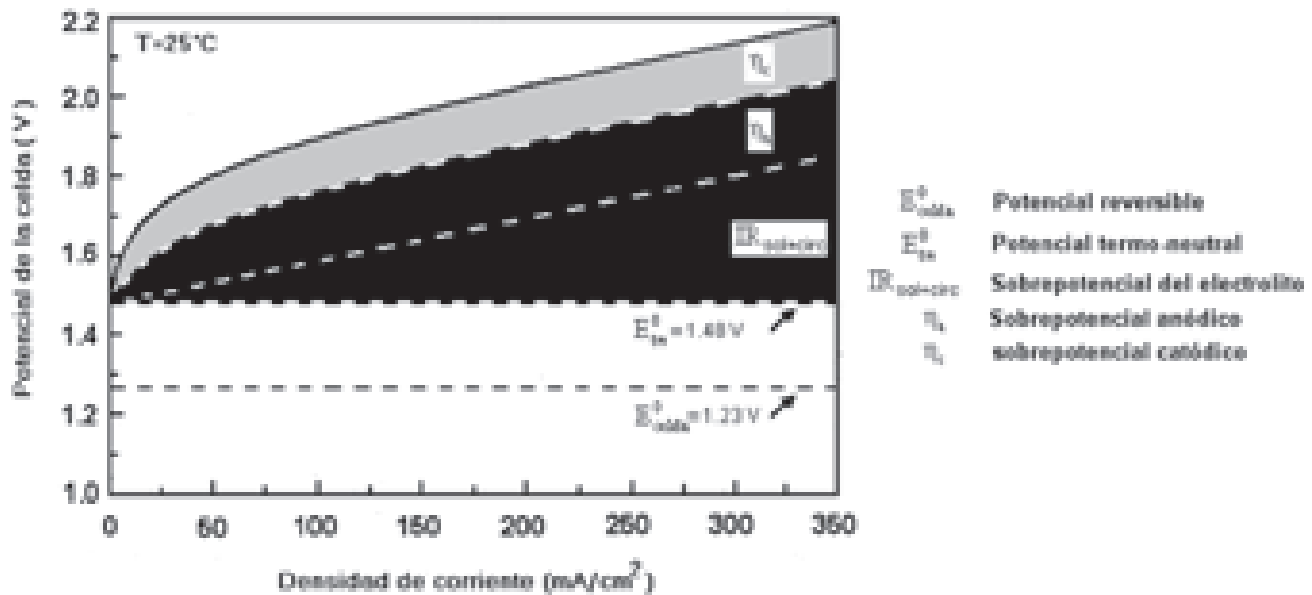


Figura 2. Desempeño típico de un electrolizador a 25°C.

Así, tanto la reacción de desprendimiento de hidrógeno como la reacción de desprendimiento de oxígeno deben ser catalizadas por la superficie de los electrodos, a fin de minimizar estos sobrepotenciales. El término $IR_{sol+circ}$ crece linealmente con (i) y corresponde a las pérdidas debidas, principalmente, a la caída óhmica en el electrolito, en el circuito eléctrico interno y externo, así como a factores relacionados a la ingeniería del diseño de la celda.

El punto óptimo de desempeño debe ser en el inicio del sobrepotencial, debido al electrolito, ya que un alto voltaje de operación de una celda electrolítica promueve procesos de corrosión. Esto trae consigo la necesidad de utilizar materiales resistentes con características especiales. La corriente debe incrementarse progresivamente a medida que se aumenta el número de celdas electrolíticas individuales.

3. Tipos de electrolizadores

Existen tres diferentes tecnologías de electrolizadores. Dos de estos tipos se han experimentado comercialmente y generan hidrógeno electrolítico: electrolizadores alcalinos y electrolizadores de membrana polimérica. El tercer tipo, conocido como electrolizador de óxidos sólidos o de alta temperatura, actualmente se encuentra en fase de investigación y desarrollo; y se proyecta su uso para escalas grandes de producción de hidrógeno. Existen, entre estas tres tecnologías, considerables diferencias fundamentales,

pero en todos los casos los productos generales y las reacciones químicas conducen a los mismos resultados cuando se aplica una corriente eléctrica directa: $H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$, y, por principio termodinámico, la electrólisis del agua siempre produce una relación de dos volúmenes de hidrógeno por uno de oxígeno. A continuación se da una descripción resumida de los distintos tipos de electrolizadores y sus características [1] (tabla 2).

3.1 Electrolizador alcalino

El electrolizador alcalino (EA) es el electrolizador más conocido comercialmente, con la primera instalación realizada a gran escala en Noruega por Norsk Hydro en 1927; así como otras plantas similares instaladas en Inglaterra, Colombia y Canadá en los años cuarenta. En el tiempo de la posguerra se instalaron varias plantas con una capacidad de $33\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\sim 150\text{ MWe}$ de potencia alimentada). La ventaja de varias de estas plantas era que utilizaban energía hidroeléctrica, mucho más barata que la termoeléctrica. Los electrolizadores alcalinos han sido manufacturados en pequeña ($< 250\text{ kW}$), mediana (0.25 MW a 100 MW) y gran escala ($> 100\text{ MW}$).

Tipo	Alcalino	Membrana polimérica (PEM)	Óxido sólido
Electrolito	Solución cáustica (usualmente KOH)	Membrana de intercambio protónico (usualmente Nafion)	Zirconia/Ceria dopada
Mecanismo de transporte	Ion hidroxilo OH^- (ac.)	Ion hidronio Protón H^+	Ion oxígeno, O^{2-} , para $750-1000^\circ C$ variable. Ion hidronio, protón, H^+ , para $450-750^\circ C$ variable.
Respuesta	Lento ($10-10^3s$), de preferencia trabajar a condiciones estables.	Rápido ($\sim 1s$) la aparición de gas aparece inmediatamente después de aplicada la corriente eléctrica dentro de un amplio rango de corriente.	Muy lento (10^2-10^5s), restringido por las condiciones de operación, como lo es la alta temperatura de $450-1000^\circ C$ así como resistencia de los materiales y fugas.
Costo relativo por unidad de H_2 generado	Moderadamente alto (depende de la escala de aplicación)	Muy alto	Aún se encuentra en desarrollo, pero algunos estudios sugieren moderado entre el alcalino y el de membrana polimérica.
Comercialización	1920	1980	En proceso de desarrollo
Ventajas	Tecnología probada. Existen electrolizadores de alta eficiencia y bajo costo.	Electrolito sólido, no tiene partes móviles ni líquidos corrosivos. Se pueden operar a altas densidades de corriente. Son compactos y de diseños variables. Salida de los gases a alta presión. Puede operar a altas diferencias de presión. Tecnología probada.	Electrolito sólido, no tiene parte móviles ni líquidos corrosivos. Usa energía térmica para reducir el consumo de electricidad (la energía calorífica es más barata que la electricidad). Requerimientos de agua menos estrictos en función de las impurezas. Salida de los gases a alta presión.

Desventajas	<p>Baja densidad de corriente. El electrolito líquido limita la respuesta e incrementa el mantenimiento. Los gases se obtienen a relativas bajas presiones por lo que se necesita un sistema de compresión auxiliar.</p> <p>Se requiere un sistema adicional de purificación de gases.</p>	<p>Altos costos de la membrana polimérica y de los electrocatalizadores. Involucra costos de manufactura de distintas piezas. Utiliza agua ultra pura. No se encuentra disponible a la escala de MW.</p>	<p>Existen ciclos térmicos de arranque y paros, tiempos de vida limitados debido al desgaste de material y sellos. Altas condiciones de operación limita sus aplicaciones. Existen riesgos de operación.</p>
--------------------	--	--	--

Tabla 2. Tipos de electrolizadores [1].

El EA emplea una solución alcalina como electrolito (generalmente hidróxido de potasio) con una concentración del 25% al 30% a ~ 80°C, en el electrolito se lleva a cabo el proceso de transferencia iónica, por medio de los iones OH, el principio de operación de un EA se describe en la figura 3.

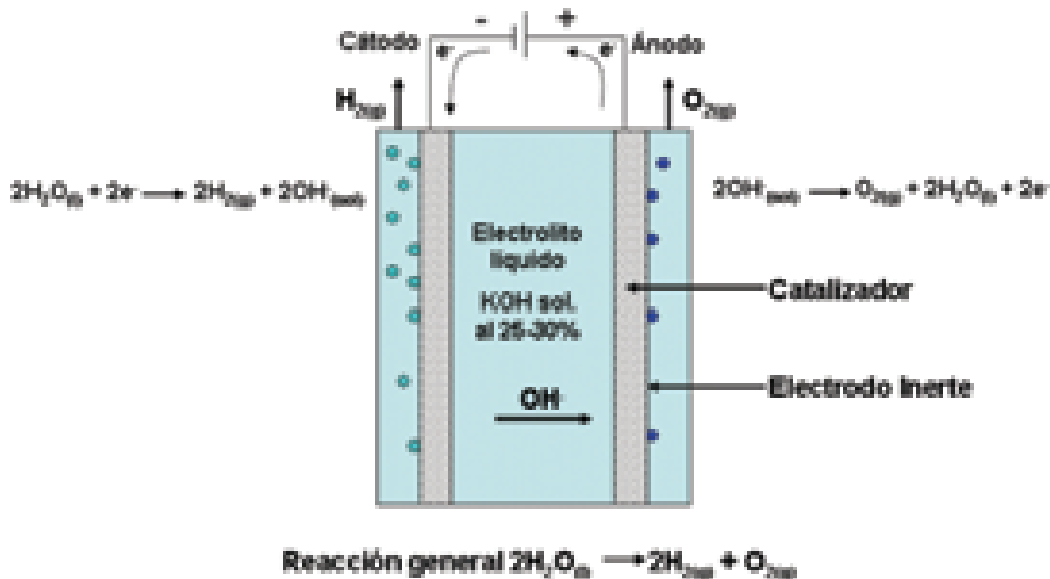


Figura 3. Esquema de operación de un electrolizador alcalino.

En este tipo de electrolizadores se utilizan densidades de corriente de 0.2 a 0.4 A/cm² y están diseñados para operar a condiciones atmosféricas o presiones de hasta 30 bar. Un factor clave en la utilización de electrolizadores alcalinos es que estos no requieren el uso de catalizadores de metales preciosos, tienen buena eficiencia utilizando catalizadores muchos más baratos como lo es el níquel. Este factor proporciona la expectativa que para la producción a gran escala se seguirán utilizando este tipo de electrolizadores. En una planta de electrólisis, el corazón es el electrolizador, pero se requieren varios equipos auxiliares para su buen funcionamiento. Estos constan de un sistema regulador de alimentación de potencia, de un sistema de control de presión, de un sistema de circulación de electrolito, de un sistema de secado de gases y de un sistema de purificación de gases de varias etapas. El gas seco que se obtiene alcanza una pureza de alrededor del 99.8% para el hidrógeno y 99.2% para el oxígeno; sin embargo, a nivel industrial y de laboratorio se requieren purezas de hasta el 99.997, 99.998 y 99.999%, según su aplicación.

3.2 Electrolizador de membrana polimérica

Los electrolizadores de membrana polimérica PEM surgen del desarrollo alcanzado en las películas poliméricas que son capaces de conducir iones. El primer electrolizador que uso membrana polimérica como electrolito fue desarrollado por la General Electric Co. en 1966 para una aplicación especial en las pilas de combustible [1]. Actualmente, los electrolizadores PEM se utilizan para la producción a baja escala de hidrógeno, con rangos de producción de 0.01-10 Nm³/h de H₂ (figura 4).

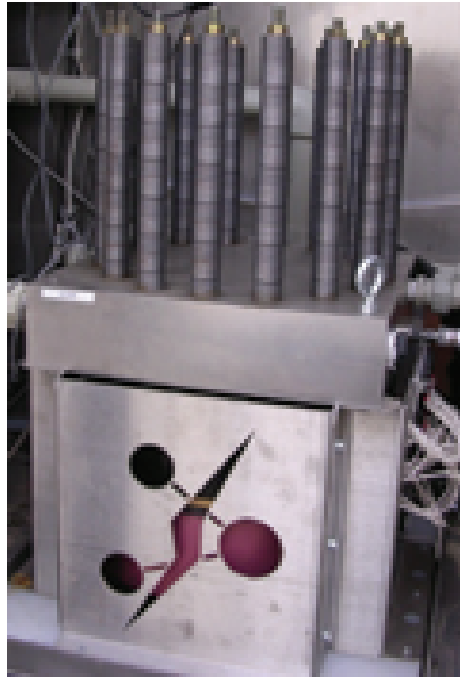


Figura 4. Electrolizador comercial PEM.

Algunos de los electrolizadores PEM más grandes construidos fueron fabricados por Hamilton Sundstrand en EU y Shinko Pantec en Japón, con una alimentación de 100-200 kW, una producción de 50 Nm³/h, y formado de un sistema de entre 50 y 60 ensambles individuales con un área activa de 0.25 m². La pureza que se obtiene en los gases es de 99.999%.

En contraste con los sistemas alcalinos, estos electrolizadores utilizan un electrolito sólido, el cual convencionalmente opera en un ambiente ácido, transportando iones hidronio (H₃O⁺) o protones (H⁺) con espesores que van desde las 50 μm hasta las 200 μm. Como consecuencia de esto, la construcción de los electrolizadores PEM es mucho más sencilla que la de uno alcalino y su respuesta de operación es mucho más rápida, debido a la ausencia de la resistencia intrínseca del electrolito líquido. Otra característica importante que se desprende del uso de un electrolito sólido es la menor cantidad de peso y volumen del sistema en general. El único reactivo que se utiliza es agua pura, por lo que los gases producidos son de alta pureza. Esto genera un ahorro en gastos de operación y en el sistema de purificación de gases. El principio de funcionamiento de este tipo de electrolizadores se muestra en la figura 5.

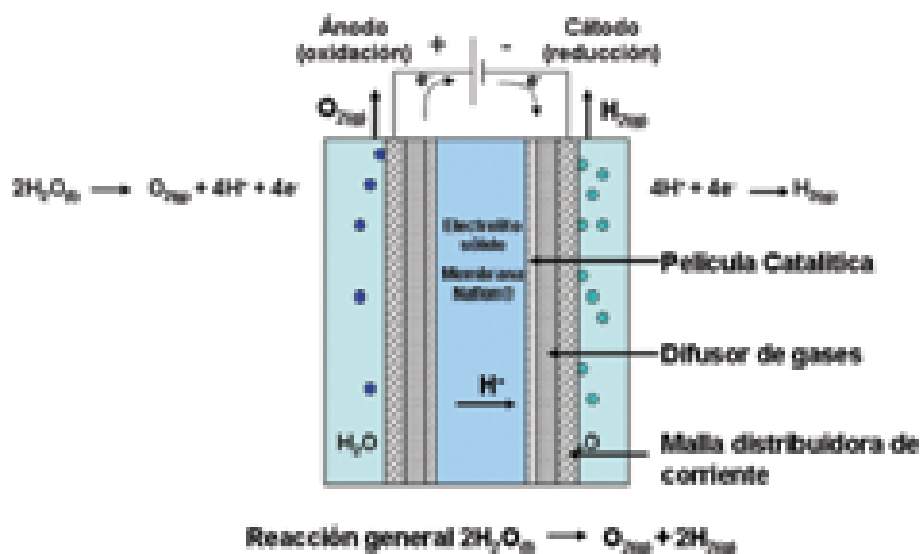


Figura 5. Esquema de operación de un electrolizador PEM.

Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos, una molécula de agua en el ánodo se oxida, de este modo se forman átomos de oxígeno, protones y electrones. El oxígeno atómico se encuentra quimiadsorbido en el electrocatalizador anódico donde se combina con otro átomo de oxígeno para formar el oxígeno molecular (O_2) energéticamente más estable. Así, de manera general, se produce la evolución o producción de oxígeno gaseoso que se observa en forma de burbujas que se desprenden del ánodo.

Los protones (o iones hidronios, H_3O^+) son atraídos hacia el electrodo negativo, o cátodo, a través de la membrana polimérica; los protones cruzan la membrana estableciendo un flujo constante de protones. El electrolito no sólo transporta, sino que también conduce la carga iónica entre los electrodos que cierra el circuito eléctrico.

En el cátodo, los protones que arriban en conjunción con los electrones forman moléculas de hidrógeno, lo que se conoce como evolución o producción de hidrógeno en forma de burbujas que se desprenden del cátodo.

Una tarea importante en el funcionamiento de un electrolizador de membrana de intercambio protónico la realiza la interface que se forma entre el reactivo que es agua, el electrolito y el electrocatalizador de los electrodos. No es extraño que el mayor esfuerzo de investigación en este tipo de electrolizadores se dedique actualmente a reducir la carga catalítica y el espesor de sus componentes, y, al mismo tiempo, a refinar y a mejorar la estructura de los electrodos y su interacción con el electrolito, con el fin de obtener el mejor desempeño electroquímico al menor costo posible

La estructura central de un electrolizador de membrana de intercambio protónico es el ensamble membrana electrocatalizador, MEA (por sus siglas en inglés, Membrane Electrode Assembly), el cual es su componente principal, ya que es aquí donde el hidrógeno y el oxígeno se forman electroquímicamente a partir de agua y una potencia eléctrica. El MEA se constituye de una estructura de cinco capas en cuyo centro se encuentra una membrana de intercambio protónico que actúa como electrolito, la cual separa la estructura de los electrodos ánodo y cátodo, y previene que los gases se mezclen. Cada electrodo se compone de un difusor de gases con una capa de electrocatalizador que se localiza entre la membrana y el difusor. El MEA se soporta en un par de mallas distribuidoras de corriente que ayudan a una efectiva distribución de los gases producidos a lo largo de la superficie de los electrodos. Los sellos de teflón sirven para confinar el agua al área reactiva y, junto con la periferia de la membrana de intercambio protónico, para evitar cualquier tipo de fuga (figura 6).

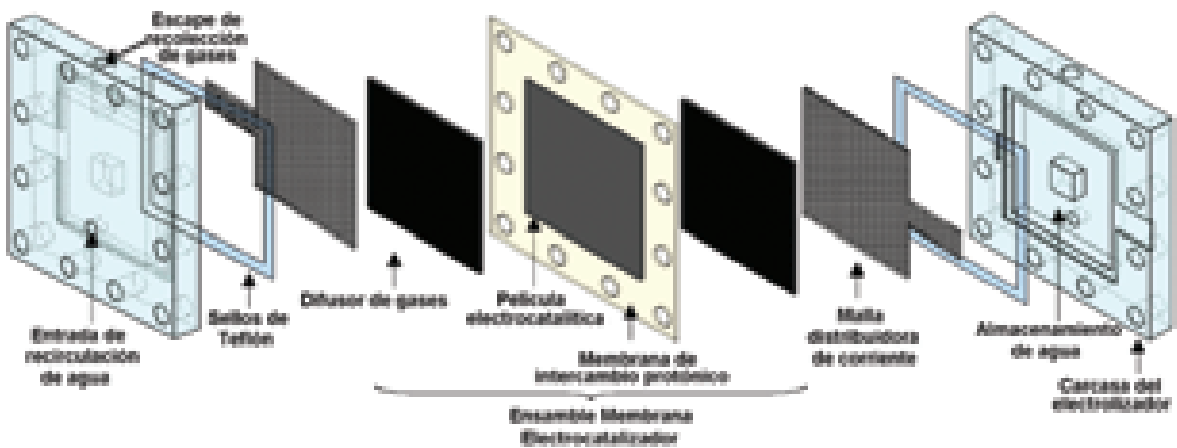


Figura 6. Componentes de un electrolizador PEM.

La combinación serie paralelo de ensambles individuales forma sistemas más grandes comúnmente denominados *stack* [10] (figura 7).



Figura 7. Sistema de siete ensambles de un electrolizador PEM.

Cada componente del ensamble membrana electrocatalizadora es muy importante; y para entender su función dentro de la estructura del electrolizador PEM se requiere conocer con más detalle sus características.

3.2.1. Membrana de intercambio protónico

La membrana polimérica de intercambio protónico es el elemento más importante y distintivo de un electrolizador PEM [11]. Para el desempeño óptimo de un electrolizador, las membranas de intercambio protónico deben cumplir con los siguientes requerimientos:

- 1) Ser química y mecánicamente estables en las condiciones de operación del electrolizador, ya que la naturaleza ácida de la membrana y el ambiente oxidante del ánodo producen condiciones muy agresivas que culminan con la degradación de las membranas y la descomposición de los electrocatalizadores.
- 2) Funcionar como barrera para evitar la mezcla directa de los gases generados.
- 3) Tener la mínima caída óhmica en el transporte de protones.

El estado sólido del electrolito le confiere a este tipo de electrolizadores características muy importantes, como la operación a bajas temperaturas, el manejo de altas densidades de corriente y gran estabilidad. Adicionalmente, su presentación en forma de membrana le da al electrolizador un menor tamaño y poco peso. Con la utilización de membranas de intercambio protónico en las pilas de combustible, también se comenzó a utilizar en los electrolizadores. Una gran variedad de materiales se han empleado en la fabricación de las membranas, la más utilizada actualmente es la membrana Nafion® de DuPont. Esta membrana es comúnmente referida como perfluoro sulfonil fluor etil propil vinil éter (PSEPVF), el cual es un polímero sólido orgánico, denominado en la literatura como ácido poli (perfluorosulfónico), y cumple con los principales requerimientos de una membrana de intercambio protónico: *a*) alta conductividad protónica; *b*) estabilidad química y térmica en el medio de operación, y *c*) baja permeabilidad a los gases producidos. Los espesores más comunes de las membranas son $51\mu\text{m}$ (denominada Nafion® 112), $127\mu\text{m}$ (denominada Nafion® 115) y $178\mu\text{m}$ (denominada Nafion® 117).

Las membranas Nafion® cuentan con una estructura de tres regiones, figura 8.a [12]:

Región 1. Estructura base, parecida al Teflón, de cientos de unidades repetitivas que forman largas cadenas de $-\text{CF}_2-\text{CF}-\text{CF}_2-$.

Región 2. Cadenas laterales $\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ que conectan la estructura base con los grupos sulfónicos.

Región 3. Los grupos de iones de ácido sulfónico, SO_3^-H^+ , los cuales realizan la conducción protónica.

El polímero es muy ácido por la presencia de los grupos $-\text{CF}_2-\text{SO}_3^-$ (difluorometil sulfónico), uno de los ácidos más fuertes y estables que se conocen. Lo anterior se debe a la gran estabilidad del enlace *C-F*. Los iones negativos (SO_3^-) están conectados permanentemente a la cadena lateral y no pueden moverse. Cuando la membrana absorbe agua, los iones hidronio se vuelven móviles. La conductividad protónica de la membrana se lleva a cabo en conjunto con moléculas de agua acomodadas en amplios canales que se forman entre las zonas hidrofóbicas e hidrofílicas (figura 8.b) [12,13]. El movimiento de protones ocurre por medio de iones hidronio H_3O^+ , que saltan de un sitio de SO_3^- a otro sitio de SO_3^- dentro de la membrana, en una serie de micelas formadas por los grupos sulfónicos, que adquieren esta estructura para minimizar las repulsiones existentes entre el agua y la estructura base fluorocarbonada; además de permitir la máxima solvatación de los grupos sulfónicos (figura 8c). Mediante este mecanismo, las membranas son excelentes conductoras de protones [14]. La conductividad protónica que se logra en las membranas húmedas es de 0.1 S cm^{-1} a la temperatura de operación del electrolizador, que si se traduce a resistencia es tan baja como de 0.05 ohm cm^2 para membranas de $50 \mu\text{m}$ de espesor. Como la membrana sirve al mismo tiempo para separar los gases, la permeabilidad de ambos, oxígeno e hidrógeno, a través de la membrana, es del orden de $10^{-11} \text{ mol cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

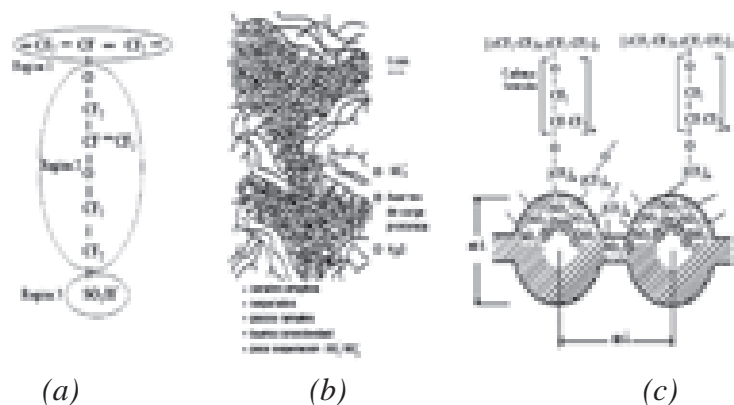


Figura 8. Membrana Nafion®: a) Estructura química, b) microestructura, y c) conducción de protones.

3.2.2. Electrodo

Las funciones de los electrodos son:

- 1) Proporcionar sitios superficiales en los cuales se lleven a cabo las reacciones de transferencia electrónica.
- 2) Conducir los electrones hacia el circuito externo.
- 3) Conducir los iones desde, o hacia, la interface una vez que estos se forman.

En la primera función está implícito que el material del electrodo deber ser electrocatalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica, además de ser poroso y conductor. La actividad catalítica de los electrodos es más importante en los electrolizadores que operan a temperaturas menores de 100°C, dado que la velocidad de transferencia electrónica es función exponencial de la temperatura. La porosidad del electrodo debe permitir la debida permeabilidad al electrolito y la formación de los gases.

El platino es el electrocatalizador más eficiente para la reacción de evolución del hidrógeno. El estudio cinético de esta reacción muestra contribuciones de tipo difusional y de superficie. Uno de los mecanismos más aceptados para la evolución de hidrógeno consta de dos etapas:



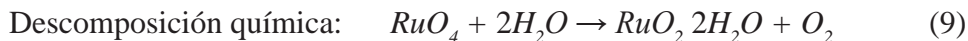
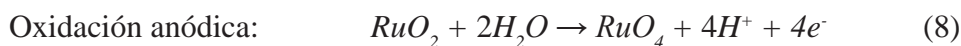
Donde M representa el electrocatalizador de un metal noble (Pt , Au , Ni , etc.). La etapa 6 produce el adátomo de hidrógeno ($M-H_{ads}$) y en la etapa 7 se desorben adátomos para combinarse con otros protones disponibles (H^+) para generar hidrógeno molecular (H_2). La multiplicidad de los estados de los adátomos de hidrógeno depende de la estructura del metal y de la composición del electrolito.

La evolución del oxígeno también se lleva a cabo favorablemente sobre electrodos de metales nobles (Pt , Au , Ir , Rh , Ru), pero generalmente los óxidos de polvos de metales nobles tienen mayor reactividad electrocatalítica para la evolución del oxígeno (RuO_2 , IrO_2 , NiO). Algunas de las características deseables de estos óxidos de metales nobles, para la evolución del oxígeno, desde el punto de vista de electrocatalisis, son [15]:

- Naturaleza química del óxido
- Morfología (estado de dispersión, tamaño del cristal, cristalinidad)

- No-estequiometría (efectos iónicos, efectos eléctricos, propiedades redox del estado sólido)
- Propiedades magnéticas
- Estructura electrónica de la superficie
- Factor geométrico
- Estabilidad energética del campo cristalino

El RuO_2 tiene buena actividad electrocatalítica en electrolitos ácidos y alcalinos. El mecanismo de la reacción de oxidación del agua sobre el ánodo del catalizador es el siguiente:



La actividad electrocatalítica intrínseca de los materiales es muy importante y se complementa con la adecuada preparación del MEA. Las características que deben cumplir las capas de electrocatalizador, para que formen “buenos electrodos”, son [11]:

- 1) Gran área reactiva donde los electrodos deben tener una máxima superficie activa por unidad de masa de electrocatalizador y por unidad de área geométrica. La preparación de electrocatalizadores de tamaño nanométrico soluciona, en parte, este requerimiento.
- 2) Mínimas barreras entre los reactivos y el electrocatalizador. Aquí el electrocatalizador no debe estar cubierto por el soporte. Para lograr esto, se requiere de un buen soporte para el electrocatalizador. Comúnmente se utilizan los carbones negros como soporte, que proporcionan al electrocatalizador una buena dispersión, conductividad eléctrica, conductividad térmica, baja expansión térmica y una consistencia porosa, que permite el transporte de productos y reactivos sobre su superficie.
- 3) Buen contacto o impregnación del electrocatalizador con la membrana de intercambio protónico.

3.3 Electrolizador de óxidos sólidos

El electrolizador de óxidos sólidos (EOS), se encuentra en etapa de investigación y desarrollo, aún no está disponible comercialmente. En este tipo de electrolizadores, se utiliza un electrolito sólido, que tiene su operación basada en conductores iónicos, los cuales generan iones oxígeno (O^{2-}) a una temperatura de entre $750-1000^\circ C$ e iones hidrógeno (H^+), dentro de un rango de temperaturas de $450-750^\circ C$. Un catalizador de itrio estabilizado con zirconia y dopado con ceria se utiliza como conductor de iones oxígeno [1] (figura 9).

Energéticamente, el electrolizador de óxidos sólidos explota los avances termodinámicos de los procesos de electrólisis de vapor a alta temperatura, en estos procesos se requiere calor para convertir el agua en hidrógeno y oxígeno. El uso de esta energía térmica significa la reducción en la utilización de electricidad. Se tiene la ventaja de un electrolito sólido y un bajo consumo de electricidad, pero se necesita una fuente de calor y materiales más resistentes a impactos térmicos. Los electrolizadores de óxidos sólidos están, actualmente, en proceso de investigación y todavía no se pueden comparar con los electrolizadores de membrana de intercambio protónico o con los alcalinos a nivel comercial.

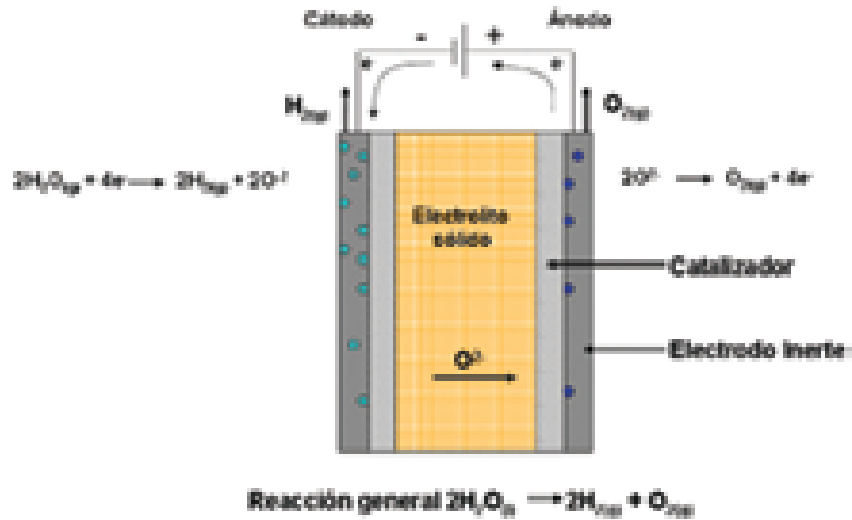


Figura 9. Esquema de operaci6n de un electrolizador de 6xidos s6idos.

En el presente, las investigaciones se est6n enfocando en los materiales de construcci6n, en los electrodos, en el electrolito s6ido y en la infraestructura complementaria para su buen funcionamiento. La tecnologa est6 en una etapa de evaluaci6n, en sistemas de prueba en laboratorio. Existe poca informaci6n que describe el tama1o de las celdas, la pureza de los gases producidos, los servicios auxiliares de purificaci6n y proceso, as6 como la determinaci6n de la eficiencia. Se utilizan eficiencias $<3.54 \text{ kWh/Nm}^3$ (sin tomar en cuenta los requerimientos t6rmicos). Estos sistemas se est6n considerando para la producci6n masiva de hidr6geno a escala comercial, para que se puedan amortiguar los gastos de operaci6n. En algunos pa6ses de Europa, se est6 acostumbrando utilizar electrolizadores de alta temperatura en las plantas nucleares.

Finalmente, en la tabla 3, se muestra un resumen general del funcionamiento de los distintos electrolizadores [1].

Electrolizador

Diferentes tipos

Tipos	Electrolito / Membrana	Electrodos / Catalizadores	Reacción global
Alcalino	KOH/NiO, IMET™ (Inorganic Membrane Electrolysis Tech.)	Ánodo: Ni, Fe/Ni aleaciones óxidos metálicos Cátodo: Acero + Ni / Ni-Co	Ánodo: $4\text{HO}^- \Rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^-$ Cátodo: $4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{HO}^-(\text{l})$
Acido PEM	Sólido, membrana polimérica de intercambio protónico PEM (Nafion®)	Ánodo: Grafito-PTFE + Ti / RuO ₂ , IrO ₂ Cátodo: Grafito + Pt / Pt	Ánodo: $6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \Rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{l}) + 4\text{e}^-$ Cátodo: $4\text{H}_3\text{O}^+(\text{l}) + 4\text{e}^- \Rightarrow 4\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Alta temp.	a) Zircoria cerámicas (0,91ZrO ₂ -0,09Y ₂ O ₃) b) Óxido de zircoria cerámicas	Ánodo: Cerámica (Mn, La, Cr) / Ni Cátodo: Zn & Ni cemento / CeOx	a) Cátodo: $2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 4\text{e}^- \Rightarrow 2\text{O}_2^- + 2\text{H}_2(\text{g})$ Ánodo: $2\text{O}_2^- \Rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ b) Ánodo: $2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{e}^-$ Cátodo: $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$

Principio de operación

Electrolizador alcalino	Electrolizador PEM	Electrolizador alta temperatura

Datos técnicos

Tipo	Temperatura de operación	Presión de operación	Consumo eléctrico	Eficiencia energética	Tiempo de vida	Estado de desarrollo
Alcalina	50 - 100 °C	3 - 30 bars	4-5 kWh / l/m ³ de H ₂	75 - 90 %	15 - 20 años	Mercedo
PEM	80 - 100 °C	1 - 7 bars	6 kWh / l/m ³ de H ₂	80 - 90 %	150 000 horas (~17 años)	En desarrollo
Alta temperatura	800 - 1000 °C	??	3-3,5 kWh / l/m ³ de H ₂	80 - 90 %	??	En investigación

Tabla 3. Resumen de las características de diferentes tipos de electrolizadores.

Bibliografía

- [1] Smith, A.F.G. y M Newborough., Low-cost polymer electrolyzers and electrolyser implementation scenarios for carbon abatement, Report to the carbon trust and itm-power plc, Heriot-Watt University Edinburgh EH14 4AS, november 2004.
- [2] Rifkin J., *The hydrogen economy*, Tarcher Putnam, 2002
- [3] Kazuo Onda, *et al.*, “Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis”, en *Journal Power Sources*, vol. 132, 2004, pp.64-70.
- [4] Barbir, Frano, “PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources”, en *Solar Energy*, vol.78, 2005, pp.661-669.
- [5] Shapiro, D., *et al.*, “Solar powered regenerative PEM electrolyzer/fuel cell system”, en *Solar Energy*, vol.79, 2005, pp. 544-550.
- [6] Grigoriev, S., *et al.*, “Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy”, en *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, 2006, pp.171-175.
- [7] Rodríguez Castellanos , Andrés, “Diseño, construcción y estudio del desempeño de un electrolizador con membrana de intercambio protónico”, Tesis de licenciatura IPN-ESIQUE, 2005.
- [8] Villullas, H. M., *et al.*, *Electroquímica: fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2005.
- [9] Vante, N. A., *Electroquímica y electrocatálisis*, Nicolas Alonso Vante, Buenos Aires vol. 1b, 2002.
- [10] Rodríguez Castellanos, Andrés, *et al.*, “Solar hydrogen-fuel cell prototype as a source of renewable energy generation”, en *Journal Mexican Chemical Society*, vol. 51, núm. 2, 2007, pp.55-58.
- [11] Vielstich, W, *Handbook of fuel cells, fundamental technology and applications*, W. Vielstich, A Lamm, H Gasteiger (eds.), John Wiley, England, vol. 3, 2003.
- [12] Thomas Sh, Zalbowitz M., *Pilas de grove, potencia verde*, Los Alamos 3M, 1998.
- [13] Gottesfeld, S. y TA Zawodzinski, *Adv Electrochem Sci Engineering*, vol. 5, Alkire RC, Gerischer H, Kolb DM, Tobias CW (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 195, 1997.
- [14] Hammann, CH, *et al.*, *Electrochemistry*, Wiley-VCH, cap. 7, 1998.
- [15] Vaglio, V., *et al.*, “Synthesis, characterization and evaluation of *IrO2-RuO2* electrocatalytic powders for oxygen evolution reaction”, en *Journal New Material of Electrochemical System*, vol.11, 2008, pp.105-108.

PILAS DE COMBUSTIBLE: PRINCIPIOS Y PERSPECTIVAS

Sergio M. Durón Torres
Universidad Autónoma de Zacatecas

Pilas de combustible: principios y perspectivas

Sergio M. Durón Torres
Universidad Autónoma de Zacatecas

1. Introducción

Las pilas o celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés) son una tecnología que está destinada a desempeñar una función importante en el ámbito energético de las próximas décadas. Cuando estos dispositivos son operados con hidrógeno, son capaces de generar energía eléctrica que tiene como únicos productos agua y calor. Esto significa que las pilas de combustible son dispositivos ideales para la obtención eficiente de energía limpia, ya que al no emplear combustibles fósiles, no generan los contaminantes generalmente involucrados con la operación de hornos, quemadores y motores tradicionales. La aplicación de la tecnología de las celdas de combustible es tan amplia, que va desde su uso en pequeña escala y a nivel doméstico, pasando por su empleo en vehículos móviles, hasta su utilización en plantas eléctricas de alta potencia y aplicaciones industriales.

Aunque existen varios retos científicos y tecnológicos por vencer, antes de generalizar el uso práctico de las FC, las tendencias actuales indican que los logros obtenidos en los materiales, catalizadores y construcción de las FC, fruto de su constante investigación y desarrollo, significan una continua disminución en el costo global de estos dispositivos. Su modularidad y bajo costo de escalamiento son factores que influirán decisivamente en el próximo desarrollo y en la implementación de sistemas de energía basados en las celdas de combustible.

En este capítulo, se hace una descripción concreta acerca de los principios en los que se basa el funcionamiento de las FC, se plantean los fundamentos termodinámicos y cinéticos de estos dispositivos, la clasificación de las celdas en función del medio electrolítico que emplean, así como un resumen de las perspectivas y avances en su empleo y desarrollo.

2. El funcionamiento de una pila de combustible [1-3]

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química de un combustible suministrado en energía eléctrica y calor. A diferencia de las pilas electroquímicas convencionales, las cuales son sistemas cerrados, en donde la generación de electricidad termina una vez que se ven agotados sus componentes químicos, las FC son sistemas abiertos y continúan en funcionamiento mientras sean alimentadas con un combustible (idealmente hidrógeno) y un oxidante (idealmente oxígeno). Al no haber contacto directo entre combustible y oxidante, no ocurre la reacción química de combustión que genera, mayormente, calor con las pérdidas inherentes de energía. Por el contrario, las reacciones electroquímicas de los reactivos, llevadas a cabo en cátodo y ánodo de la FC, permiten, por medio de los correspondientes procesos de oxidación y reducción, generar un flujo externo de electrones y un flujo interno de iones a través del electrolito que completa la reacción global de la celda sin la generación masiva de calor. Este proceso permite un aumento en la eficiencia práctica obtenida en las FC, en la transformación de energía útil, respecto a los dispositivos convencionales de generación de energía basados en la quema o combustión directa de hidrocarburos.

En la figura 1, se presenta el esquema global de una celda de combustible, sus componentes principales y el flujo relativo de reactivos, productos y especies cargadas en el dispositivo. La estructura básica de una celda de combustible consta de dos electrodos porosos separados por un electrólito. En una celda típica, el combustible gaseoso es alimentado en forma continua en el compartimento del ánodo, y un oxidante es alimentado en el cátodo; las reacciones electroquímicas son producidas en los electrodos y simultáneamente es obtenida una corriente eléctrica. Las especies iónicas y su dirección de transporte pueden ser diferentes; depende de los tipos de combustible y oxidante empleados, esto mismo influye sobre el compartimento de la celda donde se obtendrá el agua producto de la reacción.

Los gases de combustible u oxidante fluyen sobre la superficie del cátodo o ánodo opuesta al electrolito y generan una corriente eléctrica por la oxidación del combustible y la reducción del oxidante. En teoría, cualquier sustancia capaz de sufrir oxidación química puede ser usada como combustible y, de manera similar, cualquier fluido, que pueda ser reducido a suficiente velocidad, puede ser empleado como oxidante.

Para la mayoría de las aplicaciones, el hidrógeno gaseoso ha sido seleccionado como combustible debido, principalmente, a su alta reactividad, a su alta densidad de energía almacenada y a su posible obtención a partir de diversas fuentes.

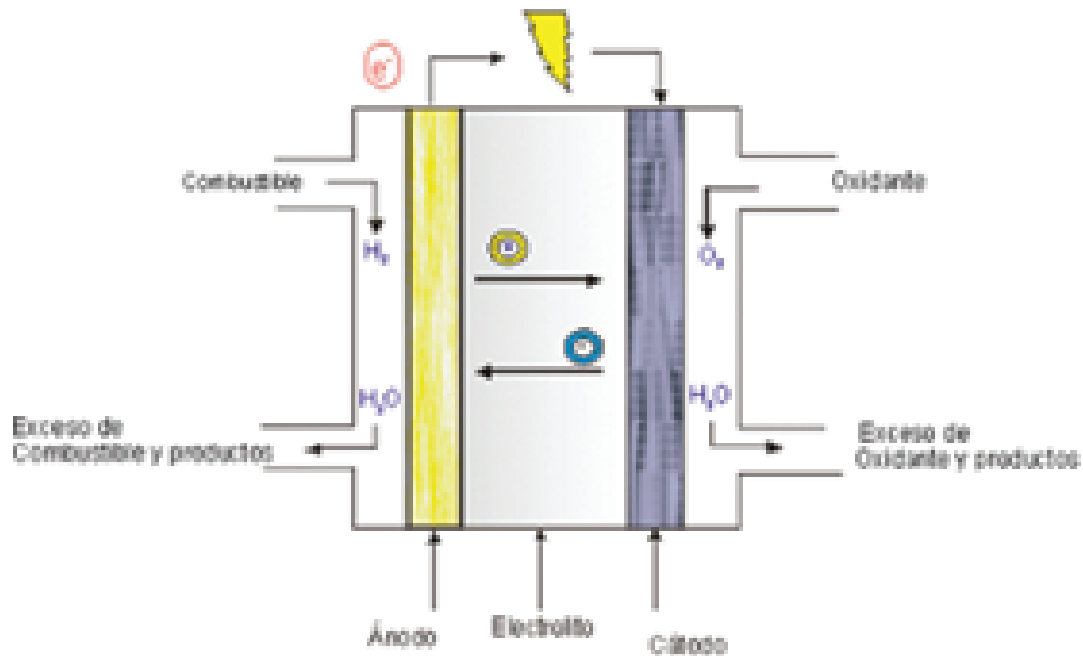


Figura 1. Esquema de una celda de combustible.

Por otra parte, el oxidante más común es el oxígeno, el cual puede ser obtenido del aire y almacenado fácilmente. La elección de hidrógeno y oxígeno en una FC obedece, además, al favorable hecho de que, en este caso, los únicos productos de reacción son agua, corriente eléctrica y calor útil.

Un aspecto importante en el funcionamiento de una celda de combustible es realizado por la interface formada entre los reactivos gaseosos, el electrolito y el catalizador en los electrodos porosos. Actualmente, una buena cantidad del esfuerzo de investigación en FC se dedica a reducir el espesor de los componentes de la celda y, al mismo tiempo, a refinar y mejorar la estructura del electrodo y la fase del electrolito, con el fin de obtener un mejor rendimiento electroquímico mientras se disminuyen los costos.

El electrolito no sólo transporta hacia el electrodo los reactivos disueltos, sino también conduce la carga iónica entre los electrodos y, por lo tanto, cierra el circuito eléctrico, además de proporcionar una barrera física entre los gases combustibles y oxidantes que evita que se mezclen directamente. Por otra parte, las funciones de los electrodos porosos son: *a*) proporcionar sitios superficiales en los cuales se lleven a cabo las reacciones de transferencia electrónica; *b*) conducir los iones desde o hacia la interface una vez que estos son formados, y *c*) establecer una barrera física para separar la fase gaseosa y el electrolito.

Está implícito que el material del electrodo debe ser electrocatalítico, con el fin de incrementar la velocidad de la reacción de transferencia electrónica, además de ser poroso y conductor. La actividad catalítica de los electrodos es más importante en las celdas de combustible operadas a bajas temperatu-

ras, dado que la velocidad de transferencia es función exponencial de la temperatura. La porosidad del electrodo debe ser tal, que permita la debida permeabilidad al electrolito y a los gases reactivos, pero al mismo tiempo debe impedir una fácil inundación por el electrolito o el secado por los gases de una manera unilateral. La mayoría de los electrodos actualmente empleados en las celdas de baja temperatura son compositos de polvos formados de partículas de materiales catalíticamente activos, un diluyente conductor (carbón o metal) y un polímero adhesivo para mantener la mezcla unida entre sí y al colector de corriente

3. Tipos de celdas de combustible

Las celdas de combustible son usualmente clasificadas de acuerdo al electrolito que emplean. Los cinco tipos principales de FC son las celdas de combustible: alcalinas (AFC), de electrolito polimérico o membrana de intercambio protónico (PEMFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido (SOFC). La alternativa en clasificación corresponde a la temperatura a la cual operan las FC. Así se consideran celdas de baja y mediana temperatura a las pilas: AFC, PEMFC y PAFC, y de alta temperatura a las celdas: MCFC y SOFC.

En la figura 2, se muestra un resumen de las reacciones y procesos que se realizan en los diferentes tipos de FC, así como sus temperaturas típicas de operación. En esta figura, se incluyen las celdas de metanol directo (DMFC), que son un tipo particular de celda PEMFC que opera empleando como combustible una mezcla de metanol y agua.

Las *celdas de combustible alcalinas* (AFC) representan los sistemas de FC más antiguos y los primeros en ponerse en servicio práctico, el electrolito en estas celdas es *KOH* concentrado al 85% si es operada a altas temperaturas ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) y entre 35 y 50% si se opera a bajas temperaturas ($< 120^{\circ}\text{C}$). El electrolito está inmovilizado en una matriz de asbesto. La ventaja principal en las PAFC es que no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles, y se pueden usar *Ni*, *Ag*, óxidos metálicos y hasta algunos complejos de *Co*. Las PAFC son las más eficientes de su tipo ya que la cinética de reducción de oxígeno en medio básico es mucho más rápida que en medio ácido. Sin embargo, el principal problema es la completa eliminación de CO_2 en los gases catódico y anódico, ya que aún cantidades tan pequeñas, como 350 ppm de este óxido, pueden reaccionar con el *KOH* para formar depósitos sólidos de carbonato de potasio sobre los electrodos porosos [4].

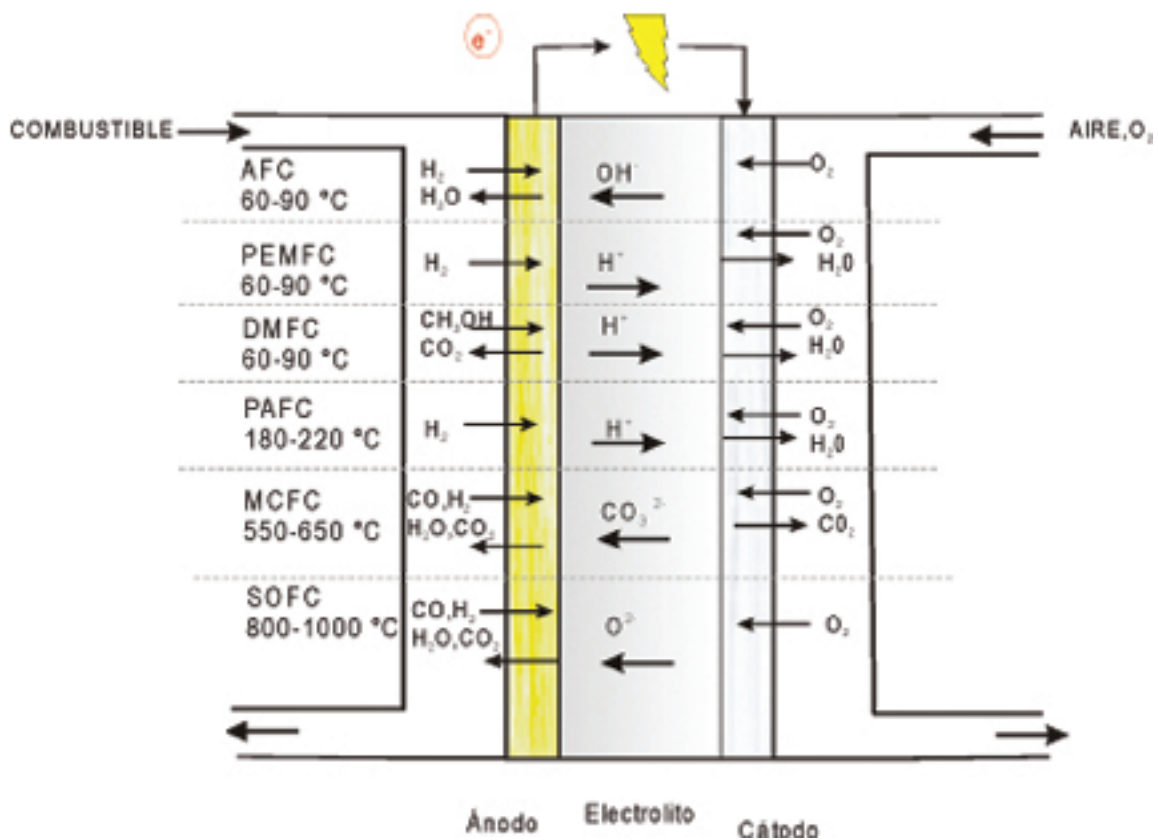


Figura 2. Reacciones que ocurren en las diferentes celdas de combustible.

El principal uso de estas celdas se ha realizado en aplicaciones espaciales, empleando H_2 y O_2 puros, y la NASA ha empleado este tipo de celdas alcalinas en sus misiones espaciales. Para aplicaciones terrestres, su utilización ha quedado restringida a sistemas cerrados de generación estacionaria de energía, como, por ejemplo, en compañías telefónicas. Su uso masivo implica un mayor desarrollo en una tecnología económica para la eliminación de CO_2 en el combustible y en el oxidante.

La celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) está constituida por una membrana de intercambio que actúa como electrolito. La membrana tiene depositada en ambos lados delgadas capas de catalizador anódico y catódico (figura 3), que generalmente son de platino o mezclas de Pt con otros metales, dispersas sobre una matriz de carbón. La reacción de reducción del oxígeno a las temperaturas de operación de las PEMFC es aproximadamente tres órdenes de magnitud más lenta que la del hidrógeno; debido a esto, en este tipo de celdas, generalmente, se emplean cargas de catalizador relativamente altas. Esto implica que un punto central de investigación en estas celdas sea el incrementar la actividad electrocatalítica para la reacción de reducción del O_2 de catalizadores alternativos al platino. El límite en la temperatura de operación de las celdas de intercambio protónico está definido por la estabilidad térmica y las características de conductividad de la membrana polimérica que es usada como electrolito. Dos tipos de cadenas de fluorocarbonos son los polímeros más empleados, el Nafión® (DuPont) y los ionómeros perfluorosulfonatos de Dow Chemical Co. El Nafión funciona hasta una temperatura de $85^\circ C$ y la membrana de Dow puede emplearse en forma conveniente hasta cerca de $100^\circ C$. Su alta densidad de energía y la posibilidad actual de construir celdas tan delgadas como 2.5 mm , fácilmente ensamblables, hace de las PEMFC dispositivos útiles para la transportación terrestre y aplicaciones portátiles [5,6], también es posible su uso en fuentes de energía estacionarias a pequeña escala [7].

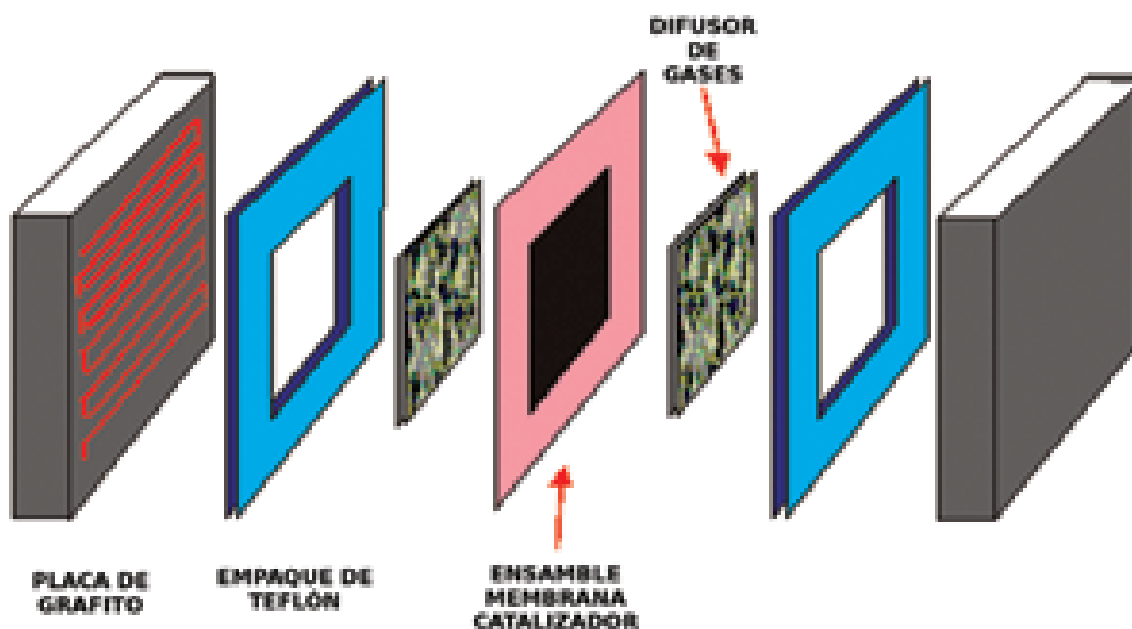


Figura 3. Estructura de una celda de combustible unitaria de membrana de intercambio protónico.

La *celda de combustible de ácido fosfórico* (PAFC) es la celda de más amplia aplicación y es la única tecnología de celdas de combustible que está actualmente en comercialización. Posee la ventaja de que el CO_2 no reacciona con el electrolito, de manera que pueden emplearse, en forma directa, varios combustibles reformados y aire como oxidante. El calor generado por su operación puede ser empleado en un sistema de reformado del combustible o para proporcionar calefacción y/o agua caliente. Las reacciones electroquímicas que ocurren en estas celdas son las mismas que en el caso de las de membrana de intercambio. Estas reacciones se llevan a cabo sobre partículas de electrocatalizador altamente dispersadas sobre carbón; como catalizador generalmente es empleado *Pt* o alguna aleación de este metal noble.

Aunque la cinética de reducción de O_2 es lenta en H_3PO_4 a temperaturas bajas, el empleo de temperaturas cercanas a $200^\circ C$ hace que la velocidad de esta reacción aumente razonablemente; por otra parte, en estas condiciones, el ácido fosfórico se encuentra, predominantemente, en estado polimérico como ácido polifosfórico, el cual está fuertemente ionizado, permitiendo, así, que la conductividad del electrolito sea relativamente alta.

El avance en las celdas de ácido fosfórico está relacionado con el desarrollo obtenido, en las últimas décadas, en la manufactura del grafito y negro de carbón como materiales de construcción para celdas. El carbón es empleado como polvo de gran área superficial para soporte de catalizadores, como papel poroso para el sustrato de los electrodos, y como carbón grafitico para las placas bipolares. La placa bipolar sirve para separar las celdas individuales y conectarlas en serie en el común arreglo apilado de las celdas de combustible. Generalmente, estas placas tienen un diseño acanalado para introducir los reactivos gaseosos y eliminar los productos y materiales inertes.

Se debe tener especial cuidado con las cantidades de CO , COS y H_2S presentes en el combustible como consecuencia del proceso de reformado, ya que estas sustancias actúan como venenos en el ánodo. Esto implica la necesidad de disponer de un sistema de purificación que convierta estos venenos catalíticos a las cantidades permitidas o bien desarrollar catalizadores tolerantes a estos compuestos [8].

Las aplicaciones más recientes de las PAFC son en sistemas de producción de energía integrados que proporcionan energía eléctrica y calor al mismo tiempo; por ejemplo en edificios de apartamentos, oficinas, escuelas, plantas de energía de reserva, hoteles, etc. [1].

En las *celdas de combustible de carbonato fundido* (MCFC), el electrolito empleado es una mezcla de carbonatos alcalinos (*Na* y *K*) retenida en una matriz cerámica de $LiAlO_2$. Las MCFC operan generalmente entre 600 y 700°C, temperaturas a las cuales los carbonatos forman una sal fundida, conductora, con los iones CO_3^{2-} como transportadores principales. A estas temperaturas de operación, un ánodo de *Ni* y un cátodo de *NiO* son suficiente para catalizar las reacciones electrónicas, sin necesidad de metales nobles. En el cátodo el oxígeno reacciona con CO_2 y con electrones para formar iones carbonato, por otra parte en el ánodo la oxidación del hidrógeno consume iones carbonato y forma vapor de agua y dióxido de carbono. Usualmente, en una celda de carbonato fundido, el CO_2 generado en el ánodo es reciclado al cátodo en donde es consumido, esto requiere de algún dispositivo para el transporte y/o aporte de CO_2 .

Las altas temperaturas empleadas permiten alcanzar alta eficiencia global en el sistema y una mayor flexibilidad en el uso de los combustibles disponibles. Pero, por otro lado, para estas condiciones se crea un ambiente químico agresivo que puede minar la estabilidad a la corrosión del sistema y la vida misma de las celdas. El calor generado en la operación de estas celdas puede ser empleado en el proceso y reformación del combustible; por ejemplo, metano en las llamadas celdas de reformado interno o en sistemas de alta eficiencia con cogeneración [9]. Otro hidrocarburo combustibles que ha sido probado una vez reformado, es el gas natural, con eficiencias hasta de un 50%. El contaminante más severo, en este caso, es el compuesto de azufre que produce pérdidas de potencial al reaccionar con el electrolito.

Entre los principales problemas técnicos que enfrentan las MCFC está la caída óhmica producida por el electrolito y la pérdida de estabilidad estructural debida a la solubilidad de los electrodos a base de *Ni* o *NiO* en un medio carbonatado a altas presiones de CO_2 . Aunque, actualmente, no existe una comercialización masiva de generadores basados en las MCFC, la utilidad actual y planeada para este tipo de celdas es en la construcción de plantas de potencia para la generación de electricidad. La idea fundamental en estas plantas es la utilización de gas natural como una fuente, después del reformado de H_2 y CO , como combustibles principales [7].

Las *celdas de combustible de óxido sólido* (SOFC) son sistemas de producción de energía totalmente sólidos que emplean zirconia estabilizada con ytria como electrolito. El sistema genera una buena cantidad de calor que puede ser empleado en aplicaciones de cogeneración empleando sistemas convencionales a base de turbinas de vapor para la obtención adicional de electricidad. Las eficiencias globales obtenidas pueden ser del orden del 50%. El electrolito de zirconia es un conductor eficiente a las temperaturas de operación, que generalmente están cerca de los 1000°C, en estas condiciones el número de transferencia para los iones O^{2-} es cercano a la unidad. Como cátodo, se emplea manganita de lantano dopada con estroncio; en este electrodo el oxígeno es reducido para producir iones oxígeno, los cuales son transportados a través del electrolito hasta el ánodo de *Ni*- zirconia, en donde reaccionan con el hidrógeno para formar agua que libera electrones hacia el circuito exterior. Además de los compuestos anteriores, se emplea cromito de *La* dopado con *Mg* o *Sr* como material interconector entre celdas unitarias. Dado que están relacionadas cuatro capas de materiales cerámicos diferentes, el principal problema en estas celdas es la diferencia en sus coeficientes de expansión térmica, y, por otra parte, el sinterizado del sistema completo presenta problemas mecánicos. Así, uno de los principales retos en las SOFC es el desarrollo de materiales con características térmicas lo más similar posibles.

Una de las principales ventajas de las SOFC es que presentan una mayor flexibilidad en cuanto al combustible que pueden emplear. Así, en principio, pueden ser utilizados diversos hidrocarburos, alcoholes y éteres como combustibles, inclusive CO . En este caso, la correspondiente reacción catódica producirá CO_2 . Actualmente, están siendo desarrolladas celdas de óxido sólido en dos configuraciones principales: tubular (figura 4) y de placa plana. El diseño tubular es el más desarrollado actualmente y en éste el cátodo es formado por extrusión; luego el electrolito y los interconectores son depositados por deposición electroquímica de vapor y por pulverización de plasma sobre el cátodo, y, finalmente, el ánodo es formado sobre la capa de electrolito por dispersión.

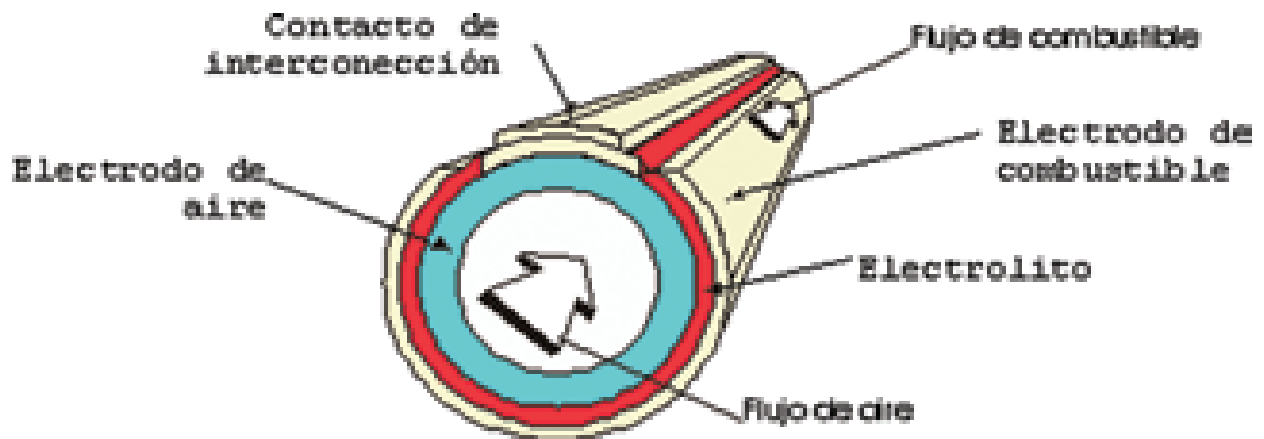


Figura 4. Celda de combustible de óxido sólido tipo tubular.

Por otro lado, la configuración plana permite una conexión en serie entre las celdas sin necesidad de interconectores, lo que repercute en una menor caída óhmica y un mejoramiento en la eficiencia. Las celdas de óxido sólido tienen su campo de aplicación principal en la industria y en sistemas de generación de energía de mediana y gran escala. Su tolerancia hacia las impurezas hace que estos sistemas sean los candidatos ideales para la utilización de H_2 y CO provenientes del reformado del gas natural y de las plantas de gasificación de carbón. El desarrollo de materiales adecuados de bajo costo, incluidas las estructuras cerámicas, son los principales retos técnicos que encaran las SOFC [10].

Como conclusión parcial, se puede señalar que el área de empleo de las celdas de combustible dependerá básicamente de su temperatura de operación. Así, las celdas de baja temperatura están destinadas a aplicaciones de carácter doméstico o móvil y de baja potencia, mientras que las de alta temperatura son empleadas en producción de alta potencia y carácter estacionario en plantas centrales o dispersas. En la tabla 1, se muestra una comparación entre las características principales de los diferentes tipos de pilas de combustible.

4. Termodinámica de las celdas de combustible

Para la comprensión del funcionamiento de una celda de combustible, es conveniente definir su desempeño ideal como una base, para luego, mediante la consideración de las pérdidas por el comportamiento no-ideal, describir la operación real de la pila. En este apartado se describe la termodinámica de las pilas de combustible y el concepto de eficiencia de tales dispositivos.

4.1 Energía libre y potencial de Nernst

El máximo trabajo eléctrico que se obtiene de una pila de combustible, en condiciones de temperatura y presión constantes, es alcanzado por el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (1)$$

En esta ecuación, n es el número de electrones transferidos en la reacción, F es la constante de Faraday y E es el potencial ideal de la celda.

De acuerdo a la termodinámica, el cambio en la energía libre de Gibbs está conferido por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Donde, como es normalmente establecido, ΔH es el cambio de entalpía y ΔS el cambio de entropía. ΔH es también la energía térmica disponible en el proceso y $T\Delta S$ representa la energía no-disponible resultante del cambio de entropía en el sistema. Este último término es la cantidad de calor producida por una pila de combustible que opera reversiblemente.

Los cambios de entalpía y entropía para una celda de combustible pueden ser evaluados de acuerdo a las expresiones:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i H_i(T) - \sum_j \nu_j H_j(T) \quad (3)$$

y

$$\Delta S = \sum_i \nu_i S_i(T) - \sum_j \nu_j S_j(T) \quad (4)$$

donde los términos H_i y S_i corresponden a las entalpías y entropías molares parciales de las especies químicas involucradas de la reacción global de la celda. Estas propiedades pueden ser evaluadas con ecuaciones de la forma:

$$H_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T C_{p,i} dT \quad (5)$$

y

$$S_i = S_i^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT \quad (6)$$

En las ecuaciones 5 y 6, las variables con superíndice cero son las propiedades molares parciales estándar y C_p es la capacidad calorífica molar de cada componente. Estas propiedades generalmente están disponibles en tablas termodinámicas estándar, tales como JANAF y CRC. Si se dispone de los valores de C_p como función de la temperatura, es posible evaluar las integrales de las ecuaciones 5 y 6 para luego calcular los valores de ΔG y E a diferentes temperaturas.

Por otra parte, el cambio en energía libre de Gibbs de una reacción puede ser expresado por la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod f_{p,i}}{\prod f_{r,j}} \quad (7)$$

donde ΔG^0 es el cambio en la energía libre de Gibbs en condiciones estándar y la f_i representa las fugacidades de productos o reactivos, al sustituir la ecuación (7) en la ecuación (1) se obtiene:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod f_{p,i}}{\prod f_{r,j}} \quad (8)$$

la cual es la ecuación de Nernst para el potencial ideal de una pila. Las celdas de combustible operan generalmente a presiones lo suficientemente bajas para poder sustituir, en lugar de las fugacidades, las presiones parciales de las especies involucradas. El potencial de Nernst permite calcular el máximo potencial alcanzable en una pila de combustible.

	MEPFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana de intercambio protónico	KOH	Ácido fosfórico	Carbonato de litio y de potasio	Electrolito sólido cerámico
Temperatura de operación / °C	80	100	205	650	800-1000 600-1000
Ion transportador de carga	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Material básico de la celda	Carbón	Carbón-Asbesto	Grafito	Acero inoxidable	Cerámicos
Catalizador	Pt	Pt	Pt	Ni	Perovskitas
Combustible	H_2, CH_3OH	H_2	H_2	H_2, CO, CH_4	H_2, CO, CH_4
Rango de Potencia	5W-250 KW	<5 KW	200 KW	200KW-MW	2 KW- MW
Aplicación	Automotriz, CHP, portátil	Militar, espacial, nichos de mercado	CHP	CHP, potencia estacionaria	CHP, potencia estacionaria
Eficiencia global (%)	50	50	45	50-60	50-60

CHP= generación Combinada de Calor y Potencia

Tabla 1. Comparación entre diferentes tipos de celdas de combustible.

4.2 La eficiencia de una celda de combustible

La reacción global más común de una celda de combustible es:



El cambio de energía libre para esta reacción, bajo condiciones estándar de presión y temperatura, es igual a $-56.32 \text{ kcal mol}^{-1}$; con el H_2O como un producto en estado líquido y de acuerdo con la ecuación 1, el potencial reversible es 1.229 V. Este es el voltaje que generalmente se observaría en una celda de combustible si pudiera operarse a condiciones estándar y de manera reversible. Sin embargo, de acuerdo a la ecuación 8, el potencial dependerá de la temperatura y presiones parciales de cada uno de los participantes de la reacción. Así, la ecuación de Nernst predice que a una temperatura dada el potencial ideal de una celda puede ser incrementado si se aumentan las presiones parciales de los reactivos; y, acorde a esto, se ha observado experimentalmente un aumento en la eficiencia de las celdas de combustible al operarlas a presiones mayores. En forma más concreta la dependencia del potencial de una celda respecto a p y T puede obtenerse de la manera normal a partir de la ecuación 11:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (10)$$

de donde:
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \quad (11)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V \quad (12)$$

aplicando (11) y (12) a la ecuación (1) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (13)$$

y

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{T,n} = -\frac{\Delta V}{nF} \quad (14)$$

Dado que para la reacción 8 el cambio de entropía es negativo, el potencial reversible para la correspondiente celda disminuirá con la temperatura a razón de $0.84 \text{ mV}/^\circ\text{C}$. Para la misma reacción, el cambio de volumen es negativo y, por lo tanto, de acuerdo a la ecuación 14, el potencial se incrementará con un aumento en la presión. Para obtener cantidades útiles de energía eléctrica es necesario operar una celda de combustible en condiciones diferentes de la reversible o ideal para obtener una cantidad de corriente razonable.

En la figura 5, se muestra la dependencia del potencial de la reacción 9 respecto a la temperatura, así como para otras reacciones que ocurren en las celdas de combustible [2].

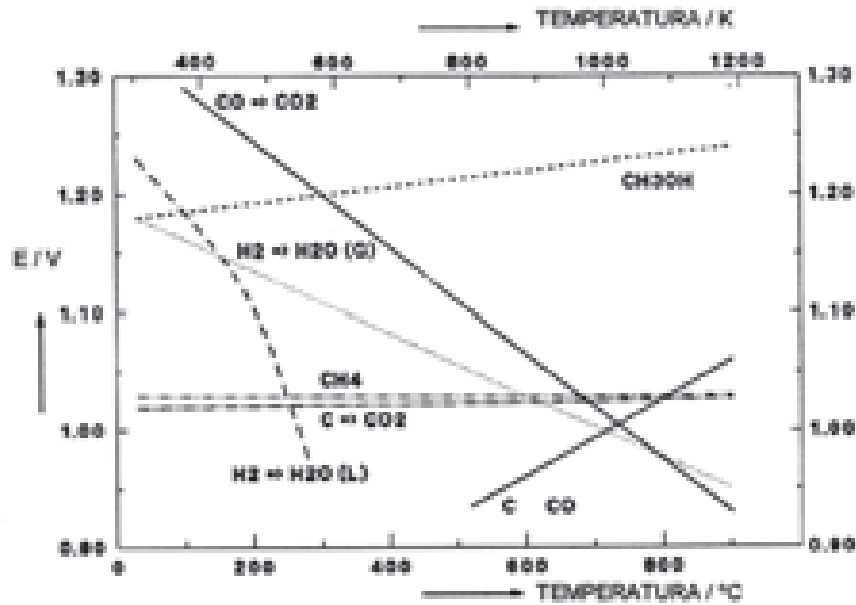


Figura 5. Voltajes reversibles en función de la temperatura para las reacciones más importantes en las celdas de combustible.

Esto implica que el potencial real de una celda difiere de su valor de equilibrio por un cierto valor producido por pérdidas irreversibles. Tales pérdidas se originan de diferentes fuentes y cada una de ellas se denomina normalmente como una “polarización o sobrepotencial”, η .

El comportamiento real del potencial de una celda de combustible respecto a la corriente obtenida de ella se representa en la figura 6. Se observa que existen tres principales fuentes de pérdidas irreversibles de potencial: *i*) sobrepotencial de activación, η_{ac} , *ii*) sobrepotencial óhmico o caída óhmica, η_{ohm} , y *iii*) polarización de concentración, η_{conc} .

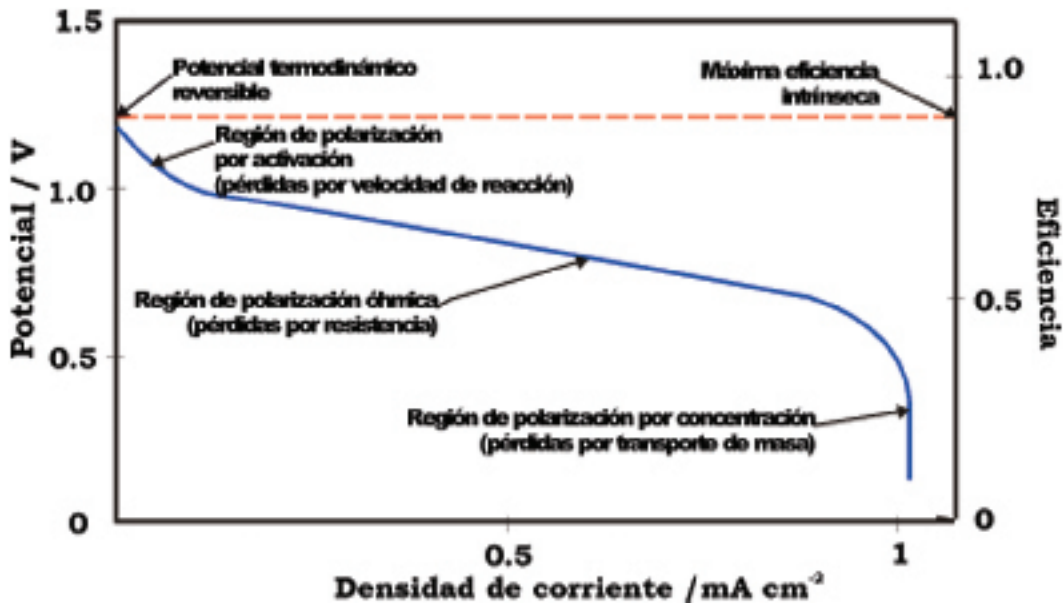


Figura 6. Curvas potencial/corriente para una celda de combustible.

El sobrepotencial de activación es el dominante a bajas densidades de corriente, y está presente cuando la velocidad de una reacción electroquímica sobre la superficie de un electrodo es lenta, tal como es el caso de la reacción de reducción de oxígeno. La polarización por activación corresponde a la energía de activación que debe ser aportada para vencer las barreras electrónicas antes de que pueda establecerse un flujo de corriente. Este sobrepotencial es el principal obstáculo para alcanzar altas eficiencias y densidades de corriente y, como se ha señalado, se debe a la baja actividad electrocatalítica de la mayoría de los materiales en la reacción electroquímica del oxígeno.

En el caso de una reacción con un $\eta_{ac} > 50-100 \text{ mV}$, el sobrepotencial de activación puede ser descrito por la forma general de la ecuación de Tafel [12]:

$$\eta_{ac} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (15)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga de la reacción ocurriendo en el electrodo, e i_0 es la densidad de corriente de intercambio. En el rango intermedio de la figura 6, se observa una variación lineal del sobrepotencial respecto a la densidad de corriente debida principalmente a la polarización óhmica. Esta caída óhmica se debe a la resistencia al flujo de iones en el electrólito y a la resistencia al flujo de electrones en los demás componentes de los electrodos. La η_{ohm} varía linealmente respecto a la densidad de corriente y se incrementa sobre todo el rango de corriente, dado que la resistencia total de la celda permanece prácticamente constante. Debido a que tanto el electrólito como los electrodos en una celda de combustible obedecen la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas como:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (16)$$

donde i es la corriente que fluye a través de la celda y R la resistencia total de la misma, la cual incluye las resistencias iónica, electrónica y de contacto.

Las pérdidas debidas al transporte de masa ocurren sobre el rango completo de densidad de corriente, pero son más pronunciadas cerca de la densidad de corriente límite. En las densidades de corriente práctica, el transporte lento de reactivos y productos, desde y hacia los sitios activos de los electrodos, es el principal contribuyente a la pérdida por transferencia, la cual está dada por la ecuación [12]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (17)$$

donde i_L es la corriente límite.

Los sobrepotenciales de activación y de concentración existen en ambos electrodos (cátodo y ánodo), de manera tal que la polarización total en cada uno de ellos será [1]:

$$\eta_{cátodo} = \eta_{ac,c} + \eta_{conc,c} \quad (18)$$

$$\eta_{ánodo} = \eta_{ac,a} + \eta_{conc,a} \quad (19)$$

Estas pérdidas, catódica y anódica, junto con las pérdidas óhmicas son representadas en la figura 7 para una celda de combustible típica con una reacción global (9). Es evidente que los sobrepotenciales mayores corresponden al cátodo en donde ocurre la reducción del oxígeno.

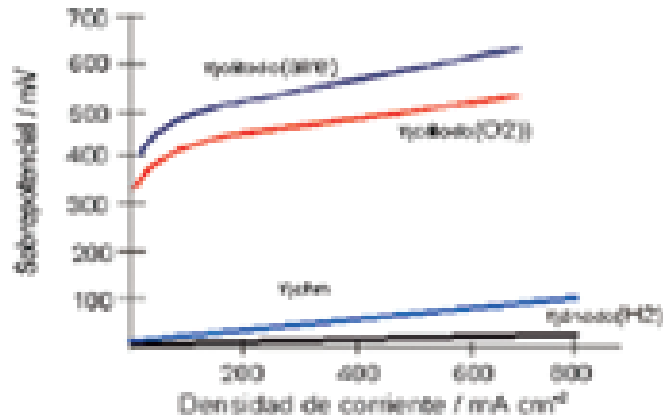


Figura 7. Contribuciones al sobrepotencial en una celda de combustible.

El potencial real de una celda de combustible es la suma algebraica de los potenciales reversibles de cátodo y ánodo menos la suma de los sobrepotenciales catódico y anódico más la caída óhmica, es decir:

$$E_{celda} = E_{cátodo}^0 - |\eta_{cátodo}| - (E_{ánodo}^0 - |\eta_{ánodo}|) - iR \quad (20)$$

$$E_{celda} = E^0 - |\eta_{cátodo}| - |\eta_{ánodo}| - iR \quad (21)$$

de donde $E^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0$. La ecuación 21 muestra que el flujo de corriente en una celda produce una disminución en el voltaje de la misma, debido a las pérdidas por polarización óhmica y electródica. Esto demuestra que el objetivo de quien diseña celdas de combustible es el de minimizar la polarización para que E_{celda} se aproxime a E^0 .

La eficiencia térmica o de conversión térmica de una pila de combustible ϵ está definida por:

$$\epsilon = \frac{\text{energía eléctrica producida}}{\text{energía térmica total producida durante la reacción química}} \quad (22)$$

Si la celda opera reversiblemente, entonces:

$$\epsilon_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-E}{-E + T\Delta S} = \frac{E}{E - T(\partial E/\partial T)_p} \quad (23)$$

Para una celda de combustible operando con la reacción global (9), con $(\partial E/\partial T)_p = -0.84 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ a 298 K, ϵ_{rev} tendrá un valor cercano a 0.83, es decir, aun en estas condiciones ideales, una celda no será cien por ciento eficiente.

En la realidad, una celda de combustible no opera reversiblemente; por lo tanto, la eficiencia de conversión es:

$$\epsilon = \frac{-nFE_{real}}{\Delta H} = \frac{-E_{real}}{\Delta H/nF} = \frac{-(\Delta G/\Delta H)E_{real}}{(\Delta G/\Delta H)(\Delta H/nF)} = \epsilon_{rev} \left(\frac{E_{real}}{E_{rev}} \right) = \epsilon_{rev} \epsilon_d \quad (24)$$

El cociente de potenciales es siempre <1 y es denominado eficiencia respecto al voltaje ε_E .

De la cinética electroquímica, sin embargo, es bien conocido que el potencial E_{real} depende del $\log i$. Cuando la densidad de corriente i es grande, el potencial es pequeño y también la eficiencia, para tomar esto en cuenta se introduce otro término el cual se denomina: eficiencia respecto a la corriente, ε_i y la ecuación para ε se transforma entonces en:

$$\varepsilon = \varepsilon_{rev} \varepsilon_E \varepsilon_i \quad (25)$$

Finalmente, para la celda de combustible completa, incluyendo pretratamiento del gas combustible, enfriamiento del sistema, reciclado de gases de reacción, etc., esta eficiencia tiene que multiplicarse por la denominada eficiencia del sistema ε_s , de manera tal que la eficiencia de conversión eléctrica final de la celda toma la forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_{rev} \varepsilon_E \varepsilon_i \varepsilon_s \quad (26)$$

De esta ecuación se puede inferir que la investigación y desarrollo en celdas de combustible se debe concentrar en incrementar cada uno de esos términos de eficiencia, es decir, ε_E (electrocatalisis, electrolito, diseño de la celda), ε_i (electrocatalisis, selectividad) y ε_s (sistema total).

5. Perspectivas de las celdas de combustible

Aunque la tecnología de diferentes pilas de combustible está alcanzando su madurez técnica, la economía de las celdas no está aún muy clara. El potencial comercial de las celdas de combustible dependerá de la habilidad para reducir los costos de los catalizadores y otros materiales para poder manufacturar las unidades a niveles competitivos [3,13].

Para que las celdas de combustible sean económicamente viables, sus costos de producción deben ser reducidos de manera considerable. De acuerdo a estimaciones realizadas sobre celdas PEMFC, cerca del 50% del costo total de una celda corresponde al catalizador basado en platino [14]. Para que sea factible su comercialización, deberá reducirse el impacto del costo del catalizador hasta un 14%. Por otra parte, para alcanzar la meta de aproximadamente \$50 US dl/kW , a partir del costo actual de \$200 dl/kW , debería mantenerse un alto volumen de producción de alrededor de 500 000 celdas por año, lo que implica cambios en el diseño de las celdas, así como reducir drásticamente la cantidad de materiales empleados en su construcción.

Además, para alcanzar los voltajes y potencias requeridos en las aplicaciones prácticas, por ejemplo, en vehículos de transporte, las celdas de combustible deben ser ensambladas en conjuntos denominados *stacks*, lo que hace más complejo el diseño del sistema global. Además, éste debe incluir un sistema de alimentación de combustible y aire, un sistema de manejo de agua, un sistema de enfriamiento y una etapa de acondicionamiento de potencia que, generalmente, involucra convertidores CD-CD e inversores CD-CA. Estos componentes influyen en el diseño y costo de *stacks* de celdas de combustible y son factores que impactan la optimización global del sistema [3,15]. Lo anterior implica un esfuerzo interdisciplinario entre las ingenierías electroquímica, eléctrica, electrónica, mecánica y de materiales para seguir aumentando la eficiencia de los sistemas basados en pilas de combustible.

Por otra parte, se ha reportado que los catalizadores cumplen una función fundamental en la utilización de vectores energéticos como el hidrógeno, los nuevos combustibles y el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía [16]. Esto implica que en los próximos años seguirá realizándose una

extensiva investigación en torno a la implementación y mejora de los materiales catalíticos usados en las celdas de combustible.

Finalmente, como corolario, se puede señalar que el estudio e innovación en las pilas de combustible no está agotado, y, en los últimos años, aparte de la investigación en torno a la optimización de las celdas, se estudian nuevos aspectos y diseños que en breve podrían tener aplicación. Tal es el caso de las *celdas de combustible de reactivos mezclados* (MRFC), en las cuales, una mezcla de combustible y oxígeno es alimentada a través de un sistema poroso ánodo-electrolito-cátodo [17], en estas celdas el reto más importante es la obtención de catalizadores altamente selectivos, cuya especificidad evite la aparición de potenciales mixtos que disminuyan la eficiencia de la celda. Hasta el momento, se han obtenido resultados modestos empleando mezclas de metanol-aire, utilizando diferentes mezclas catalíticas en cátodo y ánodo. También están las *celdas de combustible regenerativas unificadas*, las cuales pueden funcionar como electrolizadores para obtener hidrógeno y oxígeno al suministrarles energía proveniente de una fuente renovable como la solar o eólica, o bien como celda de combustible para obtener energía eléctrica, todo en el mismo dispositivo. Ambos ejemplos citados permitirían facilitar el aprovechamiento de las fuentes limpias de generación de energía.

Bibliografía

- [1] US Department of Energy, *Fuel Cell Handbook*, 7th ed., Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory November, Morgantown, West Virginia, 2004.
- [2] Blomen, L.J.M.J. y M.N. Mugerwa. (eds.), *Fuel cell systems*, Plenum Press, New York, 1993.
- [3] Winter M. y R. J.Brodd, “What are batteries, fuel cells and supercapacitors?”, en *Chemical Review*, vol. 104, 2004, pp.4245-4269.
- [4] McLean, G.F., *et al.*, “An assessment of alkaline fuel cell technology” en *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 27, 2002, pp.507-526.
- [5] Dyer, C.K., “Fuel cells for portable applications” en *Journal Power Sources*, vol. 106, 2002, pp.31-34.
- [6] Janssen, L. J. J., “Hydrogen fuel cells for cars and buses”, en *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 37, 2007, pp.1383-1387.
- [7] Hoogers, G. (ed.), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [8] Joensen F. y J.R. Rostrup-Nielsen, “Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells”, en *Journal Power Sources*, vol. 105, 2002, pp.195-201.
- [9] Silveira J.L. *et al.*, “Analysis of a molten carbonate fuel cell: cogeneration to produce electricity and cold water”, en *Energy*, 26, 2001, pp.891-904.
- [10] McIntosh S. y R. J.Gorte, “Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells” en *Chemical Review.*, 104, 2004, pp.4845-4865.
- [11] Callen H., *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [12] Bard J. A. y L.R.Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [13] Lutz, A. E., *et al.*, “Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle”, en *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 2002, pp.1103-1111.
- [14] Bar-On, I., *et al.*, “Technical cost analysis for PEM fuel cells”, en *Journal Power Sources*, 109, 2002, pp.71-75.
- [15] Seong Jeong, K. y B. Soo Oh, “Fuel economy and life-cycle cost analysis of a fuel cell hybrid vehicle”, en *Journal Power Sources*, 105, 2002, pp.58-65.
- [16] Rostrup-Nielsen, J. R., “Fuels and energy for the future: the role of catalysis”, en *Catalysis Reviews*, vols.3-4, núm. 46, 2004, pp.247-270.
- [17] Shukla, A.K., *et al.*, “Advances in mixed-reactants fuel cells”, en *Fuel Cells*, 0, 2005, pp.1-12.

INGENIERÍA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Félix Loyola Morales
Instituto de Investigaciones Eléctricas-UNAM

Ingeniería de celdas de combustible

Félix Loyola Morales

Instituto de Investigaciones Eléctricas-UNAM

1. Introducción

Al igual que muchas áreas, el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible ha requerido de la intervención de actores de diferentes disciplinas, dicha intervención ha ocurrido en dos niveles, principalmente: el primero está asociado a la investigación y desarrollo de conocimiento básico; el segundo consiste en aplicar el conocimiento y experiencia generados en el primero para resolver de manera práctica los problemas que nos impidan llegar a productos tangibles-útiles para un usuario final. A grandes rasgos, el conjunto de actividades y prácticas relacionadas con el segundo nivel se conoce como ingeniería de celdas de combustible.

Entre los tipos de celdas de combustible más conocidas, ya sea por el grado de desarrollo que han alcanzado en la actualidad o por los potenciales beneficios que éstas ofrecen, se tienen: las de metanol directo (temperatura de operación entre 20 y 90°C), las de membrana de intercambio de protones (30-100°C), las alcalinas (50-200°C), Las de ácido fosfórico (~220°C), las de carbonato fundido (~650°C) y las de óxido sólido (500-1000°C), entre otras. Debe notarse que aún cuando existen otras diferencias esenciales entre éstas, como es el intervalo de temperatura de operación, su nombre comúnmente se relaciona con el tipo de electrolito empleado [1].

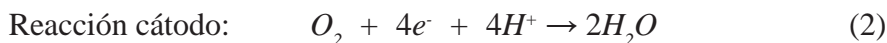
Tratando de encontrar el balance adecuado entre el corto tiempo de duración del presente curso y buscar proveer las bases suficientes para introducir al estudiante en el área de la ingeniería de celdas de combustible, el material que se presenta estará enfocado en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés). Una razón más es el hecho de que gracias a sus características particulares, como son: operación a baja temperatura, facilidad de paro y arranque de su operación, así como una rápida respuesta a los cambios en la demanda de corriente, dichos sistemas han llamado aún más la atención en los años recientes, de tal suerte que en la actualidad son considerados como una fuente alternativa de potencia para una amplia gama de aplicaciones.

El contenido del material que se presenta, a nivel de resumen, se organizó de la siguiente manera: se iniciará revisando, de manera rápida, el principio básico de la operación de una celda de combustible y sus componentes; posteriormente, se analizará las causas de la caída de potencial de la celda y su relación con algunas variables de operación y de diseño. Se reconocerán los procesos básicos que ocurren al interior de la celda como punto de partida para el adecuado planteamiento del modelo que los represente. Se citarán algunos aspectos importantes sobre los alcances y limitaciones de los resultados obtenidos a partir del modelado y simulación. Finalmente, se hablará sobre el diseño de celdas de combustible y sistemas auxiliares.

Se espera que este resumen sobre ingeniería de celdas de combustible logre su cometido: entusiasmar para que te adentres, de una manera más profunda, en el área de las celdas de combustible, sin importar el nivel en que decidas hacerlo, y seas parte de la transición hacia el uso de energías más amigables con el medio ambiente.

2. Principio de la operación de una celda tipo PEM

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son sistemas electroquímicos que transforman la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Su operación básica consiste en llevar a cabo, de manera simultánea, la reacción de oxidación del hidrógeno y la de reducción del oxígeno de acuerdo a las siguientes expresiones:



De acuerdo al esquema que se muestra en la figura 1, el hidrógeno se introduce a la celda del lado del ánodo y se distribuye en ella a través de los canales de flujo; simultáneamente, fluye en dirección perpendicular a la superficie del difusor (o capa difusora) y a través de él hasta alcanzar la capa catalítica, lugar en donde reaccionará (1). Una de las funciones del difusor es homogenizar la cantidad de hidrógeno que fluye por unidad de área hacia la superficie catalítica. El ensamble membrana-electrodo (MEA) está compuesto por una membrana de intercambio protónico (PEM) a la cual le fue impregnado, en ambas caras, una capa de catalizador (típicamente, platino soportado sobre carbón). La PEM tiene las funciones de separar los gases en el interior de la celda (hidrógeno y oxígeno) y de conducir los cationes formados durante la reacción anódica (1) hacia el cátodo. Los electrones liberados durante esta misma reacción se conducen de regreso a través del difusor, por lo que este componente debe tener, además, propiedades de conductor eléctrico; posteriormente, los electrones son colectados por las placas de grafito y se envían hacia el exterior a través de un circuito eléctrico, donde será aprovechada su carga y, finalmente, se dirigen hacia el cátodo.

De manera similar al hidrógeno, el oxígeno que se suministra del lado del cátodo (puro o a partir de aire) fluye en dirección perpendicular a la superficie del difusor hasta la superficie catalítica, en donde se encuentra con los cationes de hidrógeno que viajaron a través de la PEM y con los electrones que llegan a través del circuito externo para reaccionar de acuerdo a la ecuación 2. Se obtiene, como producto final de la reacción, únicamente agua, la cual, como se verá a lo largo del desarrollo del tema, cumple una función crucial en el desempeño total del sistema.

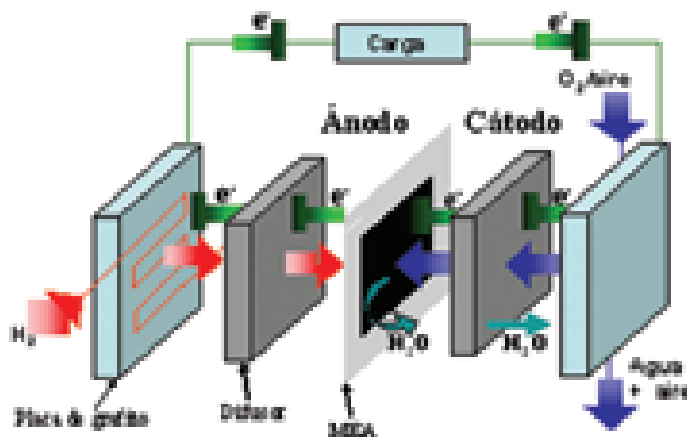


Figura 1. Esquema general y operación de una PEMFC.

3. Desempeño de una celda de combustible

El cálculo termodinámico del potencial de una celda de combustible, si se le alimenta con gases a $25^{\circ}C$ y una atmósfera de presión, sin cerrar el circuito eléctrico para evitar la producción de corriente, indica

que éste debe ser de alrededor de 1.229 V [1,2]; sin embargo, al llevar a la práctica esta operación, encontramos que el potencial leído (conocido como potencial a circuito abierto) sólo es de alrededor de 1 V. Esto sugiere que existen algunas pérdidas de potencial en la celda aún cuando no hay generación externa de corriente. Aún más, si cerramos el circuito eléctrico mediante una resistencia eléctrica, vemos que el voltaje continúa disminuyendo al irse incrementando la corriente producida (figura 2).

Actualmente, se conoce que esta caída de potencial se asocia a diferentes factores: *a*) cinética de las reacciones electroquímicas (pérdidas por activación); *b*) resistencias internas iónicas y eléctricas (pérdidas óhmicas); *c*) dificultad de los reactantes para llegar a los sitios reactivos (pérdidas por concentración de reactivos), y *d*) cruce de reactantes y corrientes eléctricas a través de la membrana.

Las pérdidas por activación son ocasionadas por la barrera que la carga tiene que vencer para ir desde el electrolito hasta la superficie del catalizador y viceversa. Este tipo de pérdidas está íntimamente relacionado con la densidad de corriente de intercambio (i_o) que, de cierta manera, es una medida de la capacidad que tiene el electrodo para proceder con la reacción electroquímica. La i_o tiene una dependencia directamente proporcional con el área superficial de platino total disponible (a_c) y con la carga de platino en el electrodo (L_c). A mayores i_o , menores pérdidas por activación.

Las pérdidas óhmicas ocurren debido a la resistencia al paso de los iones que ofrece el electrolito (R_i) y a la resistencia al flujo de electrones (R_e) que ofrecen el resto de los componentes conductores de la celda a través de los cuales fluyen (por ejemplo, grafito soporte, difusores y placas bipolares). En este tipo de pérdidas también se incluyen las de contacto eléctrico entre materiales (R_c).

Las pérdidas de potencial por concentración de reactivos se presentan cuando la rapidez de consumo de un reactante en la superficie del catalizador es mayor a la rapidez con que este puede llegar desde el seno del fluido hasta este mismo punto (rapidez de difusión). Este déficit provoca la disminución de la concentración de la especie reactante en la superficie del catalizador (C_s), esto lleva a una caída del potencial de la celda que depende fuertemente de esta propiedad.

Por último, aún cuando en principio la membrana de intercambio de protones empleada como electrolito en la celda es un aislante eléctrico y es impermeable a los gases, algunos electrones suelen encontrar pequeños caminos de conducción eléctrica a través de la membrana hasta llegar al cátodo, lo que evita que su carga sea aprovechada. Por otra parte, pequeñas cantidades de hidrógeno suelen difundirse a través de la membrana y reaccionar directamente en el cátodo, también, sin que se aproveche su energía (i. ej. dos electrones por molécula de hidrógeno). Este tipo de pérdidas de potencial suele llamarse pérdidas por cruce de reactantes y corrientes internas y típicamente se desprecian durante la operación de la celda por ser tan pequeñas; sin embargo, para celdas con acumulación de algunas miles de horas de operación, suele ser un criterio determinante de su tiempo de vida.

El efecto individual, y en suma, de estas causas de pérdidas de potencial se pueden identificar en una curva de desempeño V vs. i de la celda (figura 2). Cada una de estas pérdidas, tiene su mayor efecto a una determinada i : a valores bajos de i , la caída de potencial se debe principalmente a pérdidas por activación; a valores intermedios, la principal causa de pérdida de potencial se debe a las resistencias óhmicas, y a valores altos, la causa dominante es la de concentración. La curva de polarización es la característica más importante de una celda de combustible y de su desempeño, ya que es suficientemente sensible a diferentes parámetros cinéticos y de operación.

En la tabla 1, se presentan las tres principales causas de pérdida de potencial, sus variables involucradas directamente y su relación con algunas variables de operación, así como algunas probables mejoras por hacer de las cuales dependería en buena medida su atenuación. La información de la tabla 1 nos da una idea de la compleja relación que existe entre cada una de las variables de operación y su efecto en el desempeño final de la celda de combustible.

La combinación adecuada de estas variables nos llevaría a obtener el mejor desempeño de un sistema de celdas de combustible. Sin embargo, el establecimiento de éstas suele ser un verdadero reto. Algunos

desarrolladores suelen basarse en su larga experiencia para lograrlo, o en el resultado de pruebas experimentales específicas bajo condiciones controladas; en tanto que otros, han recurrido a herramientas como la simulación computacional de flujo de fluidos. Sin embargo, la validez de los resultados obtenidos por esta última está supeditada a la adecuada elección de los modelos que representan los diferentes fenómenos que ocurren al interior de la celda de combustible así como a las consideraciones hechas durante la solución de los mismos.

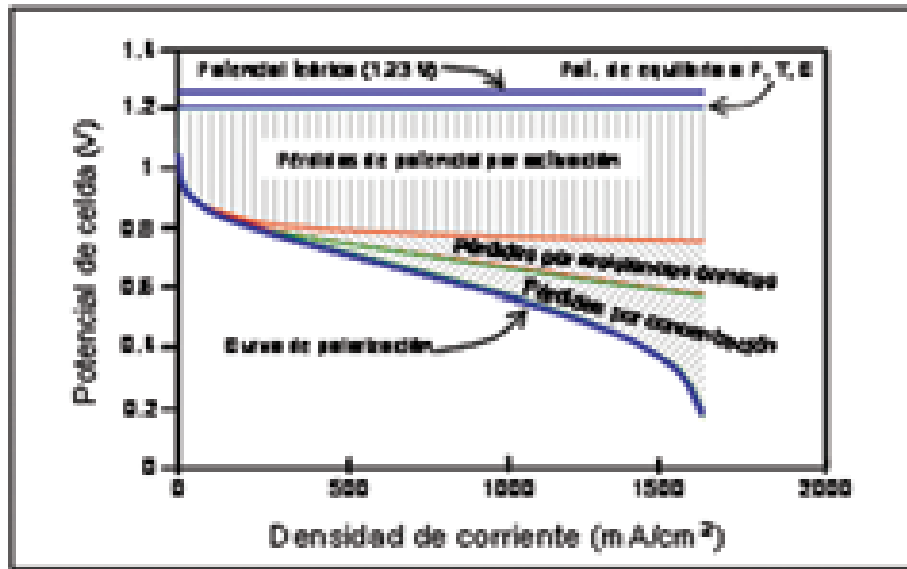


Figura 2. Pérdidas de potencial en la celda de combustible y curva de polarización resultante.

Pérdida de potencial [variables directas involucradas]	Variables de operación relacionadas	Posibles mejoras
Por activación [$i_0(a, L, C_s, Ec)$]	<ul style="list-style-type: none"> $T: \uparrow T$, incrementa i_0 $P: \uparrow P$, incrementa C_s, con lo que incrementa i_0 Tiempo de operación: a mayor tiempo de operación, mayor nivel de degradación \rightarrow modifica las propiedades fisicoquímicas del catalizador \rightarrow decrece i_0 El uso de aire en lugar de oxígeno decrece a C_s, ocasionando una pérdida de potencial 	<ul style="list-style-type: none"> -Construcción de electrodos con alta área activa -Síntesis de nuevos materiales con mayor actividad catalítica -Optimización de condiciones de operación
Por resistencia óhmica [R_e, R_c, R_i]	<ul style="list-style-type: none"> $T: \uparrow T$, disminuye R_i $\uparrow T$, incrementa la p_{H_2O} en la fase gas, lo cual incrementa la facilidad de remoción de agua con lo que puede aumentar R_i $h_{r,in}: \downarrow h_{r,in}$, puede llevar a la deshidratación de membrana e incrementar R_i $F_{gas}/\epsilon: \uparrow \epsilon$, puede llevar a la deshidratación de membrana e incrementar R_i $P: \downarrow P$, incrementa la facilidad para remover agua en forma de vapor, lo que puede llevar a deshidratación e incrementar R_i 	<ul style="list-style-type: none"> -Materiales con alta conductividad eléctrica y resistentes a la corrosión -Mejores métodos de ensamblado -Síntesis de membranas con alta conductividad iónica no dependientes del agua -Optimización de Cond. de operación

<p>Por concentración [D_e, C_p, C_s]</p>	<ul style="list-style-type: none"> • T: $\uparrow T$, beneficia el transporte de masa (D_e) • P: $\uparrow P$, incrementa C_s, disminuyendo las pérdidas por concentración a altos valores de i • $F_{gas}(\epsilon)$: $\downarrow \epsilon$, pueden producir inundación, lo que se traduce en una resistencia adicional al transporte de masa (disminución C_s) • $F_{gas}(\epsilon)$: $\uparrow \epsilon$, fomenta el transporte por convección forzada, pero puede deshidratar si no hay una humidificación adecuada de gases • El uso de aire en lugar de oxígeno disminuye tanto C_p como C_s, incrementando los problemas de transporte difusivos 	<ul style="list-style-type: none"> -Optimización de estructuras porosas de materiales -Control de estructura en métodos de fabricación -Buen diseño de placas bipolares -Optimización de condiciones de operación
---	--	---

Tabla 1. Relación de las causas de caída de potencial en una celda de combustible con algunas variables de operación y áreas de trabajo involucradas.

4. Procesos de transporte al interior de la celda de combustible

Aún cuando el principio de operación de una celda de combustible es relativamente simple, los diferentes procesos de transporte que ocurren en su interior son sumamente complejos. Esto como resultado del alto grado de acoplamiento que hay entre ellos y el hecho de involucrar fenómenos de transporte de masa (en dos fases), movimiento, energía, carga y reacción electroquímica; algunos de ellos, aplicados a sistemas porosos:

1. Flujo de gases en canales de flujo; este flujo puede inducir transporte por convección en las primeras capas porosas del difusor.
2. Difusión de gas a través de medios porosos (difusor y catalizador).
3. Reacciones electroquímicas, incluyendo etapas intermediarias.
4. Transporte de protones a través de la PEM.
5. Conducción de electrones a través de los componentes conductores eléctricos (grafito-soporte, difusor de gas, placas bipolares, placas colectoras de corriente).
6. Transporte de agua a través de la membrana, incluyendo arrastre electro-osmótico y difusión de cátodo a ánodo.
7. Transporte de agua a través de las capas porosas del catalizador y del difusor (tanto en fase vapor como en líquida).
8. Remoción de agua líquida o en fase vapor, mediante el gas no usado en la reacción (uso de O_2/H_2 con estequiometrias mayores a 1 o uso de aire en cátodo).
9. Transporte de calor, por conducción a través de los componentes sólidos de la celda y por convección por flujo de gases no usados en la reacción y por otros sistemas de enfriamiento (internos o externos).

5. Modelado de celdas de combustible

El modelado de celdas de combustible, además de ser una herramienta de estudio y análisis relativamente económica, cumple con una función sumamente importante en el proceso de diseño y desarrollo (figura 3). Dependiendo del tipo de información que se busca, el modelado puede limitarse a sólo algunos componentes de la celda (por ejemplo, canales de flujo, difusor, capa catalítica o membrana de intercambio) o aplicarse a todos en conjunto, incluso a los sistemas auxiliares. Este tipo de decisiones, junto con la elección de los modelos que se emplearán y sus consideraciones correspondientes, definen

la complejidad o robustez del modelo final a resolver y, con ello, los requerimientos de tiempo y recursos computacionales, los cuales, en determinado momento pueden llegar a ser una limitante.

Obviamente, a mayor robustez del modelo, mayor precisión en los resultados obtenidos, lo cual no significa que al final de la solución del modelo se contará con valores absolutos de los fenómenos que se estudian, pero sí con valores relativos confiables que permitirán, en determinado momento, detectar tendencias al hacer comparaciones de resultados de simulaciones llevadas a cabo bajo una gama de distintas condiciones de operación o de diseño, como pueden ser: temperatura y presión de operación, niveles de humidificación de gases, flujos, uso de oxígeno puro o aire, dimensiones de canales de flujo, algunas propiedades de materiales que se planea emplear, entre otras.

La reducción de la diferencia entre los valores absolutos y relativos de los fenómenos en estudio empieza por buscar que el modelo elegido produzca resultados comparables con los obtenidos experimentalmente; hacer las correctas consideraciones durante su solución; usar las propiedades físico-químicas correctas, y otros parámetros de entrada. Buscar el balance adecuado entre rapidez de obtención de resultados, precisión, robustez del modelo y requerimientos computacionales, suelen ser un verdadero reto [2,3].

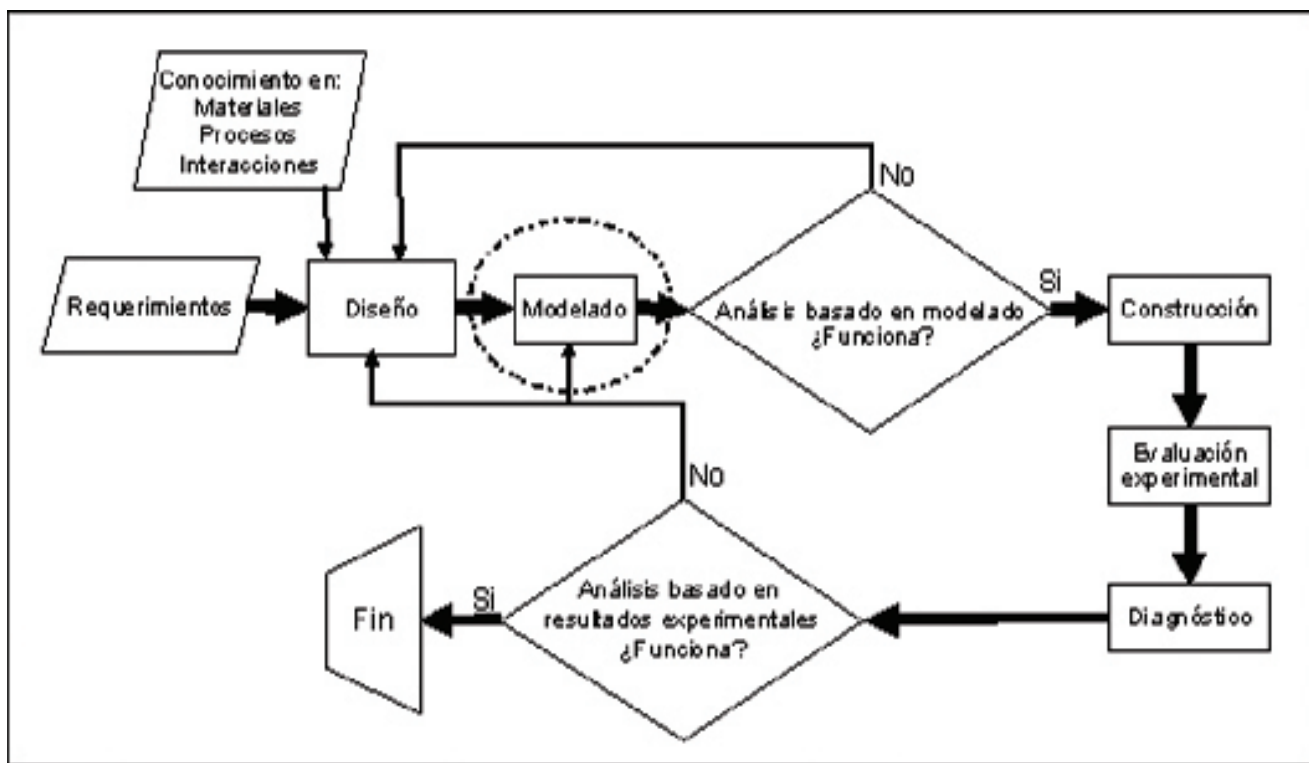


Figura 3. Importancia de la etapa de modelado en la secuencia natural del diseño y construcción de sistemas de celdas de combustible.

5.1. Ecuaciones que gobiernan los procesos de transporte en celdas de combustible

De manera general, los fenómenos físicos que ocurren al interior de la celda de combustible tipo PEM pueden describirse mediante la solución de las ecuaciones de conservación de masa (3), momentum (4), energía (5), especies y transporte de corriente¹:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (3)$$

¹ Las ecuaciones de conservación de especies y de carga fueron omitidas. Éstas y las presentadas se pueden revisar en las referencias [3-9].

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\mu \nabla \vec{v}) + S_m \quad (4)$$

$$(\rho C_p)_{eff} (\vec{v} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + S_t \quad (5)$$

Además, dados los diferentes procesos de transporte involucrados en la celda (vistos en la sección 4), se necesitan relaciones específicas que describan cada uno de ellos, entre otras se pueden mencionar las siguientes²:

- Ecuaciones de Darcy para el flujo de fluidos en conductos y medios porosos.
- Ley de Fick para difusión.
- Ecuaciones de Stefan-Maxwell para difusión de multiespecies.
- Ley de Fourier para la conducción de calor.
- Ley de Faraday para las relaciones entre la corriente producida y el consumo de reactantes en la reacción electroquímica.
- Ecuaciones de Butler-Volmer para las relaciones entre la corriente producida y el potencial.
- Ley de Ohm para la conducción eléctrica.
- Ecuaciones empíricas, como las empleadas para describir el comportamiento del agua en la membrana polimérica y fenómenos relacionados.

5.2. Estrategias

Dentro de las estrategias del modelado, se debe considerar algunos detalles como aproximación del modelo: analítico, semi-empírico, empírico, teórico-mecánico; estado estable, dinámico o en tiempo real; dimensiones: 1-D, 2-D o 3-D; complejidad y detalles de aplicabilidad: análisis térmico, flujo en dos fases, movimiento de gotas, nivel de modelado en medios porosos (microscópico), cinética de envenenamiento por impurezas (*CO*), degradación de catalizador, diseño de canales, sistemas de enfriamiento.

5.3. Consideraciones

Hacer ciertas consideraciones en el planteamiento del modelo ayuda a la simplificación de éste; sin embargo, como se mencionó al principio, la precisión de los resultados que se obtengan de su solución depende fuertemente de dichas consideraciones, por lo que deben tenerse en cuenta para determinar las limitaciones o alcances del modelo, así como en la interpretación de los resultados [2,3]. Los detalles sobre los fundamentos teóricos en que se basan algunas relaciones pueden revisarse en [4,10]. Algunos ejemplos de consideraciones que suelen hacerse son: propiedades de gas ideal, mezclado gas ideal, flujo incompresible, flujo laminar, estructura de membrana y electrodos: isotrópicas, pérdida de potencial óhmico en componentes sólidos despreciable, entre otras.

5.4. Dominio computacional

El dominio computacional define la zona (1-D, 2-D- 3-D) para la cual se resolverán las ecuaciones que definen el modelo de la celda de combustible usando algún método de discretización: diferencias finitas, volumen finito, o elemento finito, así como un método y algoritmo de solución (*solvers*). Un ejemplo de dominio computacional para un canal de flujo en 3-D se presenta en la figura 4.

² Un mayor detalle sobre las ecuaciones y relaciones empleadas en el modelado de celdas de combustible y su solución, pueden consultarse en las referencias [3-9].

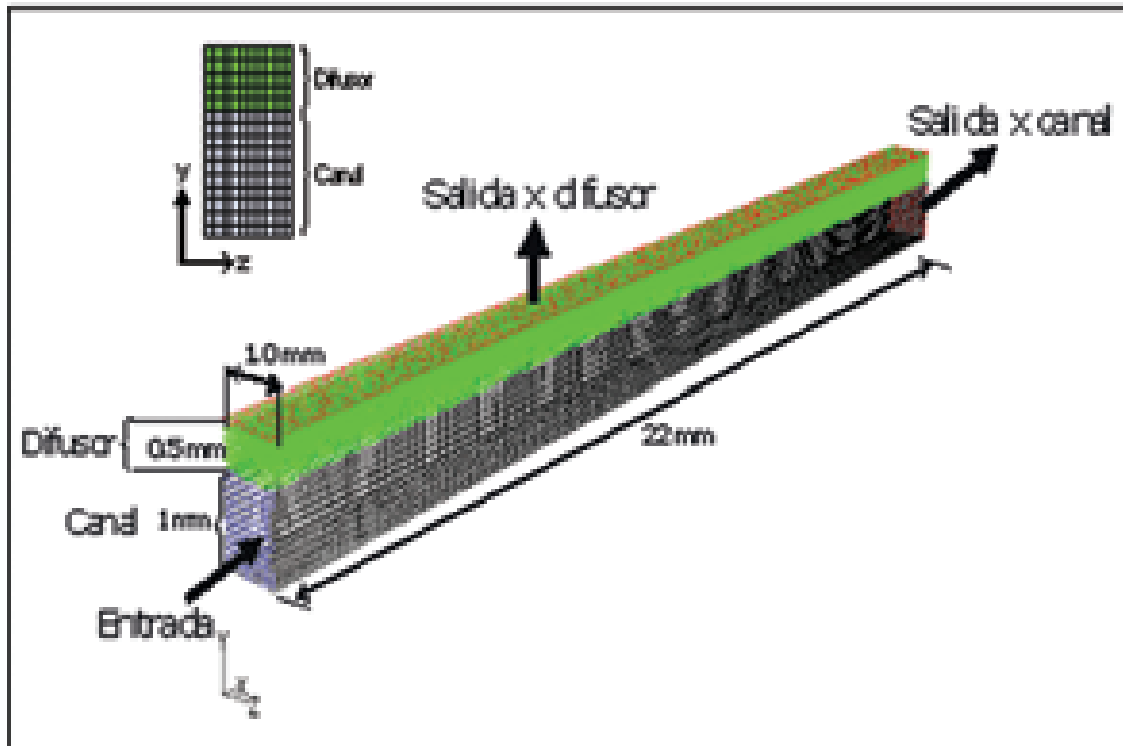


Figura 4. Dominio computacional para un canal de flujo y difusor de gases de una celda de combustible tipo PEM.

5.5. Software comercial empleado en la simulación de celdas de combustible

Existen diferentes paquetes de software comercial que ofrecen algún tipo de flexibilidad para el modelado específico de celdas de combustibles. Esta flexibilidad va desde contar con módulos específicos y listos para correr modelos hasta módulos para definir ecuaciones (*user define functions*) y librerías con ecuaciones predefinidas. Algunos ejemplos de software comercial empleado en los últimos años son: FLUENT, COMSOL (multiphysics FEMLAB), STAR-CD, CFD-ACE, NADigest FDEM, y OpenFOAM. La elección final de alguno de ellos dependerá de los requerimientos del diseñador: opciones de *solvers*, métodos, algoritmos, rapidez y precisión computacional, posibilidades de trabajo paralelo (protocolos de comunicación), interface con otro software (importación/exportación, interface-CAD), interface gráfica para la interpretación y análisis visual de resultados, disposición de datos, fuentes de información (tutoriales), soporte [3].

La figura 5 muestra los resultados del análisis de la variación de presión de oxígeno, a lo largo de los canales y del difusor, obtenidos mediante el uso del simulador de flujo de fluidos FLUENT para una configuración de canales tipo serpentin en paralelo. Este tipo de resultados gráficos permiten al diseñador hacer un análisis rápido de las alteraciones de las variables en estudio, esto le permitirá tomar decisiones sobre la evolución de su diseño.

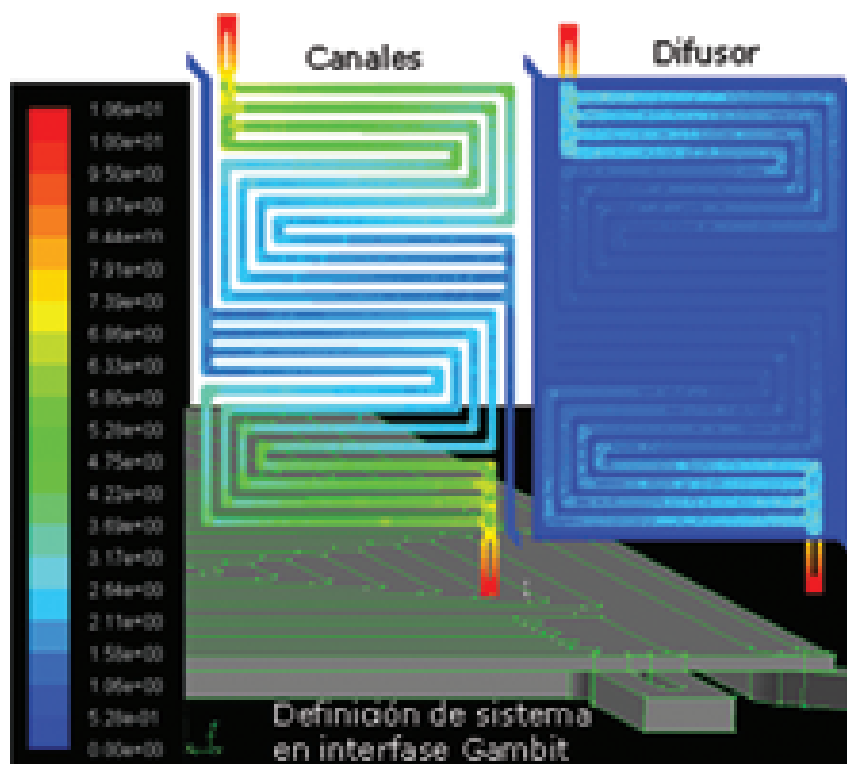


Figura 5. Resultados del análisis de la variación de presión de oxígeno en canales y difusor obtenidos mediante el uso del simulador comercial de flujo de fluidos FLUENT

6. Diseño de conjuntos de celdas de combustible

6.1. Dimensionamiento

La primera etapa en el diseño de conjuntos de celdas de combustible es la determinación del área activa geométrica y el número de celdas que lo integrarán. Cuando el conjunto de celdas se diseña para una determinada aplicación, los datos de partida son justamente los requerimientos de la aplicación: potencia de salida requerida, voltaje o intervalo de voltaje deseado y limitaciones en peso y volumen. Algunos de estos requerimientos suelen estar en conflicto entre sí, por lo que el proceso de diseño y dimensionamiento del conjunto de celdas termina respetando la condición de potencia de salida y buscando la combinación óptima entre el resto.

Otra manera de iniciar el diseño y dimensionamiento del sistema es a partir de conocer el desempeño del sistema mediante una curva de polarización. Ésta es la clave en el diseño y dimensionamiento de conjuntos de celdas; sin embargo, como se vio en la sección 3, la curva de polarización es altamente dependiente de las variables de operación: temperatura, presión, flujos, humedad de gases reactantes; muchas veces, determinadas por la propia aplicación.

Una implicación más es que la curva de polarización también es dependiente del diseño de placa bipolar empleada. Pero desde el punto de vista de ingeniería esto no es un obstáculo; pues dentro de la gama de información que debe emplear un diseñador y desarrollador de conjuntos de celdas, y que además fabrica sus propios MEA, las cuales tiene plenamente caracterizados, incluso a diferentes condiciones de operación, suele encontrarse la de una curva de polarización que se aproxima a las condiciones de la aplicación, lo cual sería suficiente. Incluso, aún cuando no se contara con esta información de manera experimental, es posible hacer una buena aproximación mediante un modelo simple:

$$E_{cel} = E_{o,cel} - \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_k}{i_k - i} \right) - iR_c \quad (6)$$

aunque en este caso se corre el riesgo de no considerar las propiedades reales del catalizador, las cuales, como se vio en la sección 2, tienen una fuerte influencia en las pérdidas de potencial por activación.

La figura 6a muestra una curva de polarización obtenida experimentalmente a 343.15 K y 69 kPa y la curva de densidad de potencia asociada. Como se mencionó antes, si se tiene el caso en que estas condiciones coinciden con las del conjunto de celdas en diseño, esta información es muy útil para garantizar una mayor precisión en los cálculos de dimensionamiento.

La potencia de salida del conjunto de celdas de combustible es simplemente el producto del voltaje total del conjunto de celdas por la corriente producida:

$$W_{cel} = (V_{cel})(I) \quad (7)$$

El voltaje del conjunto de celdas se obtiene del producto del voltaje global de las celdas individuales por el número de celdas:

$$V_{cel} = (\bar{V}_{cel})N_{o,cel} \quad (8)$$

La corriente es el producto de la densidad de corriente de operación por el área activa de la celda:

$$I = (i)(A_{cel}) \quad (9)$$

Tenemos entonces tres ecuaciones con siete variables. Matemáticamente, el sistema está indeterminado, pero recordemos que el requerimiento de potencia debe ser una especificación de entrada: pongamos como caso de estudio 1 kW. Partiendo de este dato y con ayuda de la curva de polarización, se puede hacer un pequeño análisis que nos dará información valiosa para el dimensionamiento de la celda.

La figura 6b muestra la dependencia del área activa de las placas con el voltaje de trabajo (área necesaria para satisfacer una potencia de 1 kW usando 40 celdas en un caso y 70 en otro). Para ambos casos, se puede ver la inconveniencia de trabajar a altos voltajes ($V > 0.7$ V), pues se requeriría de una mayor área activa para satisfacer el requerimiento de potencia; por ejemplo, a 0.77 V se requerirían 40 celdas con área activa de 177 cm² o 70 celdas con 101 cm², en tanto que a 0.55 V, se requerirían 40 celdas de sólo 50 cm² o 70 celdas de 28 cm². Esta tendencia a la disminución del área activa requerida alcanza su mínimo cuando la densidad de potencia es máxima.

Sin embargo, operar el sistema a bajos voltajes implica trabajar con bajas eficiencias termodinámicas (figura 6c), lo cual incrementa considerablemente el consumo de combustible (figura 6d). Como se ve, sólo, de este análisis sencillo, resalta la existencia de un compromiso entre la eficiencia de trabajo del conjunto de celdas y su tamaño. La integración al análisis de otros parámetros de diseño ayudará a definir, de una manera más precisa, el intervalo de operación de densidad de corriente y voltaje óptimos. Fijemos de manera arbitraria un punto de operación para nuestro caso de estudio: $i = 0.7$ A/cm² y $\bar{V}_{cel} = 0.6$ V, esto nos permite contar con dos datos más, pero aún está indeterminado el sistema de ecuaciones, su solución se cumpliría para una combinación infinita de número de celdas y áreas activas. Cada combinación propuesta tendría sus propias implicaciones, así como sus límites físicos y/o tecnológicos. Por ejemplo, el conocimiento de los procesos que ocurren al interior de la celda nos indica que no es práctico tratar de trabajar con áreas activas excesivamente grandes, ya que sería sumamente difícil conseguir condiciones de operación uniformes a lo largo del área activa. Esto se traduce en la existencia de zonas de mayor uso y gradientes de temperatura que, a la larga, se convierten en zonas con alto riesgo de falla por degradación del sistema.

Por otro lado, el tener un gran número de celdas y áreas activas pequeñas produciría un problema, desde el punto de vista estructural-mecánico, para poder ensamblarlas y formar el conjunto de celdas. Típicamente, las áreas activas para conjuntos de celdas de combustible, van desde 50 cm^2 a 300 cm^2 [2]. Sin embargo, la decisión final puede ser resultado de las restricciones de espacio para el conjunto de celdas y requerimientos de voltaje de entrada de sistemas de acondicionamiento de potencia. Para continuar con el ejercicio, fijemos en 60 cm^2 el valor del área activa. A partir de estos datos, se puede hacer un primer dimensionamiento:

Requerimiento de potencia, W_{cc} , [W]	1000
Densidad de corriente, i [A/cm^2]	0.7
Voltaje de celda, \overline{V}_{cel} [V]	0.6
Área de celda, A_{cel} [cm^2]	60
Corriente total, (ec. 7), $I = (i) (A_{cel})$, [A]	42
Voltaje de conjunto de celdas, (ec. 5): $V_{cc} = \frac{W_{cc}}{I}$, [V]	23.8
Número de celdas, (ec. 6), $No_{cel} = \frac{V_{cc}}{V_{cel}}$	40

6.2. Diseño de placas bipolares

En un conjunto de celdas, las placas bipolares tienen diferentes funciones, entre las más relevantes se encuentran:

- Unión eléctrica entre las celdas conectadas en serie
- Distribuir el gas combustible y oxidante sobre el área activa
- Facilitar el manejo del agua del lado del cátodo
- Remover el calor generado en el interior de las celdas
- Son una barrera impermeable entre el flujo de combustible y el oxidante
- Proveer cierta estabilidad y estructura mecánica al conjunto de celdas

En el diseño de placas bipolares, se deben tomar en cuenta todas las funciones señaladas anteriormente; sin embargo, algunas de ellas están asociadas directamente al tipo de material seleccionado para su fabricación, en tanto que las subrayadas, son funciones que tienen un fuerte impacto en el desempeño global de la celda y están directamente relacionadas con el diseño de la placa bipolar.

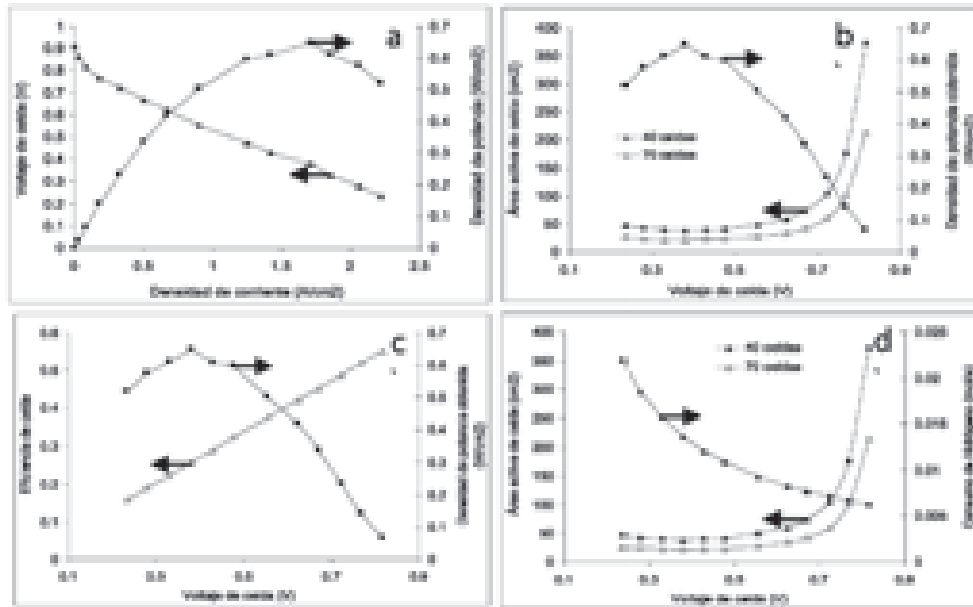


Figura 6. a) curva de polarización y densidad de potencia, determinada a 343.15 K y 69 kPa (70°C y 10 lb/in²) usando H₂/ O₂ con estequiometría de 1 en un ensamble de 5 cm², b) área activa de celdas y densidad de potencia en función de voltaje de trabajo, c) eficiencia de trabajo, d) consumo de hidrógeno.

El diseño de placas bipolares enfocado a la distribución uniforme de gases en la celda es sumamente importante para el tiempo de vida de cada celda individual y, por lo tanto, de todo el conjunto. La existencia de excesivos gradientes de concentración, a lo largo del área activa, implica que la cinética de reacción se verá más favorecida en algunas zonas en tanto que en otras no. Esto implica zonas con mayor cantidad de reacción y, por lo tanto, mayor generación de calor y el consecuente incremento de la temperatura en esas mismas zonas. Estas condiciones llevan al desgaste o degradación heterogénea del ensamble membrana-electrodo, lo que a la larga limitará su tiempo de vida.

La configuración del campo de flujo de la placa bipolar tiene un fuerte impacto en los aspectos antes mencionados. La configuración más común de los canales de flujo es la de serpentin simple (figura 7a), aunque no la más adecuada para conseguir una operación eficiente de la celda, sobre todo cuando se trabaja con áreas grandes. Algunos beneficios que se obtienen de esta configuración son: mayor uso de combustible y oxidante, además, el paso de todo el flujo de gas por un solo canal evita su taponamiento por agua condensada. Sin embargo, también podríamos señalar algunas limitaciones: la diferencia de concentración intrínseca entre la entrada y la salida del sistema incrementa con la distancia recorrida; se presentan mayores gradientes de temperatura entre la entrada y la salida del sistema, lo que lleva a un uso heterogéneo del área activa; también, se puede señalar que si no hay la adecuada hidratación de gases se propicia la deshidratación del sistema en las primeras zonas de recorrido del canal.

Una manera de atenuar los gradientes que se presentan en la configuración anterior es mediante el uso de una configuración de serpentines en paralelo (figura 7b). A mayor número de serpentines en paralelo, mayor es la atenuación de los gradientes. Esta tendencia, tiene como límite, justamente, el uso de canales rectos paralelos (figura 7c). Sin embargo, aún esta configuración requiere de un análisis cuidadoso. Beneficios: gradientes de concentración y de temperatura entre la entrada y la salida menores, respecto a la de serpentin; uso más homogéneo de los componentes que integran el MEA. Limitaciones: una de las mayores limitaciones que presenta este tipo de configuraciones está asociada con la definición de los puntos de alimentación del gas a la celda y su suministro a todos los canales; alta probabilidad de taponamiento de canales por agua condensada cuando no se dispone de ella ade-

cuadramente durante su operación, los canales bloqueados quedarían deshabilitados por completo, con lo que disminuiría el uso efectivo del área activa de la celda.

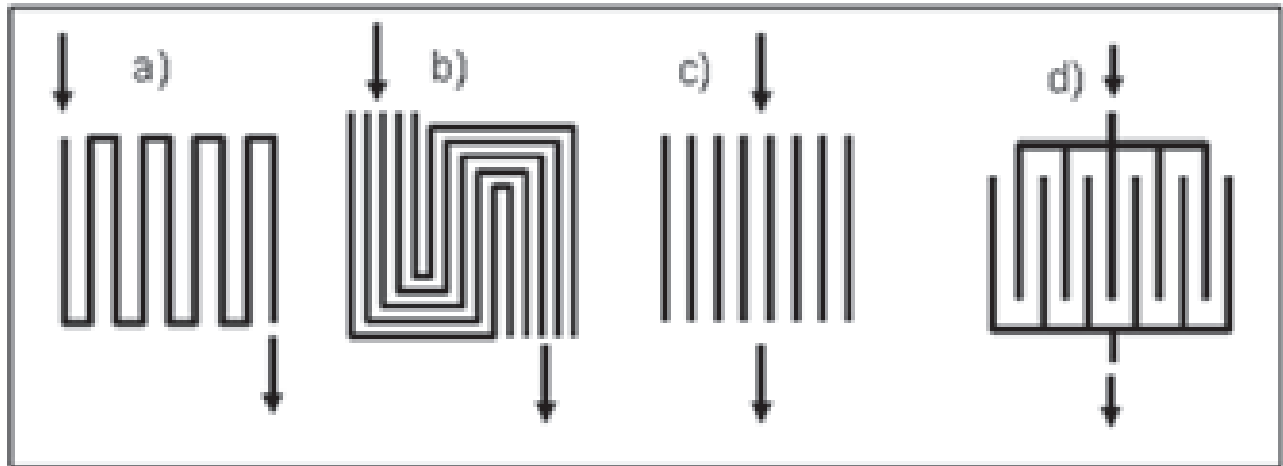


Figura 7. Configuraciones de campos de flujo en placas bipolares.

Aquí, es importante señalar que del lado del cátodo las dimensiones de los conductos de suministro de gas a los canales no necesariamente deben ser iguales a los de desalajo de gas-agua a la salida. La disponibilidad de configuraciones es sumamente amplia, cada una con sus propios beneficios y limitaciones. Cada una responde a una serie de consideraciones hechas, las cuales definen, también, de cierta manera, las condiciones de operación a las cuales son funcionales. Algunos aspectos más que se deben considerar en el diseño de placas bipolares y que tienen un fuerte impacto en los procesos que ocurren al interior de la celda y, por lo tanto, en el desempeño global del sistema, son la forma geométrica del área activa, las dimensiones de los canales (profundidad y ancho) y su forma (base redonda, triangular, cuadrada).

6.3. Configuración de conjunto de celdas

Como su nombre lo dice, el “conjunto de celdas de combustible” consiste en un conjunto de celdas simples unidas de tal manera que el cátodo de una está eléctricamente conectado con el ánodo de la celda adyacente (figura 8). De esta manera, la corriente que pasa a través de una celda es exactamente la misma que pasa por las otras. Debe notarse que el circuito eléctrico está cerrado, tanto por el transporte de electrones a través de los componentes sólidos del conjunto de celdas (incluyendo el circuito externo) como por los iones que pasan a través del electrolito (membrana) para completar la reacción electroquímica en cada celda. La fijación mecánica del conjunto de celdas puede hacerse mediante el uso de tornillos o varillas/barras pasantes.

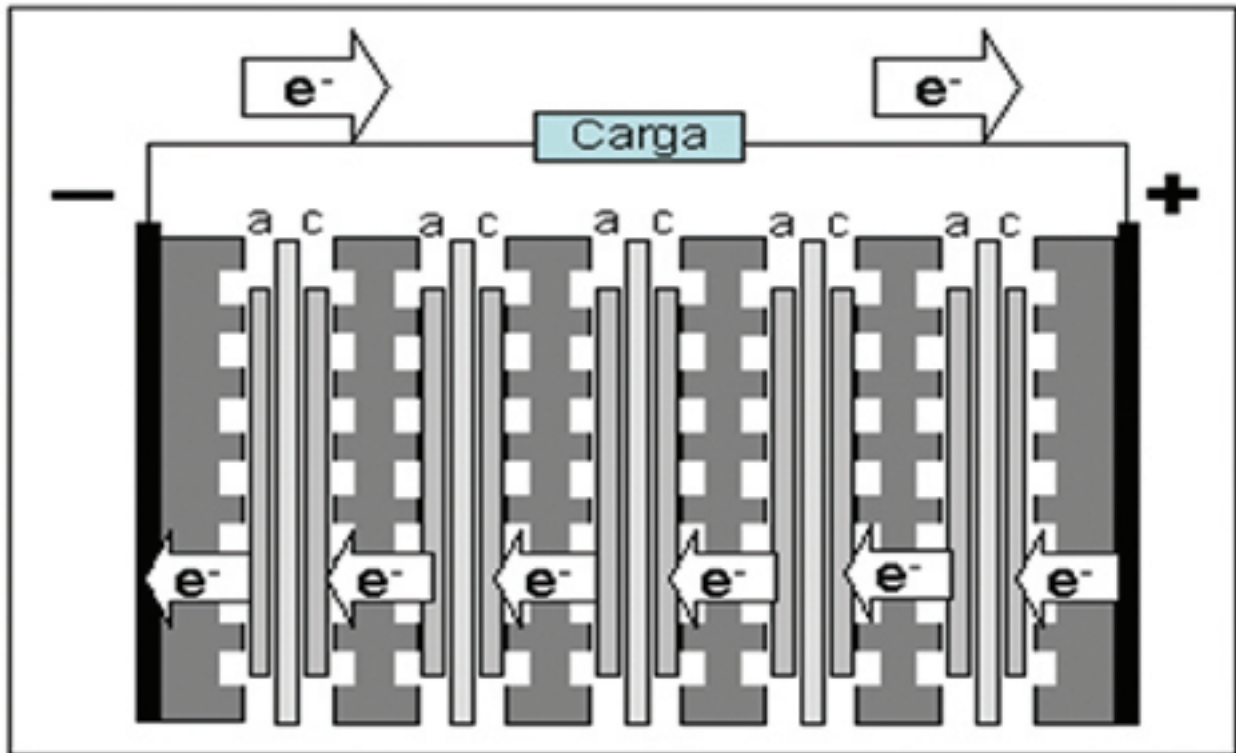


Figura 8. Esquema de la configuración de un conjunto de celdas.

Sabemos que, como resultado del calor generado por la reacción electroquímica, el sistema puede requerir de un sistema de enfriamiento auxiliar. Para sistemas pequeños (menores a 1 kW), es suficiente el uso de ventiladores externos; sin embargo, para algunos sistemas de alta potencia (mayores a 5 kW) ya no lo es, por lo que deben integrarse sistemas de enfriamiento más eficientes, como hacer pasar un flujo de agua u otro fluido refrigerante a través de compartimentos adyacentes a las placas bipolares.

La ubicación física del conjunto de celdas es sumamente importante, principalmente para los procesos que se ven influidos por la fuerza de gravedad, como es el transporte de agua líquida. Por ejemplo, poner el electrodo que funciona como cátodo cara arriba podría dificultar la salida de agua de la zona catalítica y provocar una rápida inundación. En el caso del diseño de los conductos de alimentación de gas a cada celda del conjunto, una configuración en “U” (definidos en la siguiente sección) para cátodo que inicie su alimentación de arriba hacia abajo y, por lo tanto, su desalojo de abajo hacia arriba, podría enfrentar problemas al tratar de remover el agua líquida producida, incluso, el agua podría acumularse en las celdas ubicadas en la parte inferior; en este caso, la configuración que mejor funcionaría es la “Z”.

6.4. Alimentación uniforme de gases a cada celda

Uno de los principales objetivos del diseñador es encontrar los parámetros adecuados para garantizar que, durante la operación del conjunto de celdas, el desempeño de una de ellas sea lo más parecido al del resto. El camino para alcanzar este objetivo empieza por garantizar una alimentación homogénea de gas a cada una de las celdas que conforman el conjunto. Para ello, es muy importante que los conductos de alimentación de gases a la celda y los de recolección del gas no usado sean diseñados apropiadamente.

El área transversal de los conductos determina la velocidad del flujo de gas y su caída de presión. Como una regla de dedo, la caída de presión a lo largo de los conductos debe ser un orden de magnitud menor que la caída de presión a lo largo de una celda, esto con el objetivo de garantizar una distribución

de flujo uniforme. Las configuraciones típicas de conductos alimentadores de gas son la “U” y la “Z”. En la configuración “U”, la alimentación y salida de gases se ubican en la misma cara, mientras que en la “Z”, la salida se ubica en la cara opuesta a la entrada. Mediante un adecuado dimensionamiento, ambas configuraciones resultan en una distribución uniforme de flujo a cada celda para conjuntos de hasta 100 celdas. El software comercial de flujo de fluidos es una herramienta sumamente útil para el dimensionamiento de los conductos.

6.5. Evaluación experimental

La evaluación de un conjunto de celdas consiste en hacerle una caracterización bajo diversas condiciones, en las que se incluyan las de diseño. Los protocolos de prueba y caracterización varían en función de la aplicación final del sistema (estacionaria, transporte, respaldo, móvil). Algunas de ellas incluyen pruebas a condiciones atmosféricas y ambientales específicas, en tanto que otras se limitan simplemente a evaluar el desempeño global de la celda a diferentes condiciones de operación: temperatura y presión, flujos de reactantes y grado de humidificación, determinación de caída de presión interna, tiempos de arranque y paro, voltaje máximo, mínimo y nominal, corriente máxima, mínima y nominal, respuesta a una demanda variable de potencia o conectada directamente a la carga para la cual fue diseñada, degradación de componentes, durabilidad (horas de operación totales). Todas estas pruebas tienen la finalidad de retroalimentar al diseñador: por una parte, contar con información suficiente para validar los criterios y bases de diseño aplicados; por la otra, determinar las condiciones experimentales bajo las cuales el sistema alcanza su operación más eficiente. Una más, y muy importante, es el conocer sus limitaciones para poder establecer las garantías que se puedan ofrecer del dispositivo.

7. Diseño de sistemas de celdas de combustible

Una vez que se ha integrado un conjunto de celdas de combustible, la siguiente etapa consiste en la integración de sistemas auxiliares que le asistan para lograr una adecuada operación global como dispositivo convertidor de la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. Estos sistemas auxiliares tienen la función de controlar, entre otros, el suministro de hidrógeno y oxígeno/aire (i. ej. flujos/estequiometrias), la temperatura y presión al interior de las celdas, y, de manera indirecta, el nivel de hidratación de las membranas. A este conjunto de sistemas auxiliares se le conoce como balance de planta (BP) y están conformados por diversos equipos y accesorios como válvulas, tanques, compresores, tuberías, sensores, bombas, etc. El BP varía de forma considerable según la aplicación a la cual el sistema de celdas de combustible este destinado. Por ejemplo, para alimentar aparatos electrónicos, el balance de planta debe ser lo más simple y ligero posible mientras que para una aplicación estacionaria como el de un sistema de respaldo eléctrico para una fábrica o un pueblo pequeño, se debe optimizar la eficiencia global del sistema lo más posible sin temor a sacrificar peso y espacio.

La fuente de los gases reactivos también son determinantes en la definición del BP. Se analizarán los casos sencillos en que se cuenta con hidrógeno presurizado de alta pureza y que la fuente de gas oxidante es oxígeno puro presurizado en un caso y aire de la atmósfera en otro:

7.1. Sistemas hidrógeno-oxígeno

Para aplicaciones en las que no se tiene acceso al oxígeno atmosférico, como en vehículos espaciales o submarinos, el oxígeno se puede almacenar en tanques.

La figura 9 presenta dos esquemas simplificados del balance de planta de sistemas hidrógeno-oxígeno. Las válvulas de control de presión a la salida de los tanques son necesarias para no someter al conjunto de celdas a altas presiones. En el caso del oxígeno, el gas debe suministrarse con un flujo en exceso del 20 al 30%. Esto se debe a que el oxígeno debe transportar el agua producida hacia fuera de la celda. El oxígeno en exceso es recirculado gracias a una bomba o a un eyector y el agua es eliminada de la corriente de oxí-

geno mediante un separador. El hidrógeno puede ser alimentado en un sistema completamente cerrado. Sin embargo, en caso de tratarse de hidrógeno de baja pureza, se puede incluir una válvula de purga para realizar purgas periódicas (figura 9a). Una opción adicional es utilizar un sistema de recirculación como el del oxígeno (figura 9b). En caso de ser necesario, puede incluirse en el sistema un humidificador tanto para el oxígeno como para el hidrógeno (figura 9b). Para disipar el calor generado por las reacciones, se pueden utilizar ventiladores o sistemas de enfriamiento por agua.

7.2. Sistemas hidrógeno-aire

Una ventaja de los sistemas de celdas de combustible que tienen acceso a oxígeno atmosférico es la rentabilidad y lo práctico que resulta utilizar aire en lugar de oxígeno puro. Para sistemas de baja potencia (menores a 15 W), el suministro de aire puede ser pasivo (figura 9c). Es decir, que no se requiere de un mecanismo impulsor del aire sino que las celdas “respiran” aire de la atmósfera. En sistemas de mayor potencia, el impulso de aire a través de un conjunto de celdas, se puede llevar a cabo mediante un soplador, cuando se trabaja a presión atmosférica, y mediante un compresor cuando se requiere trabajar con un conjunto de celdas presurizado. A diferencia de los sistemas con oxígeno puro, el aire no tiene que ser recirculado; se puede liberar directamente a la atmósfera. Cuando se trabaja con celdas presurizadas e hidrógeno de baja calidad, se puede integrar al sistema un quemador y una turbina a la salida del conjunto de celdas para compensar la demanda energética del compresor (figura 9d). En caso de requerirse humidificación de gases, se puede usar un separador de agua para recuperar el agua producida en las celdas para después reutilizarla en los humidificadores. En el caso de sistemas hidrógeno-aire, el aire utilizado para alimentar la celda se puede utilizar como medio de enfriamiento interno para remover el calor generado por las reacciones.

7.3. Estrategias de control de sistemas de celdas de combustible

Una parte fundamental del balance de planta es el sistema de control. Este se encarga de monitorear las variables de proceso y de controlar los equipos que conforman los sistemas auxiliares para mantener una operación óptima del conjunto de celdas. El diseño del sistema de control empieza por establecer las estrategias de control o las reacciones que debe tener éste en determinadas situaciones. Por ejemplo, en caso de que un sensor detecte una fuga de hidrógeno, el sistema de control debe enviar instrucciones a los diversos equipos que conforman el BP para realizar un paro de emergencia. En un caso así, algunas de las posibles acciones a realizar de manera automática serían: cerrar el tanque de hidrógeno, apagar el compresor, desconectar la carga principal y conectar una carga auxiliar para consumir el hidrógeno que quede dentro de la celda; adicionalmente, si se cuenta con ventiladores, como sistema de enfriamiento, activar estos para ventilar el área.

La secuencia de arranque es otro ejemplo de una estrategia de control. Esta secuencia podría comenzar con: encender compresor o soplador y abrir las válvulas de alimentación de hidrógeno y aire, simultáneamente, poner las válvulas de salida completamente abiertas para purgar durante algunos segundos las líneas de hidrógeno y de aire; posteriormente, presurizar el sistema, cuidando que la diferencia de presión entre los compartimientos anódicos y catódicos no ponga en peligro la integridad de las membranas; una vez presurizado, el sistema está listo para iniciar su operación.

Durante la operación normal del conjunto de celdas, el sistema de control debe monitorear las variables de proceso por medio de sensores de presión, temperatura y flujo. También puede auxiliarse de otras variables como la resistencia iónica de las membranas o el grado de inundación de las celdas, información que se puede obtener mediante algunas técnicas de diagnóstico en línea (interrupción de corriente, impedancia electroquímica, entre otras). Algunos ejemplos de probables situaciones que se pueden presentar durante la operación normal del sistema y las acciones que el sistema de control debe realizar son:

- Inundación: el control debe realizar una purga abriendo bruscamente y por un tiempo corto las salidas de hidrógeno y de aire.
- Deshidratación: el control debe reducir el flujo de aire hasta restablecer la buena hidratación de las membranas.
- Aumento o disminución de la demanda de potencia: el sistema de control debe ajustar el flujo de aire de acuerdo a la nueva corriente demandada por la carga.

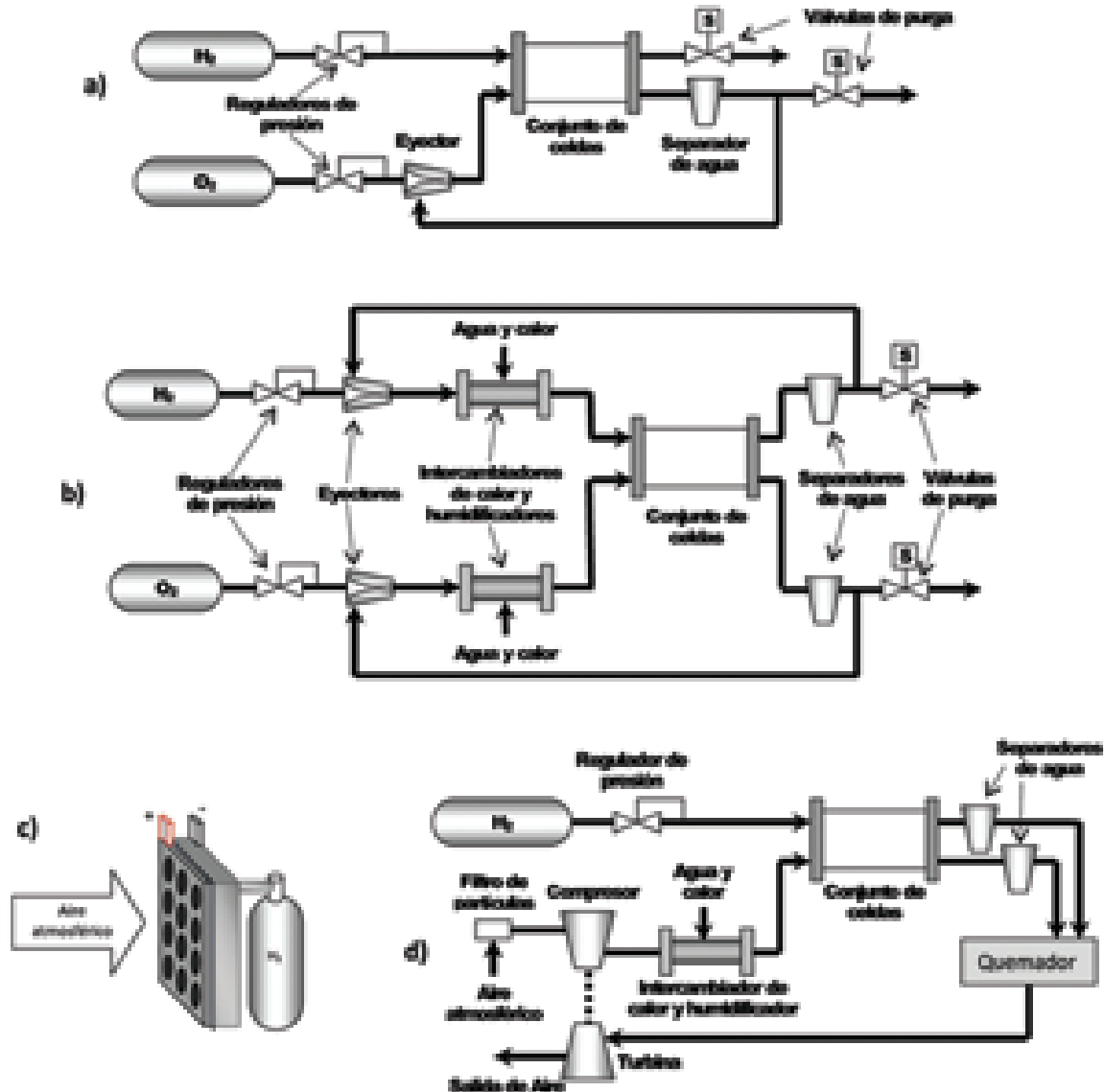


Figura 9. Esquemas del balance de planta:

- sistema hidrógeno-oxígeno con línea de hidrógeno cerrada;
- sistema hidrógeno-oxígeno con recirculación de hidrógeno con y humidificación de oxígeno e hidrógeno;
- sistema hidrógeno- aire con alimentación pasiva de aire y línea de hidrógeno cerrada;
- sistema hidrógeno- aire presurizado con humidificación de aire, quemado de hidrógeno y expansión de línea de salida mediante turbina.

Bibliografía

- [1] Larminie J. y A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, 2nd, Wiley, England, 2003.
- [2] Barbir, F., *PEM fuel cells: theory and practice*, Sustainable World Series, Richard C. Dorf. (ed.), Elsevier Science and Technology Books, USA, 2005.
- [3] Siegel, C., “Review of computational heat and mass transfer modeling in polymer electrolyte-membrane (PEM) fuel cells”, en *Energy*, vol. 33, 2008, pp.1331-1352.
- [4] Weber A. Z. y J. Newman, “Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells”, en *Chemical Review*, vol. 104, 2004, pp.4679-4726.
- [5] Dutta, S., *et al.*, “Numerical prediction of mass-exchange between cathode and anode channels in a PEM fuel cell”, en *International Journal of Heat and mass Transfer*, vol. 44, 2001, pp. 2029-2042.
- [6] Spiegel, C., *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*, Academic Press, New York, 2008.
- [7] Haraldsson K. y K. Wipke, “Evaluating PEM fuel cell system models”, en *Journal of Power Sources*, vol. 126, 2004, pp.88-97.
- [8] Cheddie D. y N. Munroe, “Review and comparison of approaches to proton exchange membrane fuel cell modeling”, en *Journal of Power Sources*, vol. 147, 2005, pp.72-84.
- [9] Djilali, N., “Computational modeling of polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: challenges and opportunities”, en *Energy*, vol. 32, 2007, pp. 269-280.
- [10] Wang, C. Y., “Fundamental models for fuel cell engineering”, en *Chemical Review*, vol. 104, 2004, pp.4727-4766.

Nomenclatura utilizada

<p> a_c: Área activa de platino en electrodo, $m^2 Pt/g Pt$ $h_{r,in}$: Humedad relativa del gas a la entrada, % i_o: Densidad de corriente de intercambio, $A cm^{-2}$ i: Densidad de corriente, $A cm^{-2}$ i_L: Densidad de corriente límite, $A cm^{-2}$ k_{ef}: Conductividad térmica, $W m^{-1} K^{-1}$ n: Número de electrones transferidos p_{H_2O}: Presión parcial de agua en la fase gas (kPa) \vec{v}: Vector velocidad, $m s^{-1}$ </p>	<p> C_b: Concentración en el seno del fluido, $mol cm^{-3}$ C_p: Capacidad calorífica global de la mezcla, $J kg^{-1} K^{-1}$ C_s: Concentración de reactivo en la superficie del catalizador, $mol cm^{-3}$ D_e: Coeficiente de difusión efectiva, $cm^2 s^{-1}$ E_c: Energía de activación, $kJ mol^{-1}$ E_{cel}: Potencial de celda (V) $E_{r.T.P}$: Potencial reversible de celda (V) F: Constante de Faraday, $96 485 s A mol^{-1}$ F_{gas}: Flujo de gas $kg s^{-1}$ I: Corriente producida, A L_c: Carga de platino en electrodos, $g Pt/cm^2$ P: Presión, kPa R: Constante universal de gases, $8.314 J mol^{-1} K^{-1}$ R_e: Resistencia eléctrica, Ωcm^2 R_c: Resistencia eléctrica de contacto, Ωcm^2 R_i: Resistencia iónica de electrolito, Ωcm^2 S_e: Término fuente de energía S_m: Término fuente de masa S_M: Término fuente de momentum T: Temperatura, K </p>
<p> α: Coeficiente de transferencia ρ: Densidad, $kg m^{-3}$ ϵ: Estequiometría μ^{mix}: Viscosidad global de la mezcla, $kg m^{-1} s^{-1}$ </p>	

PLANTAS DE POTENCIA DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Rosa de Guadalupe González Huerta Laboratorio de Catálisis, ESIQIE-IPN
Omar Solorza Feria Cinvestav-IPN, Departamento de Química

Plantas de potencia de pilas de combustible

Rosa de Guadalupe González Huerta Laboratorio de Catálisis, ESIQIE-IPN

Omar Solorza Feria Cinvestav-IPN, Departamento de Química

1. Introducción

Los sistemas de potencia de pilas de combustible pueden generar desde una fracción de *watts* hasta cientos de *kilowatts*, y utilizando hidrógeno como combustible sólo producirán agua como residuo de la reacción. Por lo anterior, las pilas de combustible pueden ser utilizadas en casi cualquier aplicación donde sea necesaria una generación de energía eléctrica. Se ha demostrado su aplicación satisfactoriamente en sistemas portátiles pequeños como radios, computadoras y teléfonos celulares, y en sistemas de mediana potencia, tales como automóviles, autobuses, motocicletas, patinetas y submarinos. Las pilas de combustible son ideales para la generación distribuida de potencia en el nivel individual de una casa, edificio o pequeña comunidad, ofreciendo gran flexibilidad en el suministro de potencia eléctrica. En algunos casos de cogeneración, se puede aprovechar el calor generado por las pilas de combustible, con altas eficiencias en el consumo energético. Como sistemas de respaldo, las pilas de combustible ofrecen varias ventajas sobre otros sistemas como es un generador de combustión interna (ruido, rentabilidad, mantenimiento, combustible) o un sistema de baterías (peso, tiempo de vida, mantenimiento) [1,2].

El diseño de los arreglos de pilas de combustible no es el mismo para cada uno de los sistemas descritos anteriormente, por el contrario, cada aplicación necesita sus propios requerimientos específicos: tipo de pila de combustible utilizada, eficiencia, balance de agua y calor, tiempo de arranque, tamaño, peso, volumen y suministro de combustible [3,4], (figura 1).

Dependiendo de la aplicación que se vaya a utilizar, se requerirán distintos tipos de pilas de combustible; por ejemplo, para sistemas de baja y media potencia, las más adecuadas son las pilas de combustible PEM (por sus siglas en inglés Potron Exchanger Membrana), ya sea que se utilice hidrógeno o metanol como combustible. Para aplicaciones de alta potencia fija, son ideales sistemas de pilas de combustible de alta temperatura como las de óxidos sólidos o carbonatos fundidos.

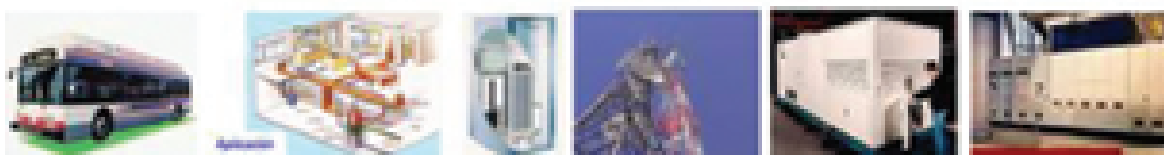
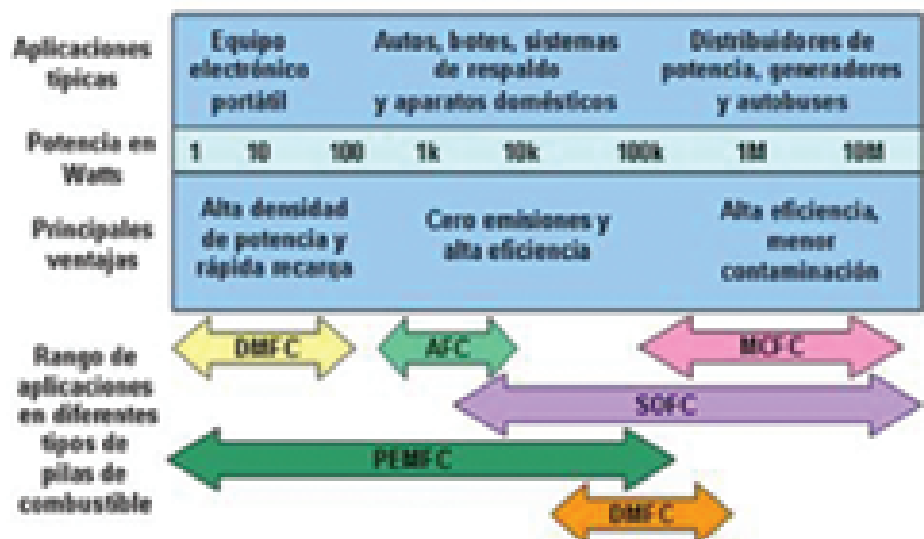


Figura 1. Aplicaciones de las distintas pilas de combustible.

2. Arreglo de una pila de combustible

Un arreglo o *stack* de pila de combustible es un conjunto de monopilas o celdas individuales conectadas entre sí (figura 2). El arreglo permite alcanzar las necesidades de corriente, voltaje y potencia requeridos para la operación de un sistema. En los arreglos, los platos bipolares son el contacto eléctrico entre el ánodo de una celda individual y el cátodo del siguiente [1,2]. El principio de operación de un arreglo surge en el primer ánodo, donde se produce la oxidación electroquímica del hidrógeno molecular a protones y electrones. Los protones fluyen, a través de la membrana de conducción protónica, hacia el primer cátodo. Mientras tanto, los electrones fluyen, por un circuito externo a la pila del combustible, hacia el último cátodo del arreglo. Los protones generados en el último ánodo, los electrones del primer ánodo y el oxígeno reaccionan electroquímicamente para formar agua en el último cátodo.

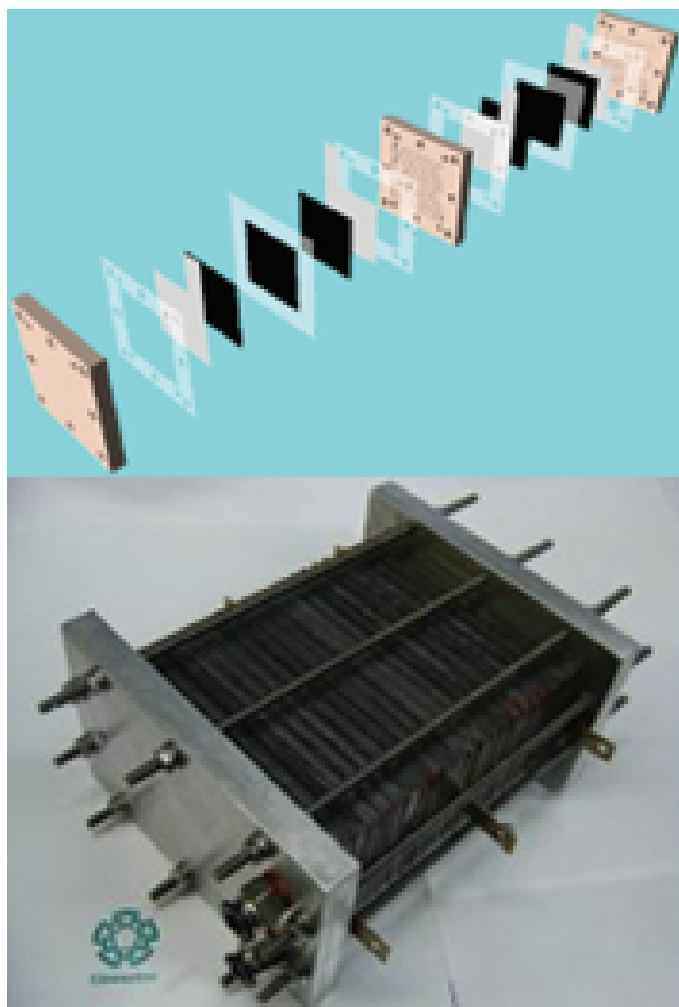


Figura 2. Arreglo de pilas de combustible.

Los electrones liberados en el último ánodo fluyen a través del plato bipolar hacia el penúltimo cátodo, donde reaccionan con los protones del penúltimo ánodo y con el oxígeno para producir agua. Este proceso se repite hasta que los electrones liberados en el segundo ánodo llegan al primer cátodo y se cierra el ciclo (figura 3).

La operación de una pila de combustible es compleja, ya que en ella se llevan a cabo, al menos, los siguientes procesos:

- 1) flujo de los gases reactantes a través de los canales de los platos colectores y platos bipolares;
- 2) transporte de los gases reactivos a los sitios activos del electrocatalizador;
- 3) reacciones electroquímicas;
- 4) transporte de protones a través de la membrana de conducción protónica;
- 5) conducción de los electrones a través de los platos colectores, bipolares, circuito externo y conexiones eléctricas;
- 6) evacuación del agua formada: transporte desde los sitios activos, difusores de gases y canales en los platos (los canales de alimentación de gases también son utilizados para evacuar el agua formada), y
- 7) transferencia de calor liberado en las reacciones y medios de enfriamiento.

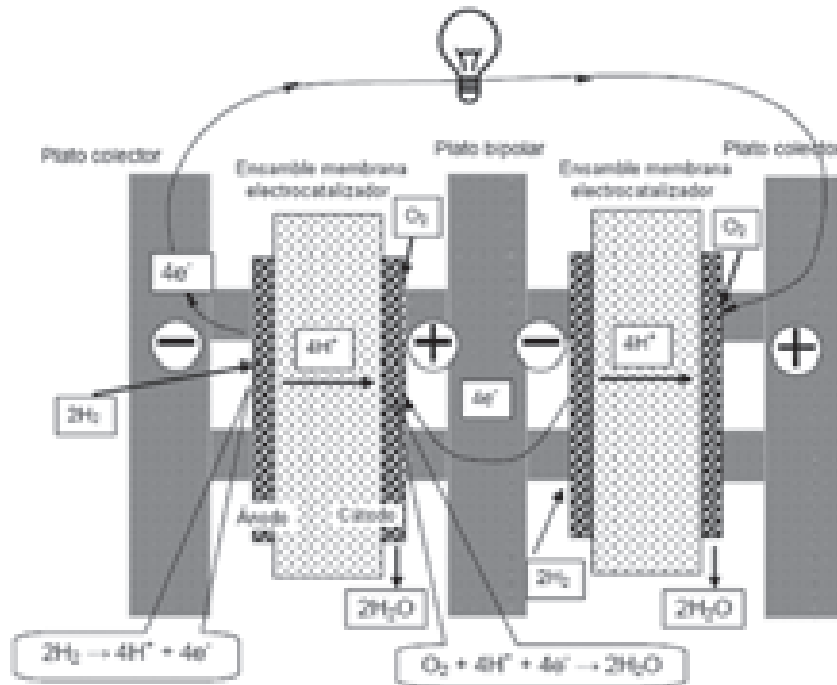


Figura 3. Esquema del funcionamiento de un arreglo de pilas de combustible.

2. Diseño de un arreglo de pilas de combustible

El primer paso para diseñar un arreglo de pila de combustible es determinar el área activa y el número de celdas individuales del que estará constituido dicho arreglo. Cuando un arreglo se diseña para una aplicación específica, se necesitan considerar algunas variables: potencia requerida, voltaje, densidad de corriente, eficiencia deseada, límites de peso y volumen, sobre todo si se va a utilizar en una aplicación portátil. Algunos de estos requerimientos se pueden contraponer entre sí; por ejemplo, el tamaño del arreglo y los requerimientos de potencia frecuentemente son parámetros que se oponen y se necesitan optimizar durante el diseño de un arreglo de pilas de combustible [2].

Para el diseño de un arreglo de pilas de combustible se necesita, en primer lugar, determinar el funcionamiento de una celda individual, obteniendo la curva corriente-voltaje. Tener esta característica individual es muy importante para poder conjuntar un arreglo mayor, ya que la curva proporciona las condiciones de potencia a diferentes condiciones de operación, voltaje-corriente. El desempeño de una pila de combustible está en función de varios parámetros externos como la presión, la temperatura y la humidificación de los gases entre los más importantes. Por lo tanto, estas condiciones se establecerán de acuerdo al servicio requerido, ya sea fijo o portátil.

Una parte muy importante para el diseño de una pila de combustible es la combinación del área activa y el arreglo de celdas individuales (serie-paralelo) que se van a conjuntar, para lo cual existen limitaciones físicas y tecnológicas; por ejemplo, un arreglo con un gran número de pilas individuales con un área activa muy pequeña generaría problemas de alineación de celdas individuales. Esto involucraría fuerzas estructurales adicionales, así como caídas de presión en el suministro de gases fuera de las condiciones de diseño. Se han probado arreglos de entre 200 y 250 celdas que han funcionado, pero arreglos mayores de 500 celdas individuales ya no se diseñan. En el extremo contrario, tenemos un arreglo de pocas celdas individuales con un área activa grande, lo que resultaría en una combinación de alta corriente y bajo voltaje. Esto generaría un calentamiento excesivo del sistema en general. Arreglos con una área activa de 1000 cm^2 se han probado, pero por lo regular se diseñan entre 50 y 300 cm^2 con diferentes combinaciones serie paralelo para cumplir con los requerimientos externos de potencia. En arreglos con grandes áreas activas es difícil alcanzar condiciones estables. Muy frecuentemente, el número de celdas está es-

tablecido por el requerimiento de voltaje y corriente. De lo anterior se concluye que debe existir un buen balance entre estos parámetros.

Dentro del diseño de un arreglo de pilas de combustible, frecuentemente, hay necesidad de optimizar la eficiencia de la pila y el tamaño. Estos dos parámetros se contraponen para cumplir el requerimiento de potencia. De la curva de desempeño de una pila de combustible, se puede calcular la potencia que entregará la pila en una combinación potencial-corriente, y se puede escoger cualquier punto de ésta, pero la selección de un punto determinado, dentro de la curva de desempeño voltaje-corriente de la pila de combustible, tiene un profundo efecto en el tamaño y la eficiencia de la pila. Por ejemplo, si se trabaja una pila a altos voltajes, el tamaño de la celda es mayor y la eficiencia aumenta, pero, como consecuencia de esto, existe un menor consumo de combustible. Actualmente, muchos arreglos de pilas de combustible están diseñados para que cada celda individual entregue un voltaje de entre 0.6 y 0.7 V a una corriente determinada. Sin embargo, para lograr sistemas de alta eficiencia, se pueden diseñar sistemas que operen en voltajes de 0.8 V por celda individual o incluso mayores. Estos requerimientos son importantes para el ahorro de combustible, como sucede en las aplicaciones espaciales, donde ambos reactantes van a bordo de la nave espacial y el ahorro de gases es crítico, mientras que el tamaño y peso de la pila no es significativo. El voltaje óptimo de operación debe ser determinado, para cada aplicación, con base en criterios de optimización, tales como el costo más bajo, el sistema de menor tamaño y peso etc., dependiendo sus requerimientos prácticos. Además, se deben considerar otros parámetros: costo de la pila de combustible, costo del combustible, tiempo de vida, factor de capacidad, perfil de carga, eficiencia global, entre otros (figura 4).

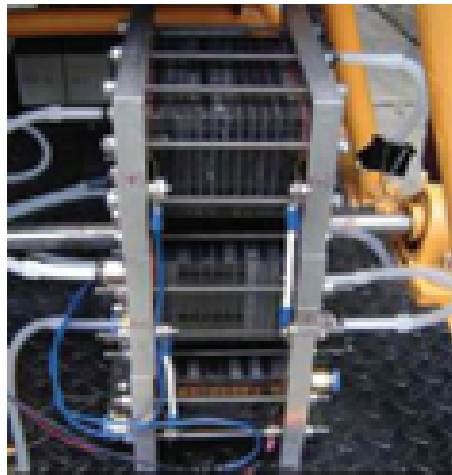


Figura 4. Arreglo de pilas de combustible.

3. Configuración de un sistema de potencia de pilas de combustible

Un sistema se define como un grupo de unidades, objetos o cosas combinadas de tal manera que forman un todo y operan de manera sincronizada para lograr un fin. En el caso de un sistema de pilas de combustible, se incluyen todos los componentes necesarios para operar un arreglo completo y poder entregar una potencia eléctrica específica en condiciones óptimas. En un sistema de pilas de combustible, el núcleo es el arreglo de la pilas de combustible; sin embargo, sin el equipamiento adecuado, el arreglo por sí solo no sería de mucha utilidad y su tiempo de vida se vería comprometido [1,5]. Un sistema de potencia de pilas de combustible involucra los siguientes subsistemas:

- 1) suministro de oxidante (oxígeno puro o aire),
- 2) suministro de combustible (hidrógeno o gas rico en hidrógeno),
- 3) sistema de manejo de calor,
- 4) sistema de manejo de agua,

- 5) sistema de distribución de potencia,
- 6) sistema de instrumentación y control,
- 7) sistema de respaldo,
- 8) sistema de computo, y
- 9) sistema de seguridad.

La configuración de los sistemas de pilas de combustible puede ser muy variada, dependiendo de la aplicación. En algunos casos es muy simple, y el sistema completo consta de la pila de combustible acompañada de los recipientes de almacenamiento de hidrógeno y oxígeno, conectado a la carga, sin ningún control adicional (figura 5).



Figura 5. Sistema de pilas de combustible.

En otros casos, el sistema necesita más componentes y subsistemas, como un sistema electrónico de potencia, un sistema de humidificación de gases, un sistema de baterías etc. [6], (figura 6).

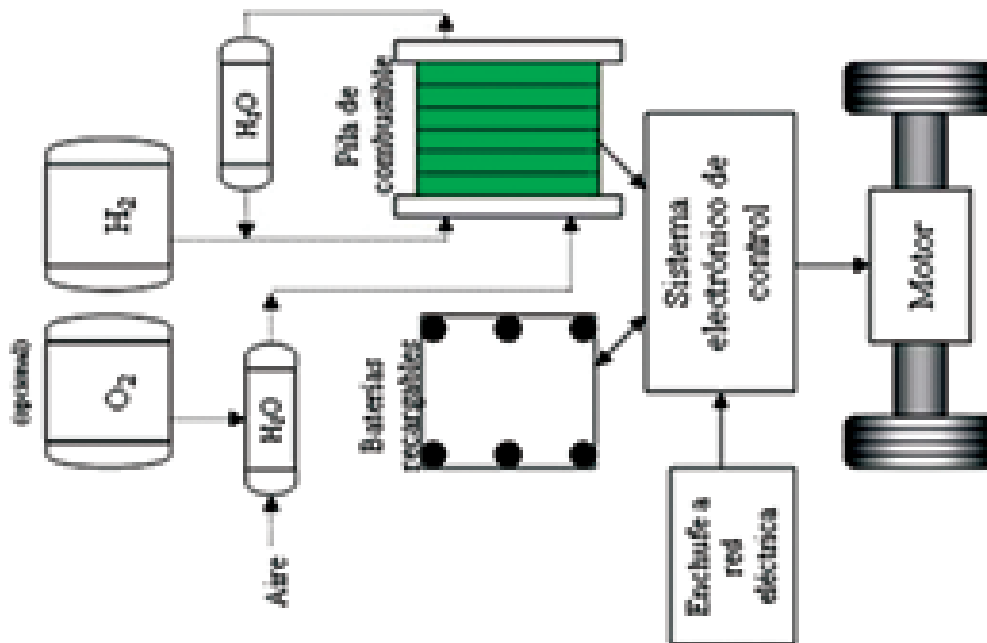


Figura 6. Sistema híbrido pila de combustible-baterías.

4. Aplicaciones de las pilas de combustible en sistemas de potencia

4.1. Transporte

Prácticamente todas las compañías automotrices han demostrado, por medio de prototipos, la utilización segura y eficiente de las pilas de combustible en varios modelos de automóviles. El desarrollo comercial de los automóviles con pilas de combustible empezó durante los años noventa y continuará durante las primeras décadas del siglo XXI.

El móvil principal para el desarrollo de la tecnología automotriz con pilas de combustible es su alta eficiencia, baja emisión de contaminantes a la atmósfera y que el combustible se puede producir con fuentes de energía renovables. Las pilas de combustible pueden conectarse de varias formas en un automóvil y cumplir una o varias funciones:

- 1) Las pilas de combustible son diseñadas para proporcionar la potencia necesaria para que el vehículo funcione completo. Una batería está presente sólo para el arranque [7].
- 2) Las pilas de combustible son diseñadas para proporcionar la potencia base del automóvil; los picos de potencia los proporcionan baterías u otros dispositivos como ultracapacitores. Estos arreglos se consideran sistemas híbridos, ya que las pilas de combustible y las baterías operan simultáneamente: la pila de combustible proporciona la potencia de crucero y las baterías los picos de potencia (aceleración, pendientes de subida), la desventaja de este sistema es el costo, peso y volumen extra de las baterías [6], (figura 7).



Figura 7. Sistema híbrido pila de combustible-baterías.

- 3) La pila de combustible es diseñada solamente para recargar las baterías. Las baterías proporcionan toda la potencia requerida por el automóvil.

- 4) La pila de combustible se utiliza solamente como unidad de suministro de potencia auxiliar, esto es, otro dispositivo se utiliza para mover el vehículo, y la pila de combustible se utiliza para suministrar parte o el total del sistema eléctrico del automóvil.

Los requerimientos de potencia de un automóvil depende de varios parámetros, tales como, masa, área frontal, coeficiente de arrastre y coeficiente de resistencia al rodamiento del vehículo, velocidad del vehículo, aceleración y pendiente de la carretera.

El transporte local de las ciudades, se considera que será el mercado introductorio para la tecnología de las pilas de combustible. Los autobuses tienen necesidades diferentes a los automóviles [2, 4]. Estos requieren más potencia que los automóviles, operan con un régimen de manejo exhaustivo, con frecuentes arranques y paradas (figura 8).



Figura 8. Autobús con pilas de combustible.

Las ventajas que se tienen son que los autobuses siguen una ruta específica, muchas de las veces en terreno plano y la recarga de combustible es en las terminales, donde las instalaciones tienen todas las facilidades necesarias de mantenimiento y chequeo. El almacenamiento de combustible es más fácil en un autobús, ya que el requerimiento de espacio no es muy importante. El principal obstáculo para la comercialización de autobuses de pilas de combustible es su costo y durabilidad. Al principio, la baja producción de unidades encarecerá su costo, y tendrá que ser absorbido por los productores, patrocinadores, gobierno y usuarios. Con respecto al tiempo de vida, se espera, al menos, un uso de 6 000 horas por año, por lo que el reto de durabilidad es muy importante.

4.2 Sistemas estacionarios de potencia

El desarrollo de sistemas de pilas de combustible está enfocado a la parte del autotransporte, pero en las aplicaciones de generación de potencia estacionaria existen grandes oportunidades de negocio, ya que sus aplicaciones son múltiples. El móvil para el desarrollo de las pilas de combustible estacionarias es el mismo que para el autotransporte: altas eficiencias y bajas emisiones de contaminantes, debido al uso del hidrógeno como combustible. El principio de operación es el mismo, la diferencia radica en las potencias que se producen, la pureza del combustible que se utiliza y el manejo de calor.

Existen varios requerimientos específicos muy diferentes entre sistemas móviles y estacionarios de generación de potencia; por ejemplo, el tamaño y el peso son requerimientos sumamente importantes en aplicaciones móviles, pero no son muy significativos en aplicaciones estacionarias. Existe un cierto nivel de ruido permitido en estaciones fijas, especialmente si las instalaciones son exteriores, mientras que en los sistemas portátiles el ruido no es tolerado. Los sistemas para el autotransporte requieren un arranque rápido (fracción de minuto), mientras que los sistemas fijos permiten un tiempo de arranque considerablemente más largo (varios minutos), a excepción de los sistemas de respaldo. Finalmente, para automóviles, se espera un tiempo de vida de operación de 3 000 a 5 000 hrs, para autobuses y tráileres

un poco más largo, pero para los sistemas estacionarios se pretende que operen de 40 000 a 80 000 *hrs* (de 5 a 10 años) [1, 2, 5].

En los sistemas estacionarios se puede aplicar el concepto de generación distribuida de energía, permitiendo a las compañías de electricidad una interconexión entre usuarios que consumen potencia, pero que también la suministran a la red [8-15].

Se han desarrollado una gran variedad de sistemas estacionarios que utilizan diferentes tipos de pilas de combustible. Las opciones de diseño de sistemas de potencia con pilas de combustible dependen de la conexión a la red eléctrica general, potencia nominal de salida, carga demandada, combustible utilizado, capacidad de cogeneración.

Las conexiones que se pueden hacer son:

- 1) Como única fuente de potencia, el sistema de pilas de combustible sustituye a la red eléctrica, o proporciona potencia donde no existe red eléctrica general. Estos sistemas son de baja capacidad y, relativamente, baja eficiencia, además de que el tiempo para recuperar la inversión es largo.
- 2) Como complemento a la conexión de la red eléctrica, el sistema de pilas de combustible trabaja en paralelo con la red general, cubriendo la carga base o las horas pico de consumo y si produce un excedente de electricidad la puede vender a la red.
- 3) En combinación con fuentes renovables de energía (módulos fotovoltaicos, aerogeneradores), el sistema de pilas de combustible genera potencia cuando las energías renovables no están disponibles o cuando hay un pico de carga [6].
- 4) Como sistema de emergencia o respaldo, el sistema de pilas de combustible entra en funcionamiento cuando la red de suministro falla. Los sistemas de respaldo son una aplicación importante y ya existen nichos en los mercados donde se están comercializando. Algunas de las ventajas de estos sistemas son:
 - La eficiencia no es importante.
 - El tiempo de vida útil es de 1 000 horas en 5 años.
 - El sistema de pilas de combustible es mejor que un sistema de baterías debido a su tamaño y peso (en poco tiempo el costo también será mejor).
 - El sistema de pilas de combustible es mejor que un generador de gasolina o diesel por el ruido y los contaminantes generados.
 - Combinado con un electrolizador se puede generar *in situ* el hidrógeno.
- 5) Sistema estacionario de pilas de combustible con cogeneración. Los economistas prevén que estos sistemas son los que tendrán un tiempo de recuperación de inversión más corto, aunado a las altas eficiencias que pueden alcanzar los sistemas al aprovechar el calor generado y a que pueden utilizar combustibles con baja pureza [2].

Como conclusión, se puede decir que el desarrollo de los sistemas de potencia para el desarrollo de las pilas de combustible se encuentra con dos facetas de naturaleza opuesta. Por un lado, se encuentra el impresionante desarrollo comercial que están teniendo las pilas de combustible en el nivel tecnológico con grandes inversiones y varios prototipos de prueba; por el otro lado, están las barreras que limitan su desarrollo comercial, como es la disponibilidad de combustible y su aplicación práctica con la infraestructura existente.

Bibliografía

- [1] Vielstich, W., *et al.*, *Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications*, John Wiley, England, vol. 1, 2, y 3, 2003.
- [2] Barbir, Frano, *PEM Fuel Cells: Theory and practice*, ELSEVIER, 2005.
- [3] Serquis, Adriana, “Curso de pilas de combustible”, HYFUSEN, Posadas, 2007.
- [4] Thomas, Sh y M. Zalbowitz, *Pilas de Grove, Potencia Verde*, Los Álamos 3M, 1998.
- [5] Turner, J., *et al.*, “Hydrogen economy based on renewable energy sources”, en *The Electrochemical Society Interface*, vol. 13, núm. 3, 2004.
- [6] Suárez-Alcántara, K., *et al.*, “Diseño y construcción de un go-kart híbrido pila de combustible PEM/batería recargable”, en *Memorias VII Congreso de la SMH y III Jornadas Iberoamericanas de pilas de combustible e Hidrógeno*, trabajo 22, 2007.
- [7] Lawrence, D. Burns, *et al.*, “Vehículos del cambio”, en *Scientific American-México*, año 1, núm. 6, 2006, pp.40-49.
- [8] Nowotny, J., *et al.*, “Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future”, en *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, p.521
- [9] Rifkin, J, *The hydrogen economy*, Tarcher Putnam, USA, 2002.
- [10] Hoffmann, P, *Tomorrow´s energy*, MIT press, Massachusetts, 2001.
- [11] Lloyd, Alan C., “The power plant in your basement”, en *Scientific American*, vol. 281, núm. 1, 1999, pp.64-69.
- [12] Muradov, N y T. Veziro, “From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy”, en *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, p.225.
- [13] Fernandez, T., *et al.*, “HySociety in support of european hydrogen projects and EC policy”, en *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, 2005, p.239.
- [14] Winter, C., “The hydrogen energy economy: an address to the World Economic Forum 2004”, en *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, 2004, p.1095.
- [15] Barreto, L, *et al.*, “The hydrogen economy in 21st century: a sustainable development scenario”, en *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, vol. 28, 2003, p.267.

ELECTRÓNICA DE POTENCIA EN SISTEMAS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Carlos Aguilar, Alejandro Vázquez
Departamento de Electrónica, CENIDET

Electrónica de potencia en sistemas de celdas de combustible

Carlos Aguilar, Alejandro Vázquez
Departamento de Electrónica, CENIDET

1. Introducción

El mundo, y por ende nuestro país, vive un proceso acelerado de búsqueda de alternativas para la generación de energía eléctrica, lo cual impulsa a la evolución de la electrónica de potencia asociada para el acondicionamiento de la energía. Al respecto, la energía del sol (celdas solares), la del viento (generadores eólicos) y la basada en hidrógeno (*celdas de combustible*) son tecnologías que ahora están siendo ampliamente desarrolladas. La generación de energía mediante celdas de combustible exhibe excelente eficiencia y además limpia (prácticamente no genera residuos contaminantes), por lo que es una tecnología cada vez más competitiva comparada con las tecnologías convencionales de producción de energía. Este método de generación utiliza combustibles que pueden obtenerse a partir de fuentes renovables, y como principales residuos se obtienen agua y calor (que puede utilizarse en cogeneración).

2. Principio de operación de la celda de combustible

En principio, una celda de combustible opera como una batería: genera electricidad combinando electroquímicamente hidrógeno y oxígeno sin ninguna combustión. Pero a diferencia de las baterías, la celda de combustible no se agota ni requiere recarga, producirá energía en forma de electricidad y calor mientras se le provea de combustible, y el único subproducto que se genera es agua 100% pura.

Existe una gran variedad de tipos de celdas de combustible, pero en general funcionan muy similares. Por ejemplo, la del tipo membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés) consiste en dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito (el cual define el tipo de celda). El hidrógeno pasa sobre el ánodo (o terminal negativa) y el oxígeno sobre el cátodo (o terminal positiva). Cuando el hidrógeno se ioniza pierde un electrón y al ocurrir esto el protón y electrón toman diferentes caminos hacia el cátodo. Debido a que el electrolito es capaz de conducir protones y además es un aislante eléctrico, el protón migra hacia el cátodo a través de él, mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor hacia el circuito eléctrico externo. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil (figura 1).

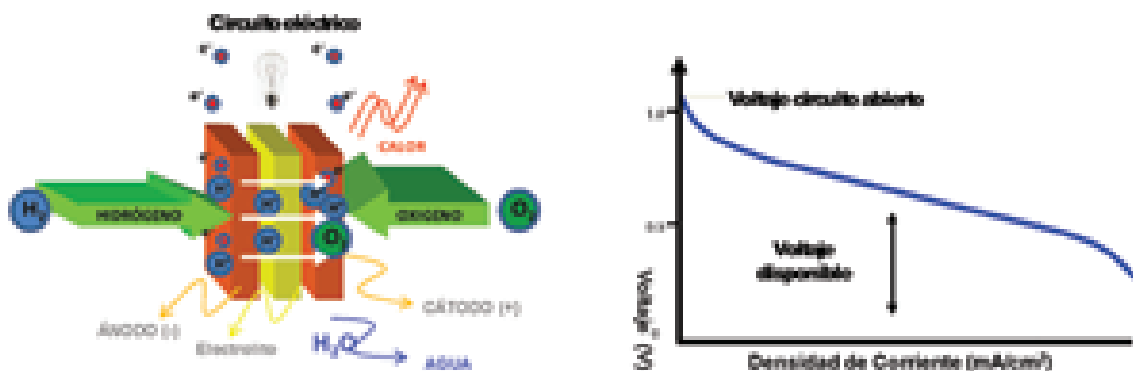
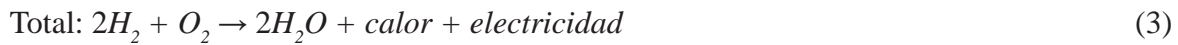


Figura 1. Estructura, operación y características eléctricas estáticas de funcionamiento de una celda de combustible individual.

Las reacciones químicas de ánodo y cátodo para una celda de combustible tipo PEM se pueden describir como [1]:



3. Características eléctricas de la celda de combustible

Es necesario conocer el comportamiento eléctrico de una celda de combustible para determinar las características del acondicionador (sistema electrónico de potencia) que será necesario emplear. La principal característica eléctrica de las celdas de combustible es la tensión que se obtiene entre sus terminales: es dependiente de la carga aplicada y de otras variables internas del proceso de conversión de la propia celda. Como se puede observar en la figura 1, la tensión en bornes de la celda de combustible puede variar hasta un 60%.

El voltaje de una celda de combustible individual se define como [1]:

$$V_{FC} = E_{Nernst} - V_{act} - V_{ohmic} - V_{con} \quad (4)$$

Donde:

- E_{Nernst} es el potencial termodinámico de cada celda y representa su voltaje reversible (voltaje a circuito abierto),
- V_{act} es la caída de voltaje asociada con la activación del ánodo y el cátodo (sobre-potencial por activación) una medida de la caída de voltaje asociada con los electrodos,
- V_{ohmic} es la caída de voltaje óhmico (caída de voltaje asociada con la conducción de protones y electrones),
- V_{con} representa la caída de voltaje resultante de la disminución en la concentración del oxígeno y del hidrógeno (sobre-potencial por concentración).

Como se puede observar, el voltaje de salida de una celda de combustible individual es relativamente bajo y además dependiente de la carga. Por lo tanto, para su uso en sistemas de generación de energía, donde se requieren elevados niveles de potencia, se apilan en serie varias celdas de combustible individuales.

En las celdas de combustible también existe el fenómeno de carga de doble capa (fenómeno que existe por el contacto de dos materiales diferentes debido a la acumulación de cargas en las superficies opuestas o a la transferencia de cargas de una a otra); esto es, la capa de carga en ambas interfaces electrodo/electrolito almacena cargas eléctricas y energía; de esta manera, se comporta como un capacitor eléctrico que causa un retardo de primer orden en los voltajes de activación y concentración, el voltaje óhmico no es afectado por este efecto. Esto se refleja como un sistema con cierta dinámica (lenta) que es importante considerar para seleccionar el sistema de acondicionamiento.

En resumen, las principales características eléctricas de las celdas de combustible que se toman en cuenta para el acondicionamiento de energía en sistemas basados en esta tecnología son:

- 1) bajo voltaje de salida,
- 2) voltaje dependiente de la carga, y
- 3) respuesta dinámica lenta.

4. Aplicación de las celdas de combustible

El acondicionamiento de energía es la tecnología que hace posible la conversión de la energía eléctrica generada por una celda de combustible en energía útil de corriente directa (CD) o corriente alterna (CA). Los sistemas de alimentación basados en celdas de combustible se pueden dividir en las siguientes aplicaciones [2]:

- *Alimentando una carga aislada.* En esta aplicación, el sistema acondicionador debe ser capaz de operar ante un amplio rango de voltaje de entrada y además entregar energía mientras regula el voltaje de salida con alta calidad (menos del 5% de THD). La potencia pico debe ser suministrada por otra fuente de energía (baterías o súper-capacitores). Por lo tanto, la etapa acondicionadora de potencia debe proveer una interface con la batería y asegurar el mantenimiento de su carga.
- *Suministrando energía de respaldo.* En sistemas de alimentación ininterrumpibles (UPS) se utilizan las celdas de combustible como fuente de energía cuando el suministro de energía normal no está disponible. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible proveen energía eléctrica continuamente mientras los reactantes son suministrados. Esta característica es especialmente útil cuando la duración del corte del voltaje es incierta. El uso de un súper-capacitor suministra el rizado de corriente a la carga.
- *Operando en paralelo con la red eléctrica.* En esta aplicación la energía pico (así como la corriente transitoria) demandada por la carga es suministrada por la línea eléctrica y se establece un nivel de potencia constante en la celda. Sin embargo, durante fallos en la línea, el sistema de celda de combustible no tiene la capacidad de suministrar la corriente transitoria a cargas tales como motores. Por lo tanto, las interconexiones con la línea deben prevenir energizar una sección de la red por la celda de combustible bajo condiciones de fallo en la línea (aislamiento).
- *Aplicaciones automotrices.* La unidad acondicionadora de energía se debe diseñar para alimentar el motor de tracción (CA o CD). Para esta aplicación es necesario cumplir un gran número de requerimientos. Entre las más importantes están: necesidad desarrollar tecnologías reformadoras de hidrógeno y la disponibilidad de sistemas acondicionadores de potencia de bajo costo. En esta aplicación se emplea una batería o un súper-capacitor adicionalmente con el sistema. La batería (o súper-capacitor) proporciona energía durante arranque y aceleración y la celda de combustible durante el estado estable. Las celdas de combustible tipo PEM están ganando importancia en estas aplicaciones debido a su baja temperatura de operación, alta densidad de potencia, eficiencia y relativamente alta durabilidad.

5. Sistemas de generación de energía basados en celdas de combustible

Actualmente, se están desarrollando sistemas de alimentación con energías renovables basados en celdas de combustible (figura 2). Estos sistemas de alimentación consisten en una fuente de energía renovable (módulo solar, generador eólico, etc.) operando en conjunto con una celda de combustible.

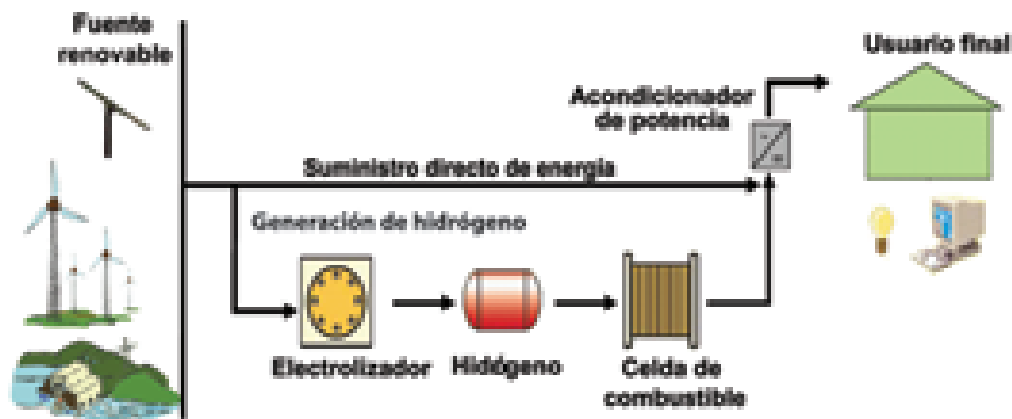


Figura 2. Sistema de alimentación independiente basado en celdas de combustible.

En el caso particular para un modulo solar [3] se tiene un suministro de energía directo durante el día y por la noche la celda de combustible debe generar la energía eléctrica demandada por la carga. Así se logra mantener el suministro de energía disponible en cualquier momento. Además, se logra tener un sistemas de alimentación totalmente independiente ya que el hidrógeno es producido y almacenado utilizando la misma fuente de energía renovable. Por lo tanto, con este tipo de sistemas híbridos las regiones aisladas podrían contar con una fuente de electricidad continua, la cual será competitiva con una fuente de combustible diesel actualmente requerida por casi todas las localidades remotas. Este esquema aún es costoso, pero podrá ser competitivo en un futuro cercano.

6. Acondicionamiento de energía

En la figura 3, se ilustra un diagrama de bloques de un sistema acondicionador de energía tradicional para convertir el voltaje de la celda de combustible en una salida de CA.

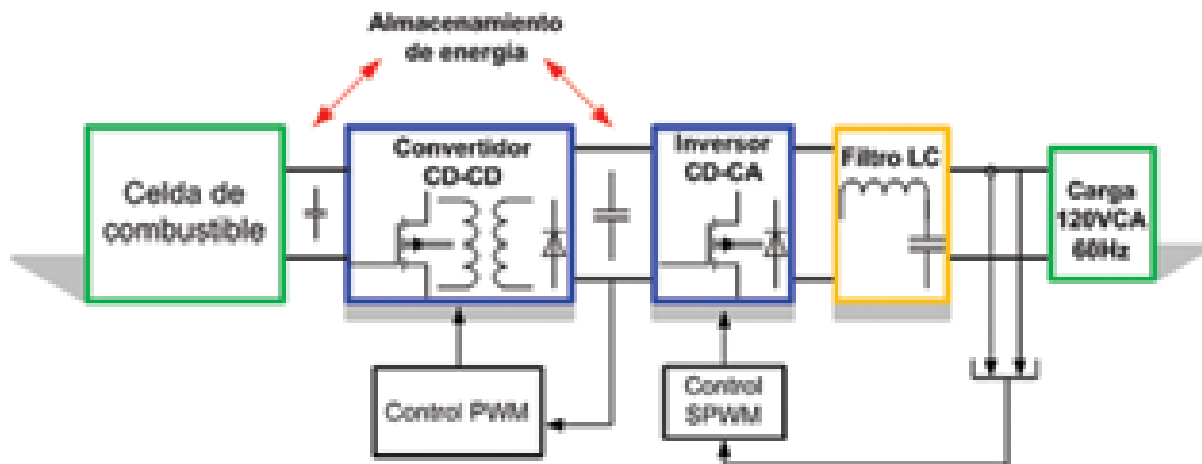


Figura 3. Diagrama de bloques para un acondicionador de energía convencional aplicado a celdas de combustible.

Las etapas que conforman un sistema acondicionador de energía tradicional son [4]:

- *Etapas de conversión de CD-CD.* Es responsable de obtener la energía de la celda y producir un voltaje regulado de mayor magnitud. Además, no debe introducir ninguna corriente negativa a la celda de combustible.
- *Etapas de conversión de CD-CA (Inversor).* Esta etapa es esencial para convertir el voltaje presente en el bus de CD en un voltaje de CA útil a una frecuencia de 60Hz.
- *Filtro de salida.* Conectado al inversor, filtra los armónicos de la frecuencia de conmutación y genera una forma de onda sinusoidal de alta calidad.
- *Almacenamiento de energía.* Suministra los transitorios demandados por la carga y además compensa la lenta dinámica que presenta la celda (baterías o súper-capacitores).
- *Etapas de control.* Se encarga de supervisar y generar, con base en leyes de control apropiada, las señales para hacer funcionar adecuadamente cada una de las etapas del sistema.

La manera en que se configuran cada una de estas etapas, así como las topologías utilizadas para los convertidores y dispositivo de almacenamiento de energía, hace una infinidad de combinaciones posibles. Entonces, es necesario conocer los requerimientos particulares para diseñar el acondicionador de energía apropiado. Los requerimientos más importantes para el diseño de un acondicionador de energía basado en la tecnología de celdas de combustible son los siguientes [4-6]:

- 1) acción de elevación de voltaje,
- 2) aislamiento,
- 3) operación con amplia variación del voltaje de entrada,
- 4) alta eficiencia de conversión,
- 5) compensar dinámica de la celda (lenta), y
- 6) rizado de corriente reducido hacia la celda.

7. Convertidores CD-CD usados en aplicaciones con celdas de combustible.

Existen diversas topologías de convertidores CD-CD apropiadas para aplicaciones con celdas de combustible pero entre las más apropiadas se encuentran las siguientes:

- 1) convertidor elevador (*Boost*) y sus variantes,
- 2) convertidor *Push-pull*, y
- 3) convertidor puente completo (*Full-bridge*).

La selección de la topología adecuada para una aplicación particular va a depender del nivel de potencia a manejar y de los requerimientos de la misma. A continuación se describen las características particulares y operación de cada uno de estos convertidores [7].

7.1. Convertidor elevador (*Boost*)

La figura 4 representa el esquema simplificado de un convertidor elevador. El circuito consiste en un interruptor (Q), un diodo (D), un inductor (L) y un capacitor de salida (C). Por cuestión de simplicidad se representa a la carga como elemento resistivo (R).

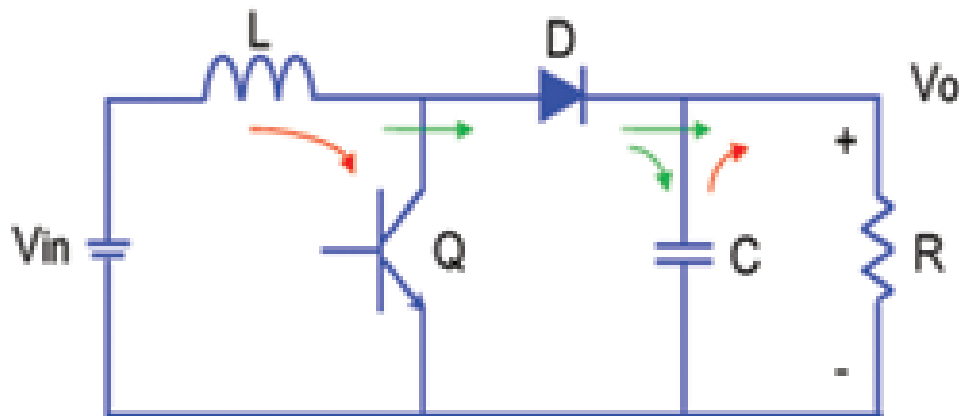


Figura 4. Esquema simplificado del convertidor elevador.

En operación normal el interruptor se conmuta entre los estados encendido y apagado para elevar el voltaje de entrada a un nivel de voltaje de salida deseado. En el estado encendido del interruptor la energía se almacena en el inductor, el diodo se polariza inversamente y la corriente de carga la proporciona el capacitor de salida. Durante el estado apagado del interruptor, la energía almacenada en el inductor se transfiere a la carga a través del diodo.

El convertidor elevador tiene dos modos distintos de operación, caracterizados por la forma de onda de la corriente del inductor. Estos modos conocidos como: modo de conducción continuo (MCC) y modo de conducción discontinuo (MCD). En CCM, la corriente del inductor es mayor que cero después de cada ciclo de conmutación y en MCD la corriente cae a cero después de cada ciclo de conmutación. Una expresión que relaciona la entrada y la salida de voltaje puede deducirse usando parámetros de circuitos fundamentales. Tomando en cuenta que la corriente en el inductor durante el encendido y el

apagado es igual, en estado estable se obtiene la razón de conversión de voltaje del convertidor elevador:

$$M = \frac{V_s}{V_e} = \frac{1}{1-D} \quad (5)$$

Donde D es el ciclo de trabajo.

La razón de conversión de voltaje muestra que el voltaje de salida siempre es mayor o igual al voltaje de entrada, puesto que el ciclo de trabajo es una cantidad limitada entre 0 y 1. En circuitos prácticos, el ciclo de trabajo es típicamente forzado a valores por debajo del 80%, lo cual coloca un límite superior en el sistema de la razón de conversión de voltaje.

El uso de esta topología para elevación de voltaje suministrado por una celda de combustible es recomendado cuando la relación entre el voltaje de salida y de entrada no es mayor a tres. Para el caso en que el voltaje de salida requerido sea mayor a tres el uso de este convertidor no es adecuado debido a la eficiencia reducida que presenta.

7.2. Convertidor *Push-pull*

La topología *Push-pull* utiliza un transformador con derivación central en el devanado primario (T), dos interruptores ($Q1$ y $Q2$), diodos rectificadores ($D1$ y $D2$), un inductor (L) y un capacitor de salida (C). La terminal positiva de la celda de combustible se conecta a la derivación central del transformador y cada uno de los interruptores es conectado a ambas terminales del devanado tal como se muestra en la figura 5. El voltaje en el secundario es rectificado por los diodos y después pasa por el filtro LC. Los dos lados del primario del transformador se devanan en el mismo sentido (o dirección), pero la corriente fluye en dirección opuesta. Esto resulta en el control en ambas polaridades del flujo generado dentro del material del núcleo (positivo y negativo) y con esto se logra utilizar el material del núcleo en una manera más eficiente, lo cual puede reducir el tamaño del núcleo requerido. La razón de conversión de voltaje del convertidor *Push-pull* está dada por:

$$M = \frac{V_s}{V_e} = 2DN \quad (6)$$

Donde N es la relación de vueltas entre el primario y el secundario, y D es el ciclo de trabajo.

El convertidor *Push-pull* es ampliamente utilizado en las aplicaciones con celdas de combustible debido a que presenta las siguientes características:

- Altamente eficiente debido a que solamente tiene dos interruptores.
- Los interruptores son fáciles de manejar debido a que ambos están referenciados a tierra (sin embargo, deben de soportar el doble del voltaje de entrada).
- La habilidad de operar con un ciclo de trabajo cercano a la unidad permite que la relación de transformación sea minimizada, reduciendo la corriente en los interruptores e incrementando la eficiencia.
- Es una buena opción para aplicaciones de media potencia (1-3 kW).

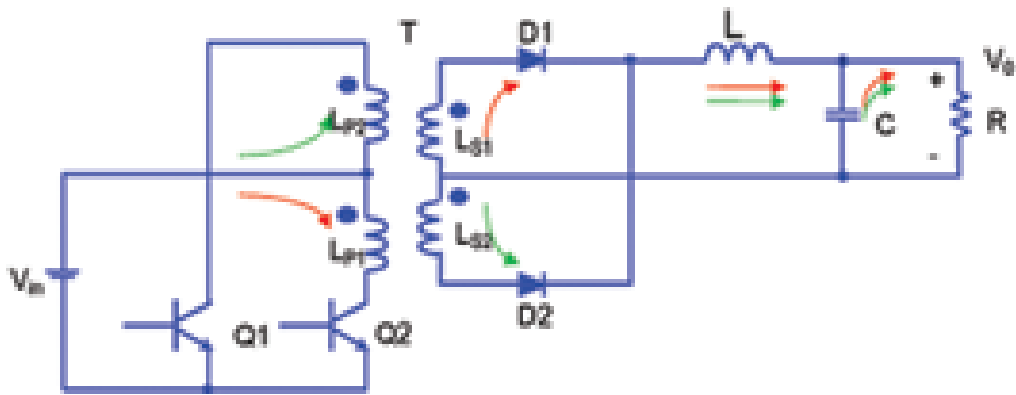


Figura 5. Esquema simplificado del convertidor Push-pull.

En general, este convertidor se considera apropiado para aplicaciones con celdas de combustible pero representa cierta complejidad en el diseño.

7.3. Convertidor puente completo (Full-bridge)

La figura 6 muestra el esquema simplificado del convertidor puente completo, el cual incluye cuatro interruptores ($Q1$, $Q2$, $Q3$, $Q4$), un transformador de alta frecuencia (T), diodos ($D1$ y $D2$), un inductor (L) y un capacitor de salida (C). En este convertidor, el par de interruptores $Q1$ - $Q4$ y $Q2$ - $Q3$ son encendidos y apagados alternadamente para generar un voltaje positivo y negativo en el primario del transformador. El tiempo máximo de encendido de cada par es diseñado para no exceder el 80% de la mitad del periodo de conmutación ($T/2$). Esto asegura un “tiempo muerto” de $0.2 T/2$ entre el apagado de un par de interruptores y el encendido del otro. Durante el “tiempo muerto”, los cuatro interruptores están apagados y los dos diodos de salida ($D1$, $D2$) conducen la corriente al inductor L .

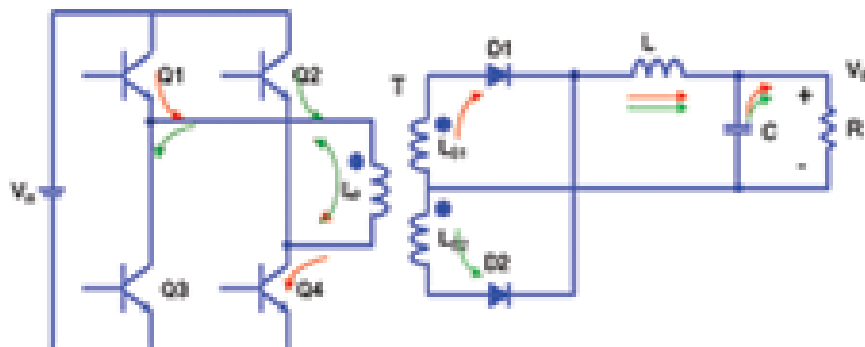


Figura 6. Esquema simplificado del convertidor puente completo.

La razón de conversión de voltaje del convertidor puente completo es igual a la del convertidor Push-pull dada por la ecuación (6).

Donde N es la relación de vueltas entre el primario y el secundario, y D es el ciclo de trabajo.

Esta topología es particularmente aplicable para voltajes de entrada que tienen cambios amplios (1:2), tal como en los sistemas con celdas de combustible. Además, presenta otras características que son acordes con las especificaciones, tales como:

- La utilización del transformador es buena, por ende el tamaño del mismo es pequeño.
- Se recomienda para un amplio rango de variación del voltaje de entrada como aplicaciones con celdas de combustible.
- Se recomienda para aplicaciones de alta potencia (1-20 kW), logrando alta eficiencia.

Este convertidor también sufre algunas deficiencias como sobre voltajes transitorios durante el encendido y apagado (debidas a la inductancia de dispersión del transformador y la recuperación de los diodos rectificadores de salida) lo cual debe ser tomado en cuenta al diseñar el convertidor.

7.4. Etapa de control en convertidores CD-CD

La técnica de control que más se emplea es el denominado modo voltaje, en buena medida por su sencillez y resultados aceptables. El control en modo voltaje se caracteriza por un lazo de control único que censa el voltaje de salida y lo compara con un voltaje de referencia. La salida de esta etapa es un error proporcional (amplificador de error) y posteriormente se aplica a un comparador PWM que compara el voltaje de error con una onda triangular de cierta frecuencia (frecuencia de conmutación). La salida del comparador PWM es una forma de onda cuadrada que se aplica a la etapa de potencia para controlar el elemento de conmutación (MOSFET comúnmente).

7.5. Selección de la frecuencia de conmutación

El criterio principal para seleccionar la frecuencia de conmutación es la eficiencia, ya que las pérdidas durante la conmutación en los semiconductores se incrementan a frecuencias altas, y, además, las pérdidas en el núcleo de los inductores y transformadores están asociadas con la frecuencia de conmutación. Por otro lado, a frecuencias más bajas, la capacitancia de salida requerida y el inductor incrementan su tamaño. Por lo tanto se debe hacer una evaluación rigurosa para seleccionar la frecuencia de conmutación óptima.

8. Convertidores CD-CA (inversores) en aplicaciones con celdas de combustible

Son una parte esencial en los acondicionadores de energía para celdas de combustible, generan salida de CA monofásica o trifásica con las características requeridas. Existen cuatro diferentes tipos de inversores para alimentar la mayoría de las cargas:

- Salida de CA monofásica para cargas domesticas (120 V, 60 Hz),
- Salida de CA monofásica de doble salida para alimentación en el hogar (120 V/240 V, 60 Hz para cargas domesticas-industriales),
- Voltaje fijo trifásico, frecuencia fija salida de CA para interfaces con la red y sistemas de respaldo de energía (208 V, 230 V, 480 V, 60 Hz),
- Voltaje trifásico variable, salida de frecuencia variable recomendable para motores de velocidad ajustable.

En general se utiliza la estructura denominada en puente completo, implementándose con dos o tres ramas, dependiendo de los requerimientos en la cantidad de fases que se deseen.

8.1. Inversor monofásico puente completo

Este convertidor consiste en cuatro interruptores (Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4) y podría además ser necesario incluir un filtro pasa-bajas para obtener una forma de onda de tensión de salida de alta calidad (sin armónicos). Los interruptores diagonales (Q_1 - Q_4 y Q_2 - Q_3) encienden y apagan alternativamente generando un voltaje positivo y negativo. El esquema de control más empleado para generar las señales de control de los interruptores es el de modulación de ancho de pulso sinusoidal (SPWM por sus siglas en inglés), en el cual una señal de referencia sinusoidal a la frecuencia deseada se compara con una señal triangular de alta frecuencia. La frecuencia de la forma de onda triangular (portadora) establece la frecuencia de conmutación del inversor y se mantiene constante así como la amplitud (figura 7). El voltaje de salida es una forma de onda conmutada cuyo ancho es modulado sinusoidalmente y por lo tanto contiene componentes armónicos incluyendo la fundamental.

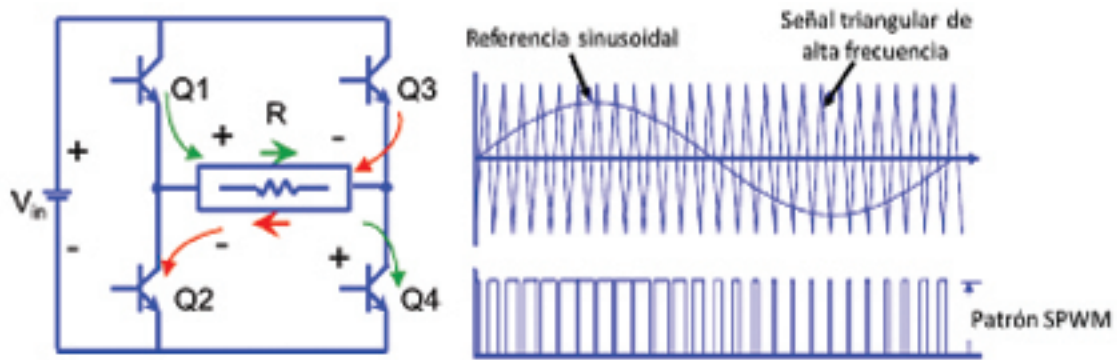
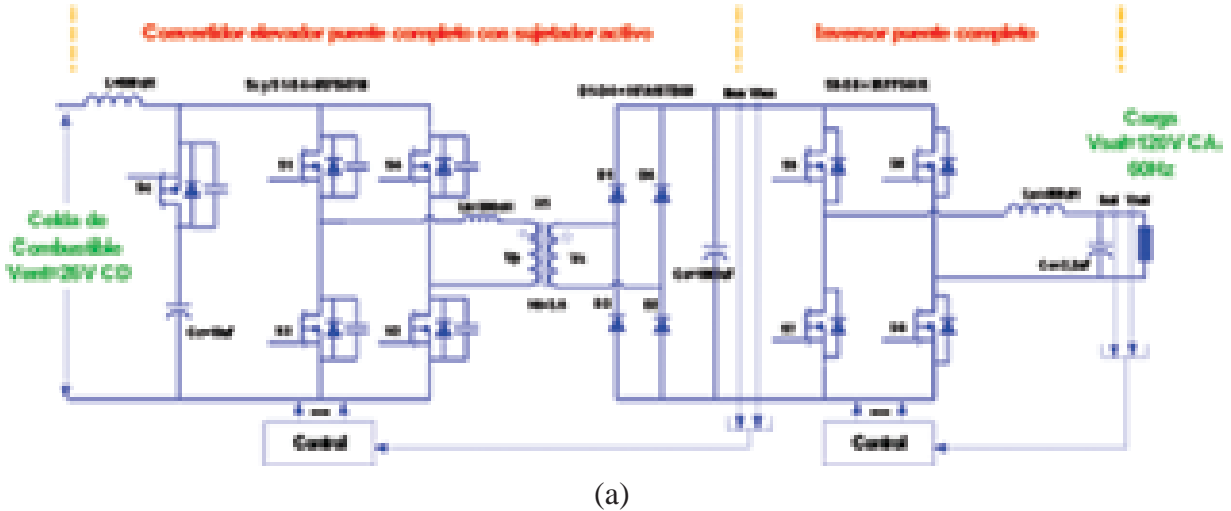


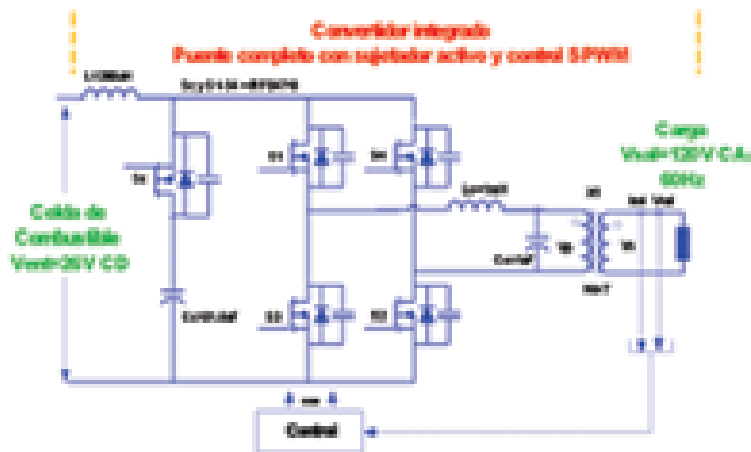
Figura 7. Esquema simplificado de inversor monofásico en puente completo y generación de señales de control (SPWM).

9. Acondicionador de energía, ejemplos prácticos

En esta sección se muestran dos alternativas de implementación de acondicionadores de energía para sistemas basados en celdas de combustibles. Una alternativa es la solución clásica que está basada en un convertidor elevador en su configuración puente completo con aislamiento y red de sujeción activa (ACFBC, Active-Clamp Full-Bridge Boost Converter) seguido de un inversor puente completo. La segunda alternativa es una nueva topología basada también en el ACFBC, pero integrando funciones en la misma estructura. La alternativa integrada busca reducir tamaño, costo y principalmente, incrementar la eficiencia de conversión. La figura 8 muestra los esquemáticos de ambas alternativas y en la tabla 1 las especificaciones generales del sistema.



(a)



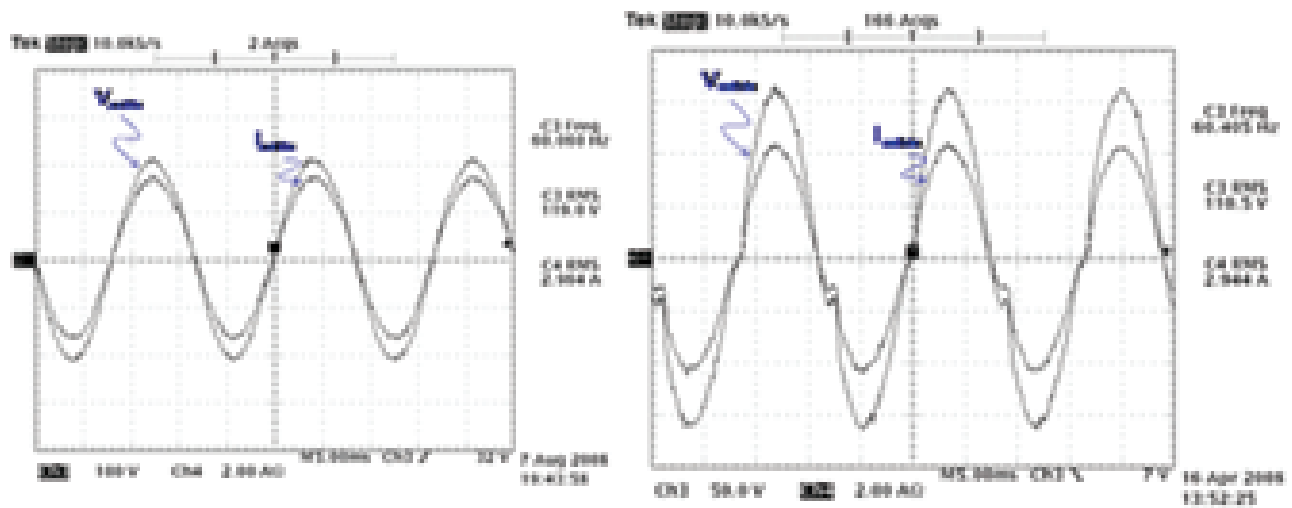
(b)

Figura 8. Esquemático del acondicionador de energía, (a) tradicional, (b) integrado.

Parámetro	Integrado	Dos etapas de conversión	
		CD-CD	CD-CA
Voltaje de salida	120 VRMS, Monofásico, 60 Hz		
Potencia máxima	350 Watts		
Voltaje de entrada	22-50 VCD, 16 A	22-50 VCD, 16 A	200 VCD, 1,8 A
Frecuencia de conmutación	100 kHz	100 kHz	20 kHz

Tabla 1. Especificaciones eléctricas para el acondicionador de energía.

En la figura 9, se muestran resultados experimentales de los prototipos implementados.



(a)

(b)

Figura 9. Formas de onda de tensión y corriente de salida de, (a) implementación en dos etapas, (b) implementación integrada.

Como se observa, la calidad de la forma de onda del esquema de dos etapas es mayor que en el esquema integrado. Al respecto, existen normas aplicables en donde ambas alternativas cumplen con las especificaciones. Por otro lado, hay que resaltar que la alternativa integrada mejora substancialmente en eficiencia así como costos de implantación. La eficiencia máxima obtenida en el caso del acondicionador integrado fue de 81%, mientras que el caso del convertidor de dos etapas es de 71%. Cabe señalar que la eficiencia está fuertemente relacionada con el nivel del voltaje de la celda. Cuando el voltaje es menor, es difícil obtener eficiencias altas debido a los niveles de corriente. De aquí la importancia por conseguir que la pila de celdas sea tan alta como sea posible.

Bibliografía

- [1] Larminie, J. y A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, John Wiley & Sons, 2001.
- [2] U.S. Department of energy (Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory), *Fuel cell Handbook*, 6th ed., Morgantown, West Virginia, 2000.
- [3] “Proyecto hidrógeno solar Schatz”, disponible en: www.schatzlab.org
- [4] Enjeti, P., “Power electronics for distributed energy systems: fuel cells and micro turbines”, en *IEEE International Power Electronics Congress 2002*, Tutorial Course.
- [5] Cheng K.W.E., *et al.*, “Exploring the power conditioning system for fuel cell”, en *Power Electronics Specialists Conference 2001*, pp.2197-2202.
- [6] Choi, W., *et al.*, “Fuel cell powered UPS systems: design considerations”, en *Power Electronics Specialists Conference 2003*, pp.385-390.
- [7] Rashid, Muhammad H., *Electrónica de potencia: circuitos, dispositivos y aplicaciones*, 2^a. ed., Prentice Hall, 1995.
- [8] Vázquez, A., *et al.*, “Integrated power conditioner topology for fuel cell based power supply system’s”, en *IEEE Power Electronics Specialists Conference 2008*, pp.223-229.
- [9] ———, “Acondicionador de potencia para sistemas de alimentación basados en celdas de combustible”. Tesis doctoral en desarrollo, CENIDET, 2008.

CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL

Pedro Roquero Tejeda, Daniel Cíntora Juárez
Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química

Celdas de combustible de metanol

Pedro Roquero Tejeda, Daniel Cíntora Juárez

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química

1. Introducción

El metanol ha sido propuesto como combustible para celdas galvánicas desde hace mucho tiempo, debido, principalmente, a que puede ser fácilmente almacenado, transportado y manipulado, además de que diferentes tecnologías para obtenerlo, a partir de biomasa, son actualmente accesibles y bien conocidas. En motores de combustión interna o en máquinas térmicas, es posible utilizar alcoholes (metanol, etanol) como combustibles. Sin embargo, para estos tipos de dispositivo se requiere que el alcohol esté libre de agua, y, por lo tanto, es necesario aplicar métodos de separación que permitan romper el azeótropo alcohol-agua. También se han diseñado procesos que permiten reformar estos combustibles, produciendo hidrógeno molecular para hacer funcionar celdas de combustible de electrolito polimérico. Acoplar un reformador a una celda de combustible resulta poco práctico para algunas de las posibles aplicaciones que requieren potencia eléctrica, y el hidrógeno obtenido contendrá considerables cantidades de monóxido de carbón, pues la reacción de reformación está limitada por el equilibrio. El postratamiento para eliminar el monóxido ocasiona que el proceso completo sea voluminoso, costoso y posiblemente poco eficiente.

La llamada celda de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés) es un reactor electroquímico prometedor, que ha alcanzado poco desarrollo a pesar de la investigación que se realiza en este campo desde mediados de la década de los sesenta del siglo xx, y de manera más intensiva desde los años noventa del mismo siglo. La DMFC es un tipo de celda de electrolito polimérico en que el electrolito es una membrana conductora de protones. En este sentido, se ha realizado un considerable esfuerzo en la elaboración de catalizadores y electrodos que puedan oxidar, de manera eficiente, el metanol que es alimentado, ya sea en fase líquida o como vapor, en el compartimiento anódico. No se utilizan etapas previas de reformación, y la deshidratación previa del metanol no sólo no es necesaria, sino que en la formulación del combustible se requiere la presencia de agua.

Las dificultades tecnológicas para desarrollar celdas de combustible de metanol directo han estado principalmente relacionadas con tres aspectos: la oxidación catalítica del combustible, que es altamente irreversible y requiere de sobretensiones anódicas importantes; el paso de metanol a través del electrolito polimérico, que ocasiona una disminución en el desempeño del cátodo; y la casi nula investigación realizada sobre la elaboración de ensambles membrana-electrodo adecuados para un combustible en fase líquida.

En este texto, se revisarán los principales aspectos asociados con el funcionamiento de celdas de combustible de metanol directo, incluyendo la termodinámica de posibles esquemas reaccionantes, los mecanismos de oxidación catalítica de metanol y la ingeniería y aplicaciones posibles de esta tecnología.

2. Notas históricas

A finales del siglo xix y a lo largo del siglo xx se realizaron diferentes intentos para obtener corriente eléctrica a partir de carbón en celdas electroquímicas, empleando sales fundidas o disoluciones acuosas, ácidas o alcalinas, como electrolitos [1-3]. Mediante estos trabajos se demostró la factibilidad de llevar a cabo tales conversiones, aunque distintos inconvenientes impidieron realizar estos estudios y aplicarlos a tecnologías importantes. Principalmente, el carbón no era oxidado directamente en la superficie del

ánodo, sino que reaccionaba con el electrolito, generando hidrógeno con una baja rapidez de reacción y baja eficiencia.

Fue durante los años sesenta que se retomó la idea de celdas de combustible “directas”, al proponer el uso de metanol, en lugar de carbón, como combustible. En las empresas Shell, ESSO y Allis-Chalmers, se llevaron a cabo estudios sobre la oxidación catalítica de metanol en electrolitos en fase líquida, en medios ácidos y alcalinos, y la construcción de celdas de combustible que presentaron desempeños razonables [4]. En los noventa, comenzó a ser estudiada la reacción de oxidación anódica de metanol en celdas equipadas con electrolitos sólidos [5]. A partir de entonces, numerosos grupos de investigación han dedicado tiempo a profundizar de manera importante en el estudio de la química, electroquímica y catálisis heterogénea necesaria para llevar estos principios a una escala de aplicación tecnológica comercial.

En el año 2000, investigadores del Laboratorio Nacional Los Álamos, en Estados Unidos, anunciaron haber desarrollado una batería de celdas de combustible (*stack*) de metanol directo que permitía movilizar vehículos militares [6]. La información proporcionada sobre este caso es poca. En la última década, diferentes compañías electrónicas han desarrollado celdas de combustible de metanol que permiten suministrar potencia eléctrica a equipos pequeños y portátiles, tales como computadoras, agendas electrónicas o teléfonos celulares [7-9].

Los avances han sido importantes, sin embargo, las mayores dificultades relacionadas con la catálisis y la ingeniería de reactores para celdas de metanol aún no han sido sobrepasadas.

3. Consideraciones termodinámicas

El metanol es una molécula portadora de hidrógeno en la cual el átomo de carbón, al pasar de un estado de oxidación -2 hasta el estado $+4$, libera 6 electrones terminando, así, convertido en dióxido de carbono (CO_2).

La reacción de oxidación completa de metanol (1) es altamente irreversible, a diferencia de la oxidación de hidrógeno. Lo que implica que en este caso se requiera de altas sobretensiones anódicas para mantener una celda operando con densidades de corriente razonables.



Como se puede ver, la oxidación completa de metanol requiere la liberación de 6 protones y 6 electrones. Además, la molécula de metanol contiene un átomo de oxígeno y es necesario que reciba un segundo átomo de este elemento para completar su transformación a CO_2 , esto implica una reacción concertada entre dos diferentes especies adsorbidas. Este razonamiento lleva a la conclusión de que la oxidación total ocurre en distintas etapas, liberando uno o dos electrones entre cada una, con sucesivos re-arreglos de la estructura de la doble capa eléctrica. Como producto de estas etapas, se forman intermediarios de reacción adsorbidos en la superficie del catalizador, posiblemente unos mucho más estables que otros. En la tabla 1, se presenta información termodinámica sobre algunas de las posibles reacciones involucradas en un esquema reaccionante global [10].

Reacción	ΔG^0 (kJ/mol)	E^0 (V vs. ENH)
$CH_3OH \rightarrow HCHO + 2H^+ + 2e^-$	-44.8	0.232
$CH_3OH \rightarrow CO + 4H^+ + 4e^-$	-37.2	0.096
$CH_3OH + H_2O \rightarrow HCOOH + 4H^+ + 4e^-$	-55.6	0.144
$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	-17.3	0.03
$HCHO \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^-$	7.6	-0.039
$HCHO + H_2O \rightarrow HCOOH + 2H^+ + 2e^-$	-10.8	0.056
$HCHO + H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$	27.5	-0.071
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	19.9	-0.103
$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$	38.3	-0.198

Tabla 1. Parámetros termodinámicos de la oxidación de metanol en especies estables, calculados a partir de potenciales químicos.

La mayor parte de los catalizadores que presentan buena actividad en la reacción de oxidación anódica de metanol está formulada con platino como principal fase activa. Numerosas especies orgánicas son adsorbidas de manera espontánea en metales del grupo del platino. En las distintas etapas de oxidación de metanol se forman intermediarios que pueden constituir venenos del catalizador, que quedan adsorbidos en los sitios activos de la superficie catalítica. Estos disminuyen el área superficial efectiva del electrodo y hacen que se requiera de sobretensiones aún mayores para completar la oxidación.

En la tabla 1, se puede ver que, desde un punto de vista puramente termodinámico, la oxidación total de metanol a CO_2 tiene un bajo potencial estándar de equilibrio (0.03 V vs. ENH). Teóricamente debería ser posible oxidar este combustible manteniendo tensión de celda y corriente eléctrica similares a las de una celda de combustible alimentada por hidrógeno. Lo que sucede en sistemas reales es muy diferente: la oxidación de metanol de manera cuantitativa tiene lugar en potenciales alrededor de 0.6 V vs. ENH. Esto implica que exista un margen importante para la investigación y desarrollo de catalizadores en que la reacción se lleva a cabo con una sobretensión anódica mucho menor que en la actualidad. Aunque es imposible que esto ocurra en potenciales cercanos del valor reversible de la reacción, sí es posible ganar algunos cientos de milivolts que permitan impulsar fuertemente este tipo de tecnología.

4. Catálisis electroquímica en la oxidación de metanol

Aunque se han hecho algunos intentos para sintetizar catalizadores de oxidación para celdas de combustible, en que no se emplee platino como principal fase activa, la realidad es que este elemento es hasta ahora insustituible, debido a su alta estabilidad, nula corrosión, alta actividad electroquímica, a pesar de su elevado precio.

La secuencia de etapas de reacción es difícil de precisar y es posible que, en distintos materiales, ocurra con diferentes mecanismos reaccionantes. Sería importante poder definir si se trata de reacciones paralelas, que representarían una disminución de eficiencia en el uso del combustible (se generarían productos intermedios que saldrían de la celda sin ser totalmente oxidados) o si se trata de etapas de reacción en serie, que estarían insertas en una sola secuencia global de reacción. En la figura 1, se presenta un esquema con distintas posibilidades de vías reaccionantes sobre sitios activos de platino.

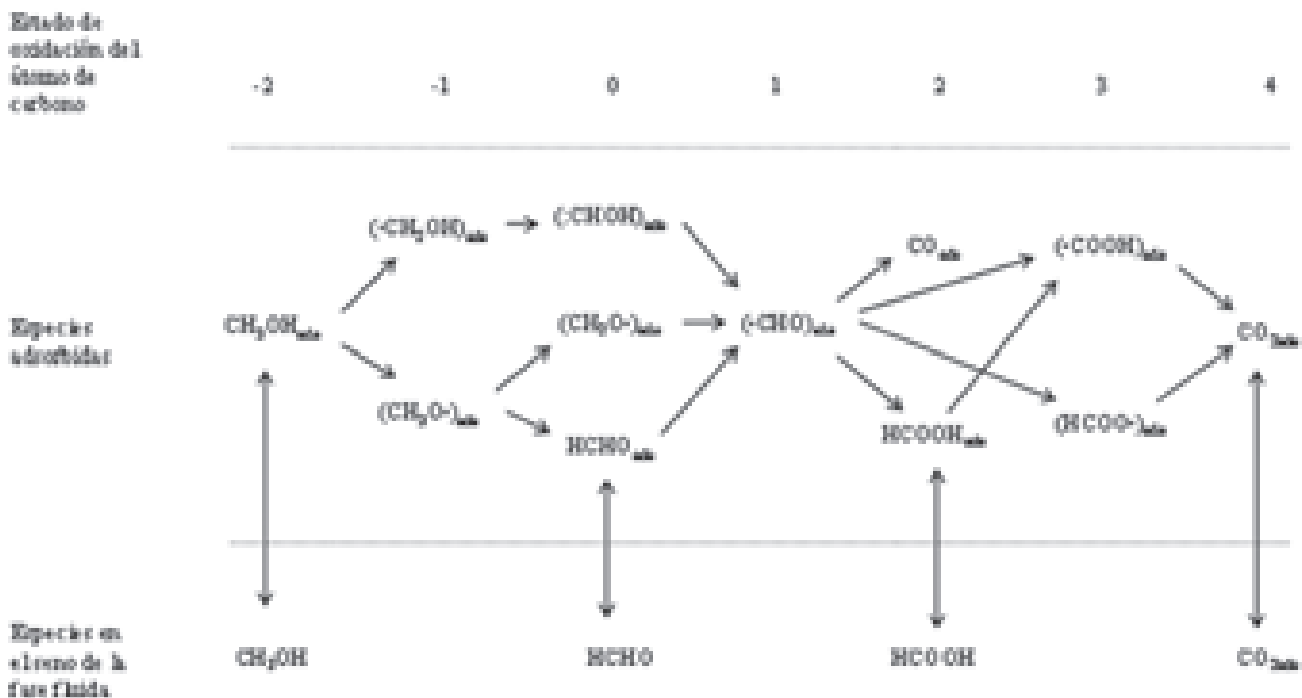


Figura 1. Posibles vías de reacción e intermediarios adsorbidos y en el seno del electrolito[11].

Los estudios de la adsorción y descomposición de metanol, en condiciones de alto vacío, indican que el metanol se adsorbe sin reaccionar sobre platino a 100 K. La forma en que el alcohol interactúa con la superficie de platino ha sido investigada mediante métodos espectroscópicos y se ha encontrado que la interacción tiene lugar mediante el fragmento $-\text{OH}$, y, además, que es posible la interacción de moléculas de metanol a través de puentes de hidrógeno. La descomposición de metanol sobre platino ocurre entre 200 a 300 K, siendo el monóxido de carbono junto con el hidrógeno los principales productos identificables sobre la superficie de platino (figura 2).

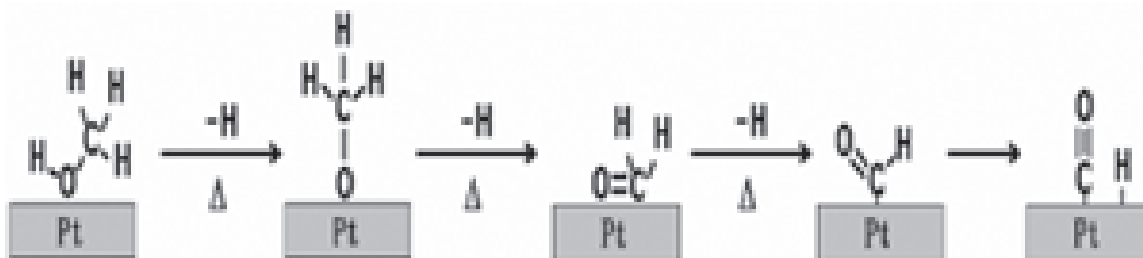


Figura 2. Posibles intermediarios formados a partir de la deshidrogenación de metanol adsorbido sobre la superficie de platino mediante el fragmento $-\text{OH}$ en condiciones de alto vacío [12].

El fenómeno de adsorción, y en consecuencia el mecanismo de oxidación de metanol sobre una superficie polarizada (ambiente electroquímico), es diferente a la situación observada en condiciones de alto vacío. Con base en determinaciones del efecto de la sustitución isotópica (empleando CH_3OD y CD_3OH) sobre la constante de rapidez de reacción, mediciones de la pendiente de las curvas de Tafel [13] y cálculos teóricos [14,15], se ha planteado la posibilidad de que el metanol se adsorba sobre platino mediante interacción del fragmento $-\text{CH}_3$, y, por lo tanto, que la oxidación de metanol inicie con la ruptura de una unión C-H (figura 3).

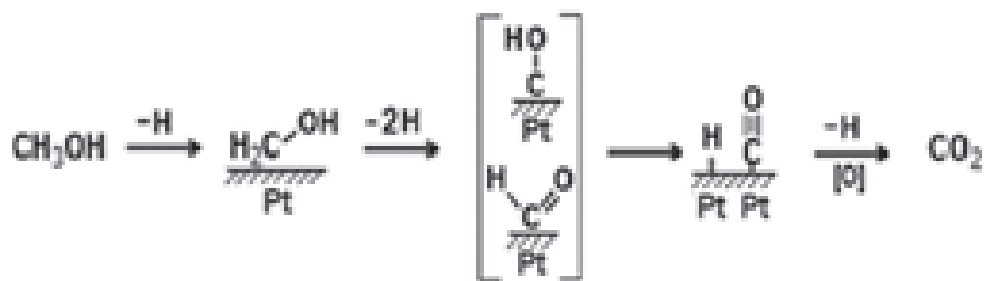


Figura 3. Posibles intermediarios formados a partir de la ruptura inicial de la unión C-H de una molécula de metanol que interactúa con la superficie de platino mediante el fragmento $-CH_3$ en un ambiente electroquímico [12].

La conexión de una celda electroquímica con un espectrómetro de masas o con un interferómetro de rayos infrarrojos de reflectancia difusa ofrece la posibilidad de detectar e identificar las especies (adsorbidas, volátiles o presentes en solución) generadas durante la polarización de un electrodo de trabajo por modulación del potencial en tiempo real [16-18]. De esa manera, ha sido posible identificar al formaldehído, al ácido fórmico, al metil-formato, al monóxido de carbono y al dióxido de carbono como productos de la oxidación de metanol sobre una interfaz polarizada.

Los catalizadores en celdas de metanol están formulados generalmente con dos o más metales. La combinación más usual es platino con rutenio. Los trabajos de Watanabe y Motoo permitieron demostrar que la adición de rutenio mejoraba el desempeño del platino en la electro-oxidación de metanol y monóxido de carbono, y esta mejora se manifiesta precisamente como una disminución del potencial de oxidación [19]. La propuesta del ahora llamado “mecanismo bifuncional” plantea que el rutenio permite disociar agua en bajos potenciales de electrodo, generando iones hidroxilo que permiten completar, en una reacción concertada, la oxidación de especies orgánicas adsorbidas, generando CO_2 que tiene poca afinidad por el platino y sale fácilmente de la celda [20].

La presencia de otros metales puede modificar las posibilidades de existencia de especies adsorbidas, mediante el ajuste y modificación de las propiedades de superficie de los sólidos. En este sentido, se han ensayado materiales platino-tungsteno y platino-molibdeno en los cuales aparentemente los mecanismos de reacción pueden ser diferentes de los reportados para materiales formulados con rutenio. En particular, se ha propuesto que distintos óxidos de molibdeno pueden bloquear las fases cristalinas del platino en que se adsorbe fuertemente el monóxido de carbono [21], y se ha planteado la posibilidad de que óxidos de molibdeno y tungsteno puedan limpiar las superficies de platino adyacentes [22]. De cualquier manera, no existe evidencia contundente sobre la manera precisa en que estos metales mejoran el desempeño de los catalizadores; aunque sí se ha visto, de manera reproducible, que la presencia de pequeñas cantidades de éstos da como resultado una disminución de cerca de 60 mV en la sobretensión anódica [23].

Aparentemente la etapa más lenta en cualquiera de los mecanismos propuestos es el paso de CO a CO_2 . En algunos materiales, se ha visto que formulaciones bimetálicas inciden en esta etapa, conduciendo a buenos desempeños de los catalizadores. En otros casos, se ha visto que distintas formulaciones dan por resultado altas actividades catalíticas sin que sea posible aún determinar la razón exacta de esto.

5. La función de la ingeniería

Los catalizadores que se probaron, en un inicio, en celdas de combustible de metanol directo, son similares a los que se empleaban desde hace tiempo en celdas de combustible alimentadas por hidrógeno. Durante mucho tiempo no fueron tomadas en cuenta las grandes diferencias entre estos dos tipos de reactores. La principal consiste en que la mayor parte de las DMFC operan con combustibles en fase líquida. El carbón que se emplea generalmente como soporte catalítico de los materiales en ánodos es altamente

hidrofóbico. Esto no implica desventajas mayores cuando el combustible es un gas, pero, al emplear un líquido en este tipo de superficies, el resultado de no lograr un mojado total de la superficie por la fase fluida puede ser una alta capacitancia de la interface, una distribución no homogénea del combustible y una percolación poco eficiente.

La posible solución a estos problemas no se encuentra en mejorar la actividad catalítica de los materiales, sino en la fabricación de ensambles membrana electrodo adecuado para esta aplicación en particular, lo cual es esencialmente un trabajo de ingeniería. El diseño de superficies que puedan ser mojadas por el combustible debe ser resuelto en la etapa de construcción de la celda electroquímica. Recientemente, se han realizado trabajos sobre electrodos modificados con polímeros; en los cuales, el carbón hidrofóbico es remplazado por polímeros inherentemente conductores de la electricidad que permiten un contacto adecuado entre combustible y electrodo [24]. Estos trabajos son aún incipientes, pero prometen ser precursores de una nueva generación de celdas de combustible de metanol.

Por otra parte, el metanol sin reaccionar que pasa a través de la membrana (fenómeno conocido como *crossover*) se oxida en el cátodo de la celda, estableciendo un potencial mixto en este electrodo. Las posibles soluciones para este problema parecen también estar en el campo de la ingeniería, mediante la elaboración de membranas asimétricas cuya densidad en el lado del ánodo sea mayor que en el cátodo. Se han hecho algunos intentos por introducir fibras en la elaboración de membranas para aumentar su resistencia mecánica y minimizar el paso de metanol. El Nafion, material más empleado en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones, es utilizable hasta temperaturas cercanas a 100°C pues sufre deshidratación y pierde conductividad iónica por encima de este valor. El futuro desarrollo de materiales para membranas de conducción de protones de temperaturas intermedias (100 a 200°C) podría permitir operar celdas de combustible de metanol con mucha mayor eficiencia, aumentando la rapidez de reacción del alcohol.

6. Conclusión

En las últimas dos décadas, se han logrado avances importantes en el desarrollo tecnológico de las celdas de combustible de metanol directo, reactores que permitirán la obtención de potencia eléctrica a partir de un combustible en fase líquida de bajo costo y de fácil manipulación. Las aplicaciones actuales, algunas en etapa de prototipo, van de la generación de potencia para vehículos al suministro de electricidad para equipos electrónicos pequeños. Los retos aún por enfrentar se encuentran principalmente en los campos de la catálisis heterogénea, la ciencia de materiales y la ingeniería química. Con la intensificación de procesos como motor de los futuros desarrollos tecnológicos, es de esperar que celdas de combustible de metanol eficiente, de pequeñas dimensiones y de bajo peso estén disponibles en el futuro para proporcionar fuerza motriz a equipos y aplicaciones estacionarias, principalmente, en pequeña escala.

Bibliografía

- [1] Jacques, W., "Electricity direct from coal", en *Harper's New Monthly Magazine*, 94, 1896, pp.144-150.
- [2] Baur, E., Ehrenberg H. "Über neue Brennstoffketten", en *Zeitschrift für Elektrochemie*, 18, 1912, pp.1002-1011.
- [3] —, "Über Brennstoff-ketten mit festleitern", en *Zeitschrift für Elektrochemie*, 43, 1937, pp.727-732.
- [4] Williams, K.R., *et al.*, "Some aspects of the design and operation of dissolved methanol fuel cells", en *Hydrocarbon Fuel Cell Technology* (editor Baker B.S.) Academic Press, 1965.
- [5] Surampudi, S., "Advances in direct oxidation methanol fuel cells", en *Journal of Power Sources*, 47, 1994, pp.377-385
- [6] Ren, X., *et al.*, "Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory", en *Journal of Power Sources*, 86, 2000, pp.111-116.
- [7] Hobson, L.J., *et al.*, "Targeting improved DMFC performance", en *Journal of Power Sources*, 104, 2002, pp.79-84.
- [8] Toshiba, Hitachi "DMFCs feature in prototype audio players, cell phones", en *Fuel Cells Bulletin*, 11, 2005, pp.8.
- [9] Toshiba unveils prototype DMFC for portable PCS, *Fuel Cells Bulletin*, 5, 2003, p.1.
- [10] Burstein, G.T., *et al.*, "Aspects of the anodic oxidation of methanol", en *Catalysis Today*, 38, 1997, pp.425-437.
- [11] Laborde, H., *et al.* "Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes. Part 1: platinum in polyaniline", en *Journal of Applied Electrochemistry*, 24, 1994, pp.219-226.
- [12] Lipkowski, J. y P.N.Ross, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, USA, 1998.
- [13] Franaszczuk, K., *et al.*, "A comparison of electrochemical and gas-phase decomposition of methanol on platinum surfaces", en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, núm. 21, 1992, pp.8509.
- [14] Greeley J. y M. Mavrikakis, "A first-principles study of methanol decomposition on Pt (111)", en *Journal of the American Chemical Society*, 124, 2001, pp.7193-7201.
- [15] —, "Competitive paths for methanol decomposition on Pt (111)", en *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, 2004, pp.3910-3919.
- [16] Fan, Q., *et al.*, "In situ fourier transform infrared-diffuse reflection spectroscopy of direct methanol fuel cell anodes and cathodes" en *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, núm.10, 1996, pp.3053-3057.
- [17] Housmans, T., *et al.*, "Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study", en *Journal of Physical Chemistry*, vol. 110, 2006, pp.10021-10031.
- [18] Planes, G.A., *et al.*, "High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study" en *Electrochemistry Communications*, vol. 9, 2007, pp.839-822.
- [19] Watanabe M. y S. Motoo, "Electrocatalysis by ad-atoms Part II: enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms", en *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 60, 1975, pp.267-273.
- [20] —, "Electrocatalysis by ad-atoms Part III: enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms", en *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 60, 1975, pp.275-283.
- [21] Jiang Z., *et al.*, "Dispersion and site-blocking effect of molybdenum oxide for CO chemisorption on the Pt (110) substrate" en *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical*, vol. 268, 2007, pp.213-220.
- [22] Tseung, A.C.C. y K.Y. Chen, "Anodic oxidation of methanol on Pt/WO₃ in acidic media" en *Catalysis Today*, vol. 38, 1997, pp.439-443.

- [23] Ordóñez, L.C., *et al.*, “Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation” en *Catalysis Today*, vols. 107-108, 2005, pp.46-52.
- [24] Vallejo Puerta, O, “Síntesis y caracterización de electrodos acero-polianilina-platino para la oxidación anódica de metanol”. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México. 2008.

PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS

Claudia Alicia Cortés Escobedo
Centro de Investigación e Innovación Tecnológica-IPN

Pilas de combustible de óxidos sólidos

Claudia Alicia Cortés Escobedo

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica-IPN

1. Introducción

Una de las tecnologías en desarrollo que utiliza hidrógeno como fuente combustible es la de las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell), pero este tipo de pilas, además de hidrógeno, también utiliza otros hidrocarburos como combustible. Esta característica es una de las principales ventajas en la transición de la utilización de gasolina a hidrógeno como combustible. Además, pueden utilizar metano, propano, butano, gas natural, gas de fermentación, gas de biomasa y otros compuestos orgánicos. Otras ventajas se derivan de su naturaleza cerámica, como su resistencia a la corrosión, tiempos de vida largos, eficiencia eléctrica alta con sistemas de cogeneración, debido a su alta temperatura de operación y generación de voltaje estable. Por otro lado, si se le comparara con otros sistemas convencionales de generación eléctrica que utilicen gas natural, tiene emisiones de gases contaminantes (NO_x , SO_x , CO , COV_s , CO_2) muy bajas.

La potencia generada por las SOFC varía de 100 W a 2 MW en función de las características de sus componentes y de su diseño. Los diseños de SOFC más utilizados son el plano y tubular, aunque se están desarrollando diseños ondulados y con geometrías que permitan separar los gases y, a su vez, minimicen la resistencia eléctrica.

La eficiencia de este tipo de pilas es de alrededor de 60%; sin embargo, debido a las altas temperaturas de operación, los gases que genera la pila durante su operación pueden alimentarse a turbinas generadoras eléctricas, incrementando la eficiencia hasta más de 85% (cogeneración). Este tipo de pilas de combustible tiene aplicaciones en suministro de energía para viviendas, en el sector transporte y turbinas, entre otras.

2. ¿Cómo funciona?

El funcionamiento de las pilas de combustible de óxido sólido se muestra en la figura 1. Este tipo de pilas de combustible opera siguiendo el mismo fundamento electroquímico de hacer reaccionar el hidrógeno con oxígeno para generar agua y corriente eléctrica.



El cátodo es el electrodo por el que pasa el oxígeno (comburente), normalmente se alimenta aire a un sólido poroso con propiedades de conductividad iónica-electrónica alta. Este material posee la propiedad de reducir al oxígeno a su estado iónico.



En el cátodo se lleva a cabo la conducción de oxígeno y de los electrones que cierran el circuito. La conducción de oxígeno en el cátodo puede llevarse iónicamente a cabo por dos rutas: a través del material o molecularmente por los poros.

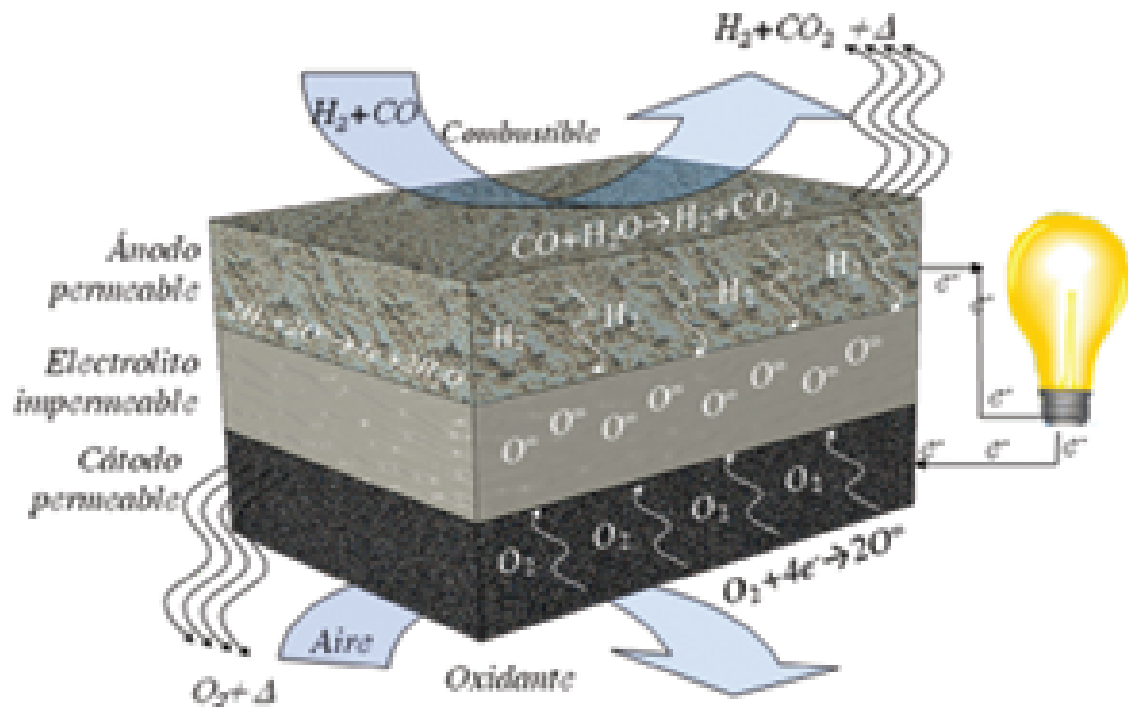


Figura 1. Esquema del funcionamiento de una pila de combustible de óxidos sólidos (sofc, Solid Oxide Fuel Cell).

Después de que el oxígeno pasa por el cátodo, llega al electrolito, que es un sólido denso e impermeable únicamente conductor iónico; en éste, el oxígeno que se transportó por los poros del cátodo se reduce y aquel que se transportó iónicamente por el material sigue la ruta hacia el ánodo. Una vez que el oxígeno fue reducido, llega a la intercara electrolito-ánodo, donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno con la producción de dos electrones por cada molécula de agua formada.



Los electrones generados por la reacción se conducen a través de un material interconector que cierra el circuito hacia el cátodo. Esta reacción es exotérmica, similar a la de combustión, por lo que el calor generado puede utilizarse en sistemas de cogeneración o en algún proceso secundario de alta temperatura.

Cuando se alimenta una fuente de combustible diferente del hidrógeno, en el ánodo, se lleva a cabo la reacción de reformado de hidrógeno; por lo tanto, no es necesario utilizar catalizadores caros como el platino o el paladio, aunque es preferible utilizar materiales con propiedades catalíticas.

Debido a las altas temperaturas de operación (600-1 000°C) los componentes de las SOFC deben tener ciertas características que a continuación se describen (figura 2).

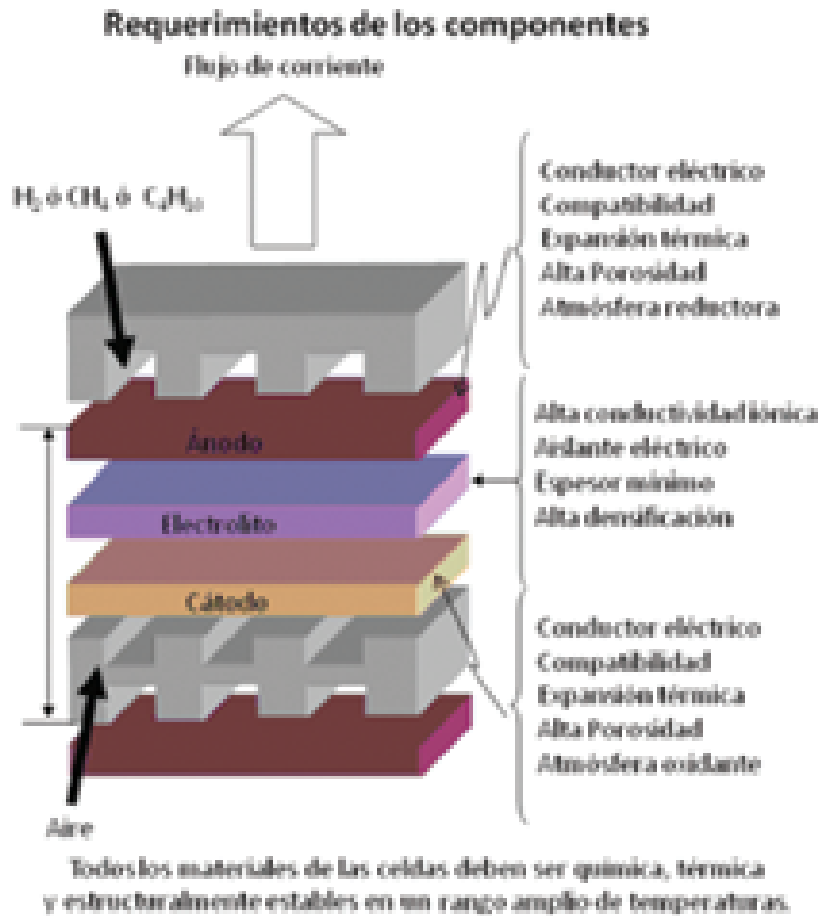


Figura 2. Requerimientos de los componentes de las celdas de combustible.

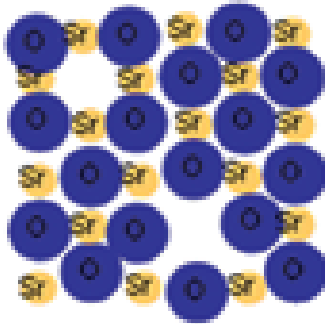
3. Cátodo

Para lograr un buen desempeño de las SOFC, el cátodo debe tener alta porosidad para conducir oxígeno por la vía molecular, pero, a su vez, un área superficial grande para maximizar la eficiencia de la reacción de reducción del oxígeno. Tanto el cátodo como todos los componentes de la pila deben ser termomecánicamente compatibles, esto es, que sus propiedades de expansión térmica sean similares, de manera que cuando se calienten no sufran fracturas o deformaciones heterogéneas.

La propiedad que caracteriza a los materiales utilizados en cátodos es su conductividad mezclada eléctrica-iónica. Esta propiedad la presentan algunos óxidos metálicos, y se deriva de defectos puntuales en la estructura cristalina. En la figura 3, se esquematizan los tipos de defectos puntuales que favorecen la conductividad iónica.

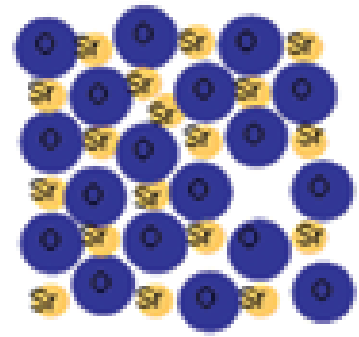
Defectos intrínsecos

Defecto Schottky:



(SrO)_{defecto}: unidad reticular en la superficie del cristal.

Defecto Frenkel:



Defectos extrínsecos

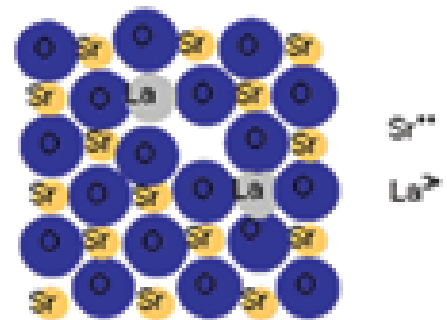


Figura 3. Ejemplos de defectos puntuales encontrados en sólidos iónicos cristalinos.

Los defectos puntuales pueden ser intrínsecos o extrínsecos. Los defectos intrínsecos se deben a reacomodos atómicos. Los de tipo Schottky son defectos intrínsecos que se encuentran cuando hay vacancias catiónicas y aniónicas en pares. Los de tipo Frenkel también son defectos intrínsecos que se encuentran cuando los cationes invaden espacios intersticiales de la red aniónica. Los defectos extrínsecos aparecen cuando se introducen átomos ajenos a la estructura base. Normalmente, este tipo de defectos tiene un efecto en la estequiometría de los compuestos.

Las vacancias en la red cristalina generan sitios cargados localmente, lo que promueve la difusión de oxígeno a través del material. Los materiales que presentan esta característica y que son utilizados ampliamente como cátodos en pilas de combustible son algunos óxidos tipo perovskita como manganitas de lantano.

Se ha obtenido un buen desempeño con celdas compuestas de una capa de manganita de lantano dopada con estroncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, con $0.1 < x < 0.2$), seguida por una capa de mezcla de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ con zirconia estabilizada con itria (YSZ, ZrO_2 con 3-10% de Y_2O_3). Este sistema incrementa la cantidad de puntos de triple intercara –oxígeno/electrolito/cátodo– (TPB Triple Phase Boundaries), ya que el cátodo ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) se mezcla con el electrolito (YSZ), dejando poros libres. En estos puntos de triple intercara se promueve la conducción iónica de oxígeno.

4. Electrolito

El electrolito, en las SOFC, actúa dejando pasar únicamente oxígeno iónico del cátodo hacia el ánodo, e impidiendo el contacto directo de los gases de oxígeno e hidrógeno. La característica principal de este componente es su baja conductividad eléctrica y alta conductividad iónica. Al igual que en los materiales de los cátodos, la zirconia estabilizada con ytria (YSZ) contiene defectos cristalinos en su estructura que generan sitios cargados que permiten la difusión de oxígeno iónico.

Otro material utilizado como electrolito es la ceria (CeO_2) mezclada con óxidos de tierras raras (RE_2O_3 ; donde RE : tierra rara). El fenómeno que promueve el óxido de tierra rara en pequeñas proporciones es la formación de defectos cristalinos, que dan lugar a la alta conductividad iónica. Además, también se han probado materiales como $LaGaO_3$ dopado con metales de transición y compuestos con estructura de brownmillerita, $A_2B_2O_5$, que es parecida a la estructura perovskita, pero con suficientes vacancias como para modificar su estequiometría. Los sitios A están ocupados por Ca , Mg , Ba o Sr y los sitios B por cualquier otro metal de transición.

5. Ánodo

Este componente tiene la función de proporcionar los sitios para que se efectúe la reacción entre el oxígeno iónico y el hidrógeno o cualquier combustible que se alimente. Pero, además, debe tener alta conductividad eléctrica para poder cerrar el circuito de funcionamiento de la celda. Cuando se utiliza hidrógeno como combustible, no es necesario que este componente tenga las mejores características como catalizador de la oxidación de hidrógeno.

Los materiales utilizados como ánodos generalmente son *cermets* (mezcla de cerámicos con metales) como óxido de níquel con YSZ o perovskitas con tierras raras como titanatos y ceratos. Estos materiales poseen propiedades termomecánicas compatibles con el electrolito, son buenos conductores electrónicos a las temperaturas de trabajo, además de que deben ser porosos y tener suficiente área superficial para incrementar los puntos de triple fase y adsorber moléculas de hidrógeno con facilidad interconectores.

Los interconectores son los componentes que realizan la función de cerrar el circuito y transportar los gases por los dos lados de la celda. Para cumplir con estas funciones, estos componentes deben tener: alta conductividad electrónica, pero baja conductividad iónica, para permitir únicamente el paso de corriente eléctrica; estabilidad química en ambientes oxidantes y reductores a las temperaturas de trabajo; buena resistencia mecánica, ya que es el soporte de la celda y deben ser compatibles con los otros componentes de las celdas. Es por estas razones que los materiales más utilizados como interconectores son las cromitas con tierras raras y cobalto o magnesio [$RE (Cr, Mg, Co) O_3$] con estructura de perovskita.

Otro componente importante es la soldadura, que es uno de los componentes que continúa siendo foco de interés para las investigaciones en SOFC. Además de proporcionar puntos de contacto eficientes, la soldadura debe tener alta estabilidad química en altas temperaturas.

En la figura 4, se muestra un ejemplo de procesamiento de materiales para la construcción de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Este método resulta conveniente para disminuir el efecto de la variación de las propiedades termomecánicas de los componentes. Esto se logra introduciendo capas funcionales de cátodo/electrolito y ánodo/electrolito que, además de incrementar los puntos de triple contacto (TPB), fijan los electrodos que tienen espesores muy pequeños ($5 \mu m$). Además, el uso de materiales nanométricos incrementa la posibilidad de adaptar las propiedades requeridas para cada uno de los componentes.

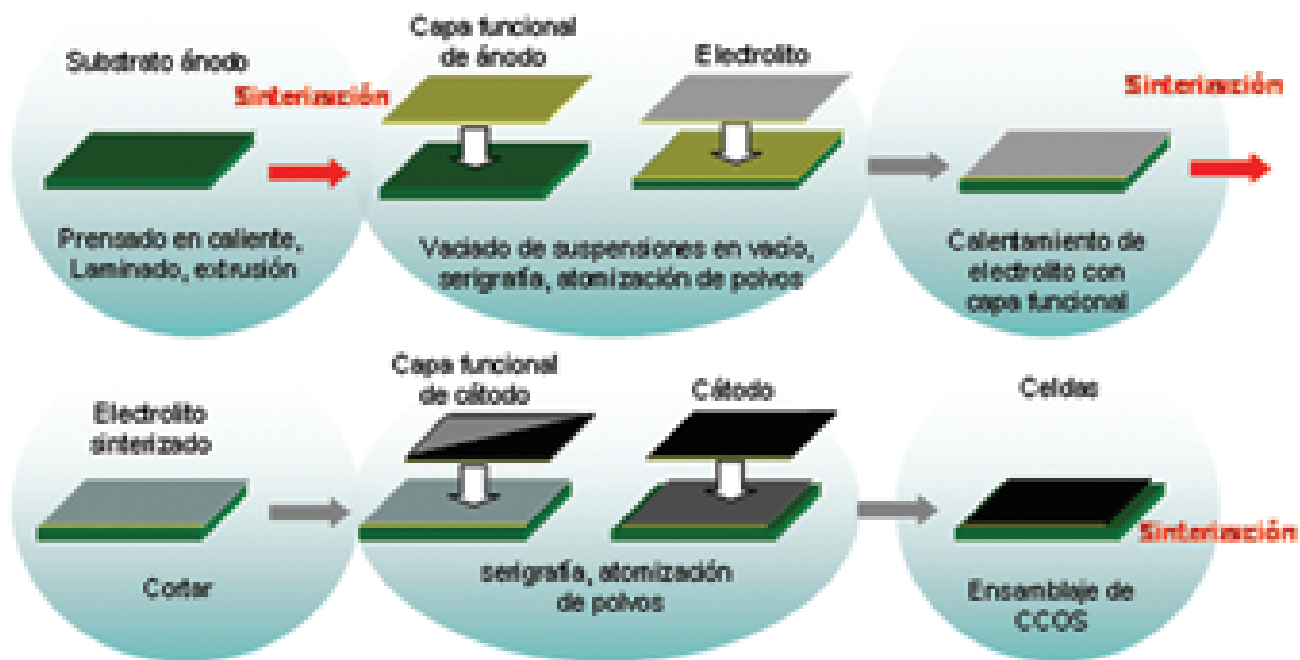


Figura 4 Procesamiento típico de materiales para ccos (sofc).

6. Retos de desarrollo tecnológico

El desarrollo de la tecnología de celdas de combustible se ha encontrado con algunos obstáculos que resultan retos para los investigadores de esta área. Uno de los problemas más importantes que se han encontrado es que a temperaturas altas ($900-1300^{\circ}\text{C}$) se produce la formación de un compuesto entre el cátodo y el electrolito con propiedades aislantes de la conductividad eléctrica e iónica. Como se mencionó antes, la eficiencia de la celda está dada principalmente por la interacción entre el cátodo y el electrolito. En esta intercara, se realiza el transporte de oxígeno iónico a través del material del cátodo y luego del electrolito a través de los TPB (contactos de tres fases) y la conducción molecular de oxígeno, a través de los poros. Sin embargo, en estos puntos de contacto, se genera un compuesto que reduce considerablemente la eficiencia de las celdas, en general (figura 5).

Este problema se ha encontrado cuando se utiliza manganita de lantano ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) como cátodo y la zirconia (YSZ) como electrolito. Algunos estudios del sistema muestran que debido a los defectos generados para optimizar la funcionalidad del cátodo, el lantano de las manganitas tiende a difundirse a través de la red cristalina de la zirconia generando un compuesto intermetálico ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). También existen diversos trabajos enfocados a solucionar este problema.

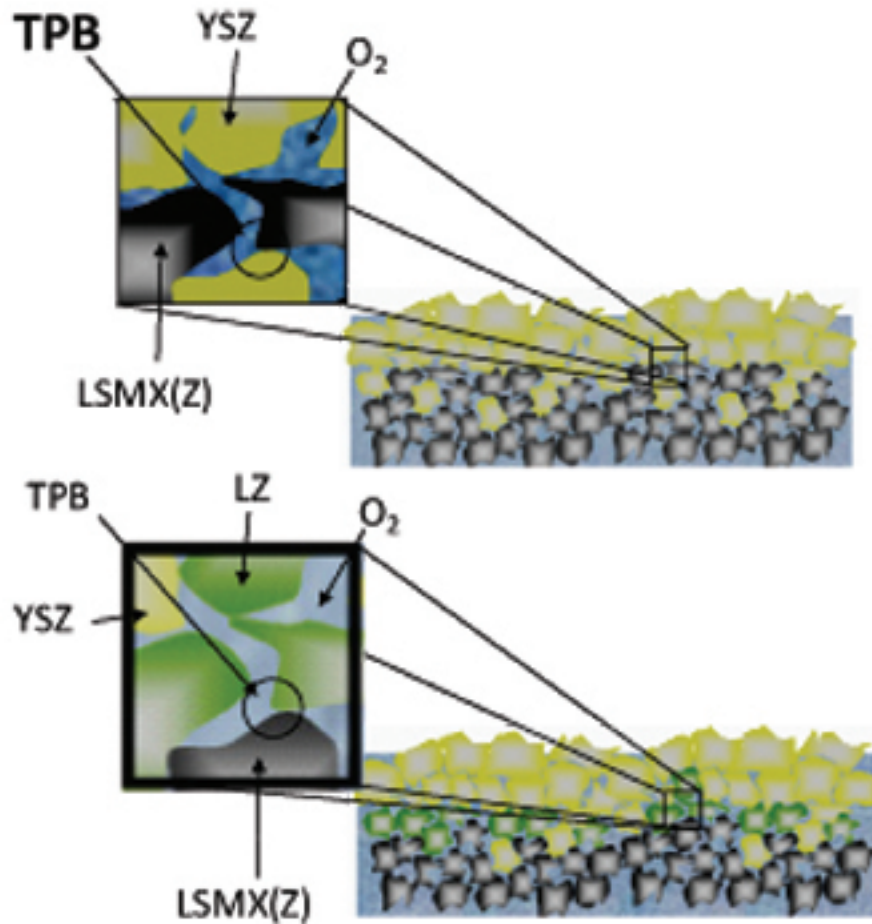


Figura 5. Formación de compuestos aislantes ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) en interfaces cátodo-electrolito (LSM-YSZ).

Otro de los problemas que detiene el desarrollo de esta tecnología es la dificultad para medir el desempeño de los materiales usados como cátodos y ánodos. Esta dificultad se debe a que todos los materiales deben trabajar en altas temperaturas, y los sistemas de medición eléctrica, electromecánicos, termomecánicos y termoeléctricos requieren de adaptaciones que por sí mismas requieren de investigación y desarrollo. Por ejemplo, para medir la conductividad iónica de los materiales utilizados como cátodos, resulta difícil separar la señal detectada de la conducción eléctrica de la de conducción iónica mediante la espectroscopia de impedancias. Los sistemas que existen actualmente para medir conductividad iónica están diseñados para materiales dieléctricos. Pero, por otro lado, una de las características requeridas para los cátodos es que tengan conductividad iónica, pero además electrónica.

Un ejemplo de desarrollo en la caracterización de estos materiales se muestra en la figura 6. En este sistema, se realiza un recubrimiento del material a medir con un material dieléctrico con propiedades de conducción conocidas, como la zirconia estabilizada con ytria (YSZ); luego una capa de conductor, como oro, para asegurar el contacto en toda el área de la probeta, y, finalmente, un alambre de platino unido a uno de cobre. Este sistema tiene la limitación de la temperatura de fusión del oro y la no-linearidad de la señal producida por el oro, la zirconia y, finalmente, el material utilizado como cátodo.

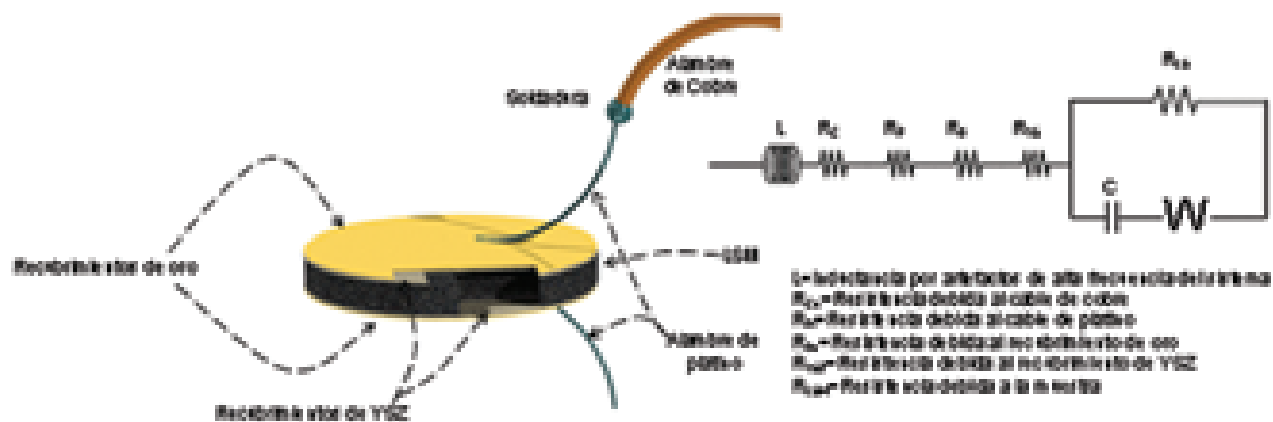


Figura 6 Sistema para medir la conductividad iónica de cátodos para celdas de combustible.

Otro de los obstáculos, quizás el más estudiado, es la compatibilidad termomecánica entre materiales. En la figura 7, se muestra un ejemplo de las fracturas encontradas en un material depositado sobre otro material con características de expansión térmica ligeramente mayor. Este tipo de problemas reducen la impermeabilidad del sistema.

Para reducir estos problemas, se realizan mezclas de materiales y se intenta reducir el tamaño de la fractura, ya que si ésta es comparable con la recuperación elástica del material, puede regresar a su configuración inicial sin causar daños permanentes. Todo esto se puede lograr funcionalizando los materiales y con tamaños nanométricos.

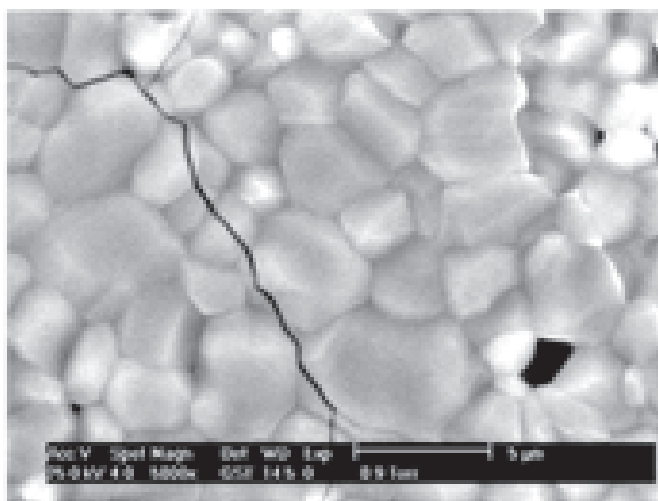


Figura 7. Fractura generada por incompatibilidad termomecánica de materiales.

Además de estos problemas, también se encuentran oportunidades de mejora al reducir los costos de los materiales de partida, de procesamiento y construcción, diseños más eficientes, sistemas de cogeneración, reducción de temperaturas de operación, entre otros.

Bibliografía

- [1] Minh, N. Q., “Ceramic fuel cells”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 76, 1993, p.563.
- [2] Singhal, S. C. y K. Kendall, *High temperature solid oxide fuel cells-fundamental, designs and applications*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [3] Schoonman, J., “Defect chemistry in solid state electrochemistry”, en *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry by CRC Press Inc.*, núm. 5, 1997, p.161.
- [4] Tubandt, C., *Handbuch Experimentalphysik*, Leipzig, núm. 12, 1932, p.1.
- [5] Mott, N. F., “Reactions in solids”, en *Reports on Progress in Physics*, núm. 6, 1939, p.186.
- [6] Geller, S., (ed.), *Solid electrolytes*, Springer-Verlag, Berlín, 1977.
- [7] West, A. R., *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons, Chichester, 1985.
- [8] Tilley, R. J. D., *Defect crystal chemistry*, Blackie, London, 1987.
- [9] Smart, L. y Moore, E., *Solid state chemistry*, Chapman & Hall, London, 1992.
- [10] Parsonage, N. G. y L. A. K. Staveley, *Disorder in crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1978.
- [11] Kingery, W., *et al.*, “Introduction to ceramics”, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [12] Minh, N. Q., “Ceramic fuel cells”, en *Journal American Ceramic Society.*, núm. 76, 1993, p.563.
- [13] Haanappel, V. A., *et al.*, “Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs” en *Journal of Power Sources*, núm. 141, 2005, p.216.
- [14] Yang C., y W J. Wei, “Reaction kinetics and mechanisms between $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ and 8 mol% Yttria-Stabilized Zirconia”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 87, 2004, p.1110.
- [15] Mc Evoy, J., “Thin SOFC electrolytes and their interfaces-A near-term research strategy”, en *Solid State Ionics*, núm. 132, 2000, p.159.
- [16] Mc Evoy, J., “Activation processes, electrocatalysis and operating protocols enhance SOFC performance”, en *Solid State Ionics*, núm. 135, 2000, p.331.
- [17] Murray, E. P., *et al.*, “Oxygen transfer processes in (La, Sr) MnO_3/Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 cathodes: an impedance spectroscopy study”, en *Solid State Ionics*, núm. 110, 1988, p.235.
- [18] Tstai, T., y S. A. Barnett, “Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance”, en *Solid State Ionics*, núm. 93, 1997, p.207.
- [19] Taimatsu, H., *et al.*, “Mechanism of reaction between lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia” en *Journal American Ceramic Society*, núm. 75, 1992, p.401.
- [20] He, H., *et al.*, “Low-temperature fabrication of oxide composites for solid-oxide fuel cells”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 87, 2004, p.331.
- [21] Labrincha, J. A., *et al.*, “Evaluation of deposition techniques of cathode materials for solid oxide fuel cells”, en *Materials Research Bulletin*, núm. 28, 1993, p.101.
- [22] Marinković, Z.V., *et al.*, “Nature of structural changes in LSM-YSZ nanocomposite material during thermal treatments”, en *Materials. Science and Engineering A*, núm. 375, 2004, p.615.
- [23] Wincewicz, K. C., y J. S. Cooper, “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives”, en *Journal Power Sources*, núm. 140, 2005, p.280.
- [24] Juhl, M., *et al.*, “Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes”, en *Journal of Power Sources*, núm. 61, 1996, p.173.
- [25] Shlyakhtin, O. A. y Y. J. Oh, “Interaction between $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and $SrZrO_3$ in CMR composites”, en *Journal Materials Chemistry*, núm. 12, 2002, p.2486.
- [26] Brant, M. C. y L.Dessemond, “Electrical degradation of LSM-YSZ interfaces”, en *Solid State Ionics*, núm. 138, 2000, p.1.
- [27] Jiang, S. P., *et al.*, “Chemical interactions between 3 mol% yttria-zirconia and Sr-doped lanthanum manganite”, en *Journal of the European Ceramic Society*, núm. 23, 2003, p.1865.

- [28] Wiik, K., *et al.*, “Reactions between strontium-substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: I, powder samples” en *Journal American Ceramic Society*, núm. 82, 1999, p.721.
- [29] Kleveland, K., *et al.*, “Reactions between strontium-substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: II, diffusion couples” en *Journal American Ceramic Society*, núm. 82, 1999, p.729.
- [30] Sahu, A. K., *et al.*, “Studies on chemical compatibility of lanthanum strontium manganite with yttria-stabilized zirconia”, en *Materials Letters*, núm. 58, 2004, p.3332.
- [31] Chervin, C., *et al.*, “Chemical degradation of $La_{1-x}Sr_xMnO_3/Y_2O_3$ -stabilized ZrO_2 composite cathodes in the presence of current collector pastes”, en *Solid State Ionics*, núm. 176, 2005, p.17.
- [32] Cortés Escobedo, *et al.*, “Mechanosynthesis of $LaMnO_3$ from different manganese oxides”, en *Physica Status Solidi (c)*, núm. 4, 2007, p.4254.
- [33] Ullmann, H., *et al.*, “Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes”, en *Solid State Ionics*, núm. 138, 2000, p.79.
- [34] Wincewicz, K. C. y J. S. Cooper, “Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives”, en *Journal of Power Sources*, núm. 140, 2005, p.280.
- [35] De Souza, R. A., *et al.*, “Formation and migration of cation defects in the perovskite oxide $LaMnO_3$ ”, en *Journal Materials Chemistry*, núm. 9, 1999, p.1621.
- [36] He, H., *et al.*, “Low-temperature fabrication of oxide composites for solid oxide fuel cells”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 87, 2004, p.331.
- [37] Simner, S. P., *et al.*, “ La (Sr) FeO_3 SOFC cathodes with marginal copper doping”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 87, 2004, p.1471.
- [38] Lessing P., “Mixed cation oxide powders via polymeric precursors”, en *Journal American Ceramic Society*, vol, 68, 1989, p.1002.
- [39] Tai L. y P. Lessing, “Plasma spraying of porous electrodes for a planar solid oxide fuel cell”, en *Journal American Ceramic Society*, núm. 74, 1991, p.501.
- [40] Calderón-Cabrera, V. M., “Síntesis y evaluación de manganitas de lantano dopadas con estroncio utilizando almidones vegetales para la fabricación de celdas de combustible de óxidos sólidos”. Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Morelia, 2008.
- [41] Martín-Carrón, *et al.*, “Raman phonons as a probe of disorder, fluctuations, and local structure in doped and undoped orthorhombic and rhombohedral manganites”, en *Physical Review B*, núm. 66, 2002, p.174-303.
- [42] Cortés Escobedo, C. A., *et al.*, “Determination of strontium and lanthanum zirconates in $YPSZ$ - LSM mixtures for SOFC”, en *Journal of Power Sources*, núm. 180, 2008, p.209.
- [43] Scott, H. G., “Phase relationships in the zirconia-yttria system”, en *Journal Materials Science*, núm. 10, 1975, p.1527.

MANEJO SEGURO DE HIDRÓGENO EN LABORATORIOS

Javier Fortuna Espinosa
Total Energy, Consultoría en Hidrógeno

Manejo seguro de hidrógeno en laboratorios

Javier Fortuna Espinosa
Total Energy, Consultoría en Hidrógeno

1. Introducción

El siguiente trabajo se presenta como el resultado de una inquietud personal, después de haber visitado algunos laboratorios en centros de investigación federales, estatales, universidades e institutos tecnológicos en México. En los cuales he podido observar deficiencias en cuanto a las instalaciones en donde se manipula, genera o almacena hidrógeno [1-7].

Mi objetivo es aportar a la comunidad científica y tecnológica de México información que les permita contar con laboratorios e instalaciones seguras para el manejo, generación o almacenamiento de hidrógeno. Dicha información se obtiene de algunos códigos, estándares y buenas prácticas de ingeniería, recopiladas durante mi participación activa en instalaciones relacionadas con hidrógeno en México, América Latina y Estados Unidos, desde hace más de 20 años.

2. Breve información general sobre el hidrógeno

La primera referencia histórica escrita acerca del hidrógeno procede del célebre médico y alquimista suizo Paracelso, quien, en el siglo XVI, observó un aire, el cual era inflamable, que se desprendía al hacer reaccionar un ácido sobre hierro.

En 1671, Robert Boyle, químico y físico inglés, publicó un trabajo titulado *New experiments touching the relation betwixt flame and air*, en el cual describía la reacción entre el hierro y algunos ácidos diluidos, dando lugar a lo que definió como *inflamable solution of Mars* (nombre alquímico con el que se designaba al hierro).

El físico, Británico Henry Cavendish, en 1766, al hacer reaccionar ácido sulfúrico con los metales, descubrió que el hidrógeno es un elemento independiente, que se combina con el oxígeno para formar agua, en un principio se le identificó como aire inflamable. En 1781, el químico Antoine Laurent de Lavoisier le dio, finalmente, el nombre de hidrógeno.

Entre las características generales más importantes del hidrógeno, tenemos que:

- Es el elemento químico más ligero de los elementos conocidos.
- No tiene olor, ni color ni sabor; por lo tanto, no puede ser detectado por los sentidos humanos.
- El hidrógeno es inflamable. Requiere pequeñas cantidades de energía para incendiarse como la electricidad estática (0.017 Mili joules). Su flama es imperceptible a la luz del día.
- El hidrógeno puede ser producido en estado líquido y, aunque es incoloro, pueden formarse algunas capas gruesas con un leve color azul pálido.
- Su punto de fusión es de -259°C .
- El hidrógeno puede difundirse fácilmente a través de las paredes que lo contienen, esto incluye tubería, tanques, empaques, etc. El hidrógeno no es corrosivo.
- El hidrógeno es reactivo.
- El hidrógeno es un agente reductor.
- El hidrógeno líquido puede causar quemaduras por su baja temperatura.

- El hidrógeno no es tóxico, pero puede provocar asfixia por el desplazamiento del 21% de oxígeno en el aire en áreas cerradas no ventiladas.
- La temperatura de autoignición de una mezcla hidrógeno-aire es de 858°C.
- A una presión atmosférica (nivel del mar), su rango de inflamabilidad es aproximadamente del 4.1% al 75% en volumen de H_2 en el aire.
- Su límite de detonabilidad (detonación) es de 18.3 a un 59% volumen de H_2 en el aire, a una velocidad de 1.48 km/s hasta 2.15 km/s y a una temperatura de 2 318°C. En comparación con algunos gases de uso doméstico, el hidrógeno tiene un menor poder calorífico (energía o calor que se desprende durante su combustión).

3. El hidrógeno en la industria

El hidrógeno es producido en capacidades industriales por los siguientes procesos:

- 1) vía reformación catalítica de hidrocarburos, y
- 2) vía electrolítica.

El hidrógeno también es obtenido como subproducto de varios procesos químicos, por ejemplo, la producción de cloro y en procesos petroquímicos.



En la industria, algunas de las aplicaciones más comunes son:

- En procesos de hidrodesulfurización de derivados del petróleo.
- En la industria alimenticia, para elaboración de aceites parcialmente hidrogenados y mantecas hidrogenadas o margarinas. Algunos usos finales de este tipo de productos, como materia prima, son para la industria de la panadería, galletas, algunos productos lácteos, helados y para frituras.
- En la producción de vidrio flotado, formando, junto con nitrógeno, mezclas inertes, que desplazan al oxígeno en el vidrio líquido, eliminándose la presencia de burbujas.
- Para producir peróxido de hidrógeno, comúnmente conocido como agua oxigenada, para usos en la industria papelerá, tintas y pinturas.
- En la purificación del ácido tereftálico, que es utilizado como materia prima, para la producción del P.E.T., el cual se utiliza a su vez para fabricar botellas transparentes para agua embotellada o refrescos.
- En procesos de abrillantado de acero inoxidable o acero galvanizado.

- Para producir gas argón.
- Para crear cámaras inertes en la producción de semiconductores.
- Como medio de enfriamiento en turbinas de generación de energía eléctrica.

4. Las tecnologías de hidrógeno-celdas combustible

Tomando en cuenta la tendencia hacia la escasez de energéticos y los problemas de contaminación en el nivel mundial, en la actualidad se desarrollan trabajos de investigación, pruebas piloto, y se comercializan tecnologías para la generación de fuentes alternativas de energía libres de contaminantes y, sobre todo, seguras. Siendo el H_2 uno de los elementos que mejor resultado ha dado para la solución de dicha problemática.

5. Las aplicaciones que actualmente se encuentran en investigación y desarrollo o comercialización son:

Generación de energía eléctrica utilizando hidrógeno-celdas combustible para:

- Edificios y casas habitación
- Vehículos automotores
- Transporte público
- Sistemas de respaldo para la industria en general
- Satélites de comunicación
- Transporte espacial

6. Riesgos relacionados con el manejo, generación o almacenamiento de hidrógeno

En una investigación de riesgos o accidentes relacionados con hidrógeno, en el nivel industrial, en Estados Unidos, fue posible detectar que el mayor porcentaje de dichos accidentes fueron ocasionados por fugas no detectadas en las instalaciones de hidrógeno.

Las mezclas hidrógeno-oxígeno son otra causa muy importante de incendios o explosiones con hidrógeno, ocasionadas principalmente por errores humanos o por fallas en dispositivos de protección o de control de procesos.

Un inadecuado mantenimiento o monitoreo de los tanques o tuberías en los que se utiliza hidrógeno es la principal causa de incendios o explosiones, a causa de rupturas en dichos componentes de los sistemas.

En menores porcentajes, se presentan incidentes o accidentes ocasionados por inadecuados purgados en los sistemas o incidentes en ventéos de hidrógeno hacia la atmósfera.

Clasifico, a continuación, los riesgos más comunes relacionados con la utilización, generación o almacenamiento de hidrógeno:

Incendio

- Explosión
- Asfixia
- Sobre presión
- Quemaduras por congelamiento en hidrógeno líquido

7. Prevención de incidentes o incendios relacionados con hidrógeno

En primer lugar, para cualquier instalación nueva o existente, es necesario observar y aplicar las recomendaciones de la National Fire Protection Association (NFPA) en su estándar NFPA 50A, para instalaciones o sistemas en donde se produce, utiliza o almacena hidrógeno:

- Se usan distancias definidas, dependiendo de la capacidad de generación o de almacenamiento disponible de hidrógeno. Si los sistemas de generación o almacenamiento de hidrógeno se en-

cuentran instalados dentro de edificios, es necesario que dichos edificios sean construidos con materiales no combustibles y con sistemas de ventilación natural en la parte superior y en las secciones laterales del mismo edificio.

- Adicionalmente, a la ventilación natural en la parte superior o en las partes laterales de los edificios, se le deben instalar sistemas de extractores conectados a sensores específicamente diseñados para detección de hidrógeno.
- Todos los accesos de aire se deben encontrar en el punto más alto del edificio y cada uno de ellos debe tener un área mínima de 1 m^2 por cada 300 m^3 de volumen de aire dentro del mismo edificio.
- Las tuberías para venteos o desfogues (liberación hacia la atmósfera) de hidrógeno se deben encontrar a una altura mínima de seis metros (mínimo) a partir del nivel cero del suelo y apuntando hacia la dirección de los vientos dominantes.
- Todas las tuberías y sus accesorios, válvulas de control de flujo, válvulas manuales y válvulas automáticas, así como todo el equipo para monitoreo y control de presión, flujo y temperatura, deben ser diseñados para uso específico de hidrógeno, según las normas internacionales aplicables (ASME, API, NEC, etc.).



Fuente: NFPA 90A, Standard for Gaseous Hydrogen Systems at Consumer Sites

- Es muy importante que el sistema de generación, manejo o almacenamiento de hidrógeno, así como tanques, tuberías, equipo rotante como bombas o compresores, controles eléctricos o electrónicos, etc., instalados en el edificio, deban estar conectados a un sistema de tierras; el cual debe encontrarse en condiciones adecuadas de operación y mantenimiento, con la idea de descargar inmediatamente cualquier posible generación de energía que pueda causar un incendio o explosión en los sistemas relacionados con hidrógeno.
- En maniobras de operación, en donde se presente la posibilidad de posibles fugas de hidrógeno, es necesario mantener una conexión a tierra y ventilación continua.
- Se debe contar con un sistema o red de pararrayos, con un 100% de cobertura de toda el área del sistema en donde se genera, maneja o almacena hidrógeno.
- Las instalaciones eléctricas en áreas relacionadas con hidrógeno deben realizarse de acuerdo a la clasificación recomendada en NEC y al NEMA, con materiales, accesorios y equipos a prueba de explosión o intrínsecamente seguros. La clasificación para instalaciones eléctricas en áreas donde

se usa hidrógeno, deben ser clase 1, división II, grupos A, B, C, D de acuerdo con lo recomendado en el estándar NFPA 70. Es muy importante no mantener un sistema de generación de hidrógeno en operación, si hay fugas del mismo gas o de algún otro gas inflamable. Deben encontrarse instaladas conexiones permanentes o rápidas para poder suministrar flujos de vapor o gas inerte, como medios de extinción de incendios. Se recomienda utilizar herramienta manual antichispa o herramienta neumática para trabajos de mantenimiento durante la operación normal de los sistemas de hidrógeno. En todo el sistema de hidrógeno, ya sea en producción, almacenamiento, distribución, transporte, etc., deberán colocarse anuncios como de “no fumar”, o “área restringida”. En caso de sistemas de generación o almacenamiento de hidrógeno fuera de edificios, éstos deben ser delimitados y con acceso restringido.

- En áreas cerradas, en donde exista la posibilidad de acumulaciones explosivas de hidrógeno, es preferible no usar ropa fabricada con nylon. Se recomienda utilizar ropa tipo Nomex IIIA o ropa con tela 100% algodón.
- Es sumamente importante eliminar cualquier posible presencia de oxígeno en tuberías o tanques, antes de hacer fluir gas hidrógeno hacia los mismos. De igual manera, es necesario eliminar cualquier posible presencia de hidrógeno en tuberías o tanques antes de permitir la entrada de aire a los sistemas, principalmente por trabajos de mantenimiento. Es necesario llevar a cabo un programa constante de mantenimiento para realizar revisiones continuas a sistemas de protección y de seguridad en los generadores o sistemas de almacenamiento de hidrógeno.
- Es necesaria la instalación de arrestadores de flama en tuberías de venteos o desfuegos de los sistemas. Dichos arrestadores deben ser específicamente diseñados para flujos de hidrógeno.
- En generadores o sistemas de almacenamiento de hidrógeno, dentro de edificios, es recomendable instalar un sistema de instalación fija de rociadores de agua automático por control remoto.
- El diseño, la instalación, el mantenimiento y las pruebas de los sistemas de agua en *spray* deben cumplir con lo recomendado en el estándar NFPA 15 (más reciente revisión). El sistema de rociadores debe de ser capaz de realizar una difusión uniforme de agua, sobre la totalidad del equipo, pero específicamente a equipos que representan un mayor riesgo.
- Se recomienda un caudal mínimo de 8.14 litros/minuto por cada metro cuadrado de superficie expuesta. Se debe situar un sistema de control manual del sistema de rociado fuera del área de peligro, pero con visión directa de la instalación protegida. En cualquier caso el control remoto es indispensable. Las tuberías para manejo de hidrógeno, deben ser adecuadas y solamente para utilizar hidrógeno. Se recomienda el uso de tuberías de acero inoxidable, para reducir al mínimo el efecto de fragilización en tuberías de acero al carbón. El material, diámetro y espesor de tuberías deben ser definidos y calculados de acuerdo con el flujo y presión del gas hidrógeno que vamos a emplear.

8. Control de incendios de hidrógeno

- Es muy importante que todo el personal relacionado con la operación o mantenimiento de sistemas de generación, manejo o almacenamiento de hidrógeno, esté familiarizado con el gas, con sus características y con su comportamiento. Debe darse una participación muy estrecha y coordinada entre brigadas contra incendio, bomberos y personal encargado de la operación de los sistemas de generación y almacenamiento de hidrógeno. Es necesario que constantemente se lleven a cabo prácticas y planes de acciones de emergencia contra siniestros o accidentes relacionados con hidrógeno.
- El agua en un incendio de hidrógeno sólo será utilizada como un elemento para evitar alguna transmisión térmica hacia tanques, tuberías o equipos del sistema de generación o de almace-

namiento de hidrógeno, o de otro gas combustible, que pudieran ser afectados por una flama o radiación de calor.

- Es muy importante, durante un incendio con hidrógeno, mantener siempre presión positiva, para evitar un posible retroceso de flama hacia el sistema y una posible explosión.
- Para un pequeño fuego, por ejemplo, en cilindros, es recomendable mantener fríos los cilindros por medio de chorro de agua, con esto será posible utilizar un extintor para sofocar el incendio.
- Es necesario evacuar a personal no autorizado o sin entrenamiento previo del área en donde se está presentando el fuego con hidrógeno.
- También es recomendable crear cortinas de agua con chorros provenientes de monitores o mangueras contra incendio, para proteger de radiación, de temperatura o de flamas a las instalaciones cercanas al área del incendio.
- Se deberá reducir lenta y paulatinamente el flujo de hidrógeno o del combustible para la generación de hidrógeno, que fluye hacia la zona en donde está sucediendo el incendio.

9. Extinción de incendios con hidrógeno

- Será posible extinguir el incendio manteniendo siempre una presión positiva y con una reducción al flujo de hidrógeno o combustible hacia la zona del incendio, por medio de un flujo de gas inerte o vapor, permitiendo que la presión del hidrógeno se reduzca al mínimo.
- No se recomienda tratar de extinguir un incendio de hidrógeno cortando de manera inmediata y drástica el suministro de hidrógeno o del hidrocarburo que se requiere para generar hidrógeno. Lo anterior se aplica por la posibilidad de crear un retroceso de flama.
- De la misma manera, no se recomienda interrumpir el suministro de energía eléctrica hacia la zona del incendio de hidrógeno, ya que de esa manera surge la imposibilidad de poder utilizar sistemas de operación y control de los sistemas de generación, manejo o almacenamiento de hidrógeno. Para incendios menores, por ejemplo, en cilindros o tuberías, es posible extinguir el incendio con un extintor químico de polvo seco, dióxido de carbono, nitrógeno o vapor.



Es importante estar conscientes que para que se produzca un incendio se requieren básicamente de los tres componentes del denominado “triángulo del fuego”: un combustible, una fuente de energía y oxígeno. En el caso de los sistemas en donde se genera hidrógeno, contamos con la presencia de hidrógeno o gas natural, fuentes de energía, relacionadas con temperaturas de los procesos o con suministros de energía eléctrica y el oxígeno presente en el medio ambiente. Entonces, eliminando, de manera segura y controlada, cualquiera de esos tres elementos, se solucionará cualquier incendio con hidrógeno.

Bibliografía

- [1] NFPA 50 A, Código de la National Fire Protection Association (Estados Unidos), apartado 50 A.
- [2] NFPA 15, Código de la National Fire Protection Association, (Estados Unidos), apartado 15
- [3] NEC, tabla 500-2: National Electrical Code (Estados Unidos), tabla 500-2.
- [4] NEC, 501: National Electrical Code (Estados Unidos), apartado 501.
- [5] NFPA 70, Código de la National Fire Protection Association (Estados Unidos), apartado 70.
- [6] NTPIE edición 1981: Normas Técnicas para Instalaciones eléctricas, edición 1981.
- [7] NEMA 250: National electrical Manufacturers Association (Estado Unidos), apartado 250.

PAPEL DEL MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN COMPUTACIONAL EN EL ESTUDIO DE MATERIALES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE

Ernesto López Chávez

Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales (PIMNMA) y Academia de Física de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México. Plantel Centro Histórico.

Fray de Landa Castillo-Alvarado

Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional

Papel del modelamiento y simulación computacional en el estudio de materiales para celdas de combustible

Ernesto López Chávez

Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales (PIMNMA) y Academia de Física de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México. Plantel Centro Histórico.

Fray de Landa Castillo-Alvarado

Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional

1. Introducción

Los últimos cincuenta años han sido testigos del enorme avance en las ciencias de la computación. Donde alguna vez los científicos estuvieron limitados a simular sistemas moleculares de algunas decenas de átomos, ahora, gracias a los poderosos equipos de cómputo y a los programas o códigos computacionales de alto nivel, es posible, para los investigadores, realizar modelos de sistemas moleculares formados por cientos de átomos, tales como membranas y materiales amorfos. Todo esto ha permitido profundizar en el conocimiento de los distintos materiales a distintos niveles espaciales y temporales, incluso, algunos de ellos aún no alcanzados por las técnicas experimentales más sofisticadas y modernas que existen actualmente. Así, gracias a las técnicas de modelamiento y simulación computacional ha sido posible estudiar cualquier material a niveles espaciales como el electrónico, atómico y molecular, elementos finitos, o por medio de un continuo.

Sin lugar a dudas, este desarrollo ha permitido tratar, desde sus fundamentos, problemas de suma importancia relacionados con el medio ambiente, los cuales son prioritarios para los distintos países del mundo. La contaminación ambiental proveniente de los vehículos automotores que se basan en la tecnología de los combustibles fósiles, y que se presentan principalmente en las grandes ciudades, ha provocado serios problemas, como el calentamiento global y el cambio climático; los cuales repercuten directamente en la salud y en la calidad de vida de los seres humanos y de las distintas especies animales. Es por ello que líderes científicos han reconocido la necesidad de generar energía con métodos que sean capaces de reducir las emisiones contaminantes de bióxido de carbono (CO_2), principal contaminante y responsable del efecto invernadero. Vehículos de emisión cero de contaminantes han encontrado una solución en el uso del hidrógeno como vector energético y en las llamadas celdas o pilas de combustible como sustitutas, estas últimas, del motor de combustión interna.

Aunque las celdas de combustible fueron descubiertas a mediados de siglo XIX, su primera aplicación data de 1960, durante el proyecto espacial de los Estados Unidos de Norteamérica. Desde entonces, el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible ha atravesado por varios periodos de intensa actividad, cada uno de ellos seguido por ciclos de reducido interés. Sin embargo, durante las últimas dos décadas, ha sido evidente que este tópico se ha tratado con mayor frecuencia cada vez, no sólo en la literatura científica y técnica sino incluso en los medios masivos de comunicación.

Al cabo del tiempo, el planteamiento del desarrollo de materiales para celdas de combustible ha pasado de considerarse una cuestión primordialmente económica y técnico-científica a un asunto que involucra fuertemente aspectos ecológicos, sociales y éticos. Actualmente, es claro que las celdas de combustible que deben desarrollarse tendrán que cumplir requisitos de sustentabilidad y protección al medio ambiente, amén de satisfacer muchas otros requisitos técnicos, económicos y sociales.

Debido al enorme interés que ha despertado este tema, en los últimos años, varios grupos de investigación tanto a nivel nacional como internacional han realizado estudios, sobre todo en la parte experimental, sobre nuevos materiales para el desarrollo del tipo de celdas de combustible que tengan características deseables para el transporte, cuidado ambiental y fuentes de poder portátiles con alta densidad de energía. Sin embargo, el trabajo experimental ha presentado algunas desventajas, principalmente en lo que se refiere al tiempo, costos y riesgos de experimentación; por lo que, desde el surgimiento de los poderosos ordenadores y códigos computacionales o software científico, el modelamiento y la simulación computacional han emergido como una tercera forma de realizar investigación para el diseño y estudio de materiales con enormes ventajas sobre la parte experimental, ya que a través del modelamiento ha sido posible reducir costos, tiempos y riesgos de experimentación.

En este capítulo, se introducirá al lector a las ideas básicas del modelamiento y simulación computacional. Posteriormente, se explicará el principio de funcionamiento de la celda de combustible, para, más adelante, darle a conocer las partes que la constituyen y los materiales con los que están fabricadas cada una de ellas. Proporcionaremos, además, ciertos elementos teóricos que le permitan analizar y comprender, básica y elementalmente, algunos fenómenos que se presentan en las distintas partes de la celda de combustible, y que son determinantes para definir su costo y eficiencia. El propósito principal de este capítulo es presentar la importancia y la función que tienen las técnicas de modelamiento y simulación computacional en el diseño y desarrollo de materiales para la fabricación de componentes de celdas de combustible, y así poder reducir costos y elevar eficiencia.

2. Modelamiento y simulación computacional

La observación y experimentación, así como la aplicación de teorías físicas, han sido tradicionalmente los métodos que se han usado para el estudio de la naturaleza. Sin embargo, a partir de la década de los setenta, se empezó a utilizar la computadora como un instrumento poderoso que permite resolver problemas reales de investigación en química, física, biología y ciencia de materiales, convirtiéndose en una tercera forma de realizar investigación científica, que dio origen, así, a los modernos laboratorios de modelamiento y simulación computacional. Usando matemáticas avanzadas, así como las teorías modernas en la física, química y biología, se crearon códigos o programas computacionales que, como al ser instalados en poderosos equipos de cómputo, permitieron el diseño de moléculas, estructuras cristalinas, amorfas, estructuras biológicas, entre otras muchas más, las cuales son visualizadas en el monitor (figura 1). Por muy compleja que sea la estructura, es una realidad el estudio mediante la simulación computacional de experimentos que nos permiten obtener muchas de sus propiedades estructurales, mecánicas, magnéticas, ópticas, eléctricas, etc.

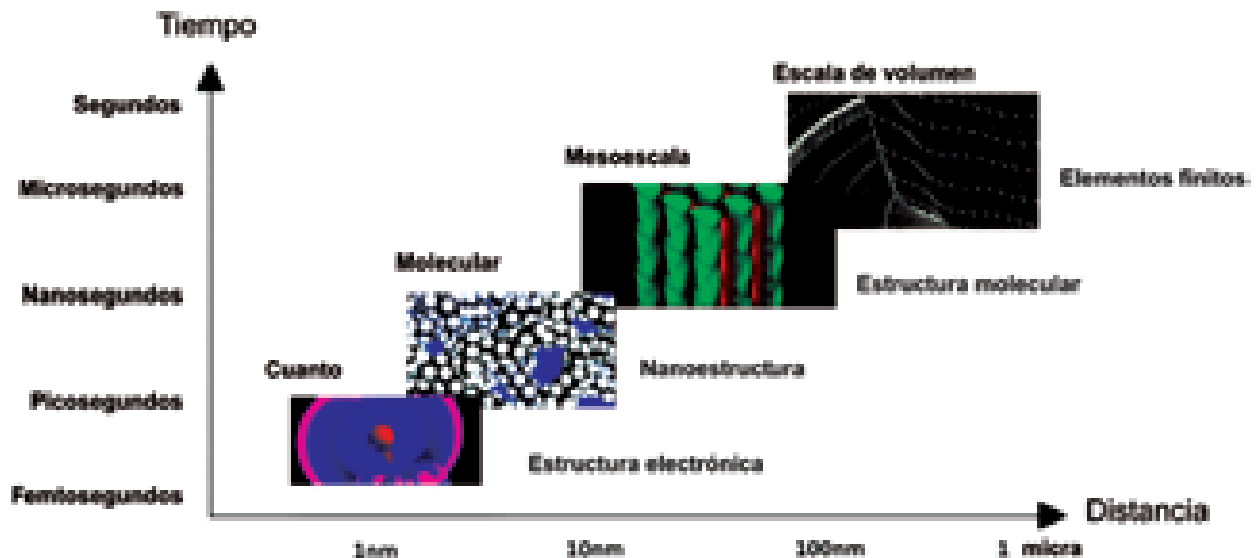


Figura 1. Escalas espaciales y temporales de la materia que pueden ser estudiadas con modelamiento y simulación computacional.

Se entenderá por “modelamiento y simulación computacional” las actividades asociadas con la construcción de modelos de sistemas del mundo real y su simulación a distintos niveles espaciales y temporales en un computador. En general, los modelos son una simplificación de la vida real, ya que el sistema real generalmente es muy complicado o porque sólo se pretende estudiar una parte de él. Es una realidad que los distintos sistemas físicos, químicos y biológicos pueden ser estudiados con técnicas de modelamiento y simulación computacional a diferentes niveles espaciales:

- Colección de electrones y núcleos (nivel estructura electrónica)
- Colección de átomos y moléculas (nivel atómico)
- Conjunto de elementos estructurales acoplados (elementos finitos)
- Un medio descrito por campos (continuo)

Algunos de estos niveles de estudio difícilmente podrían realizarse con alta precisión usando las técnicas experimentales por muy sofisticadas que éstas sean. Una de las tantas ventajas de las técnicas de modelamiento y simulación computacional, con respecto a las técnicas experimentales, es que, además de poder acceder a esos niveles a través del monitor del computador, es posible observar los modelos a estudiar en distintas escalas espaciales y temporales.

Algunos ejemplos de sistemas reales son: una membrana, un electrocatalizador, un electrodo, un tanque almacenador de hidrógeno, entre otros; los cuales realizan una función específica dentro de la celda de combustible (figura 2). Para el diseño de una membrana, por ejemplo, que realice sus funciones asignadas dentro de una celda de combustible, es necesario diseñar una estructura química seleccionando un conjunto de átomos que posean ciertas características y propiedades que en su conjunto determinen las propiedades físicas y químicas del sistema real. Una vez que se decide el nivel espacial o temporal de estudio, se incorpora la teoría adecuada al código computacional que, junto con el procesador, realiza los cálculos correspondientes que el investigador necesita para el diseño del sistema real.

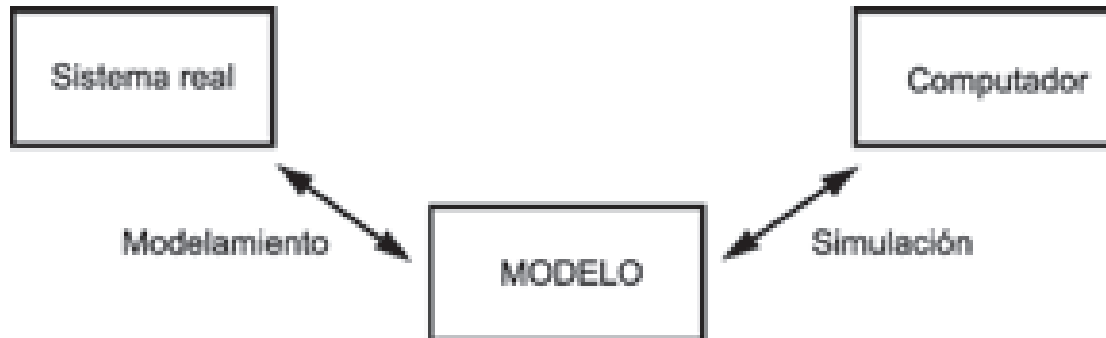


Figura 2. Proceso de estudio de un sistema real mediante modelamiento y simulación computacional.

El equipo que se requiere para realizar estos estudios teóricos son, primordialmente, un ordenador o *cluster* con todos sus accesorios de entrada/salida: monitores, teclados, impresoras y memoria interna y externa. La figura 3 muestra un esquema de una plataforma de hardware que podría usarse eficientemente.

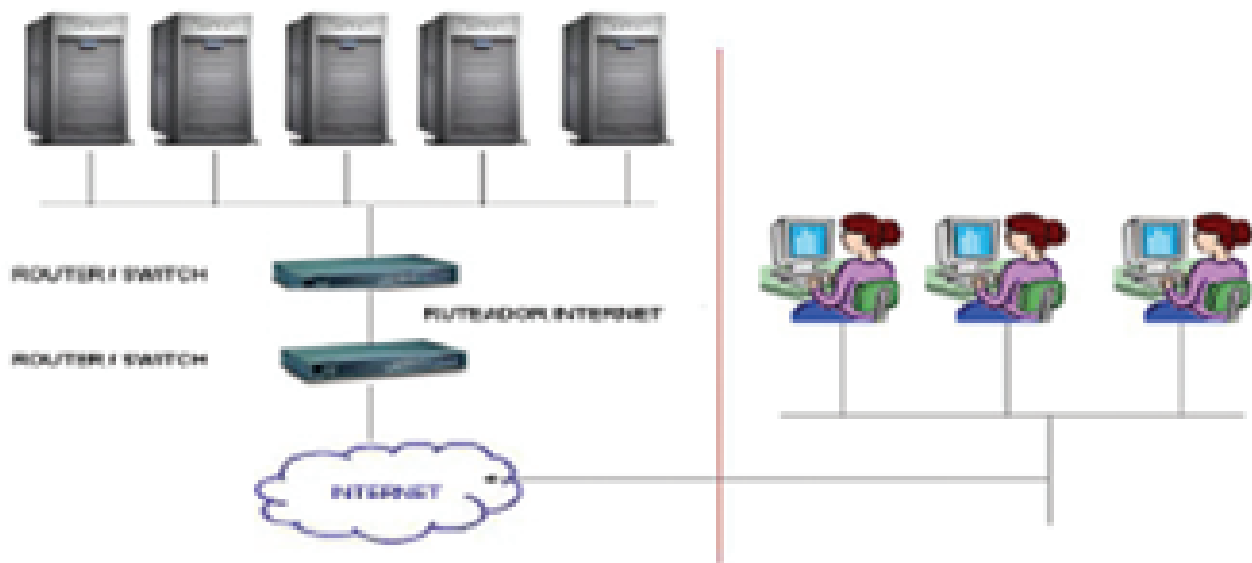


Figura 3. Arreglo cluster para un pequeño laboratorio de modelamiento y simulación computacional.

Además del hardware requerido, es necesario adquirir o desarrollar software científico en el cual estén incluidos los métodos y técnicas teóricas basadas en campos de fuerzas (mecánica y dinámica molecular) y mecánica cuántica (método Hartree-Fock, *ab-initio*, métodos del funcional de la densidad).

Desde la década de los setenta, los laboratorios de modelamiento y simulación computacional han utilizado un software científico comercial que ha sido desarrollado por especialistas. El primer software comercial fue el llamado Gaussian; a partir de entonces, diferentes firmas comerciales han desarrollado software científico que son usados ampliamente en los laboratorios de investigación más prestigiosos del mundo. Entre los paquetes de software más populares en el mundo que realizan cálculos de modelamiento y simulación molecular para el estudio de materiales, se encuentran: MILLSIAN, BALLVIEW, CERIOUS2, INSIGHTII, SYBYL, MOE, GHEMICAL, MMTK, AGILE MOLECULE, MOLSOFT ICM, OSCAIL X, PYMOL, VMD, SPARTAN, GROMOS, GAUSSIAN, SIRIUS, NOCH, MATERIALS STUDIO.

La figura 4 muestra la interface del software *Materials Studio*, el cual es el medio de intercomunicación entre usuario y el equipo de cómputo. En la interface, encontramos un visualizador que nos permite observar los sistemas moleculares diseñados por el usuario, además de herramientas que nos permiten dibujar, diseñar o construir distintos sistemas atómicos y/o moleculares correspondientes a un material específico como pueden ser metales, nanomateriales, cerámicos, membranas poliméricas, catalizadores, etc. Otras herramientas encontradas en la interface son códigos computacionales que permiten realizar los cálculos necesarios en las estructuras diseñadas para obtener algunas de las propiedades físicas y químicas del material. En el mismo visualizador podemos observar los resultados de algún cálculo en diferentes formas: gráficas, tablas, documentos etc.

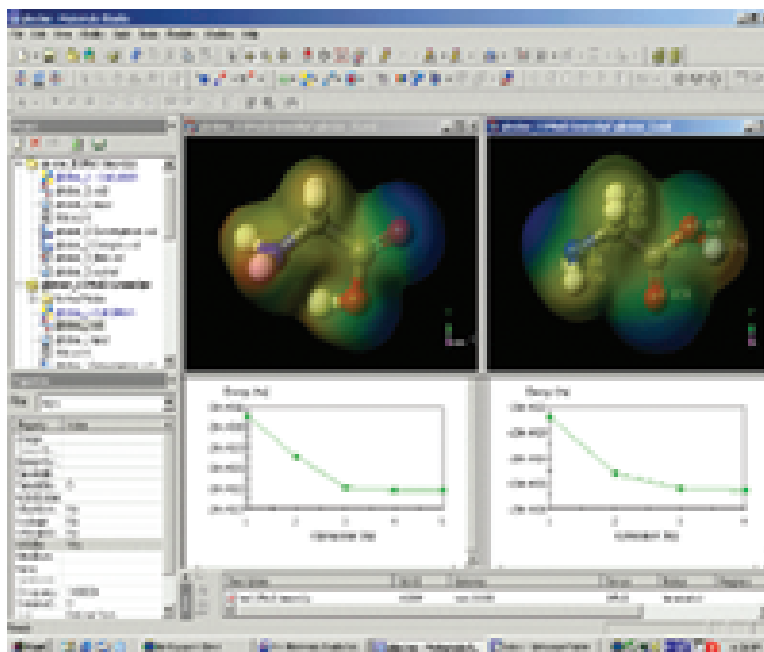


Figura 4. Interface de software comercial para modelamiento y simulación computacional.

Una vez que se cuenta con el equipo necesario, se estará en condiciones de realizar cualquier estudio referente a los fenómenos que se producen en las distintas regiones de la celda de combustible. Entre ellos, la conductividad protónica de membranas poliméricas base quitosano.

Así, el primer paso a realizar en cualquier estudio de modelamiento y simulación computacional es la construcción de un modelo del sistema a estudiar en el que se describan las interacciones entre las partículas (átomos) que lo componen. El tipo de interacciones dependerá del nivel espacial de estudio; es decir, si se desea un estudio a nivel atómico o molecular, los principios y leyes de la mecánica y dinámica molecular que se basan en la mecánica newtoniana serán los que se usen para determinar el tipo de interacciones (electrostáticas, de van der Waals, etc.), las cuales serán incluidas en una expresión matemática llamada campo de fuerzas. Mientras que, si se desean cálculos de estructura electrónica, los electrones del sistema cumplirán una función determinante en el estudio, y las herramientas teóricas serán proporcionadas por los conceptos, leyes y principios de la mecánica cuántica. La teoría de la mecánica cuántica está basada en el hamiltoniano electrónico, la función de onda y la densidad electrónica. La descripción de todos estos conceptos queda fuera de los propósitos de este libro, pero el lector que desee ampliar su conocimiento al respecto puede consultar la bibliografía proporcionada al final del capítulo.

El segundo paso a realizar es la simulación del sistema, es decir, hacer cálculos de optimización de la geometría mediante la minimización energética o simulaciones de movimiento como las estocásticas, las Monte Carlo o las de dinámica molecular. Los cálculos energéticos, así como las coordenadas de los átomos en función del tiempo, proporcionarán información sobre propiedades estructurales, mecánicas, ópticas, magnéticas y eléctricas de los sistemas reales. La validez de la simulación está limitada por la precisión del modelo empleado; por ello, siempre que es posible, los resultados obtenidos se comparan con los datos experimentales existentes para asegurar la fiabilidad del modelo y modificarlo si es necesario. La figura 5 sintetiza los pasos que se realizan en un estudio de modelamiento y simulación computacional y su correlación con la parte experimental.

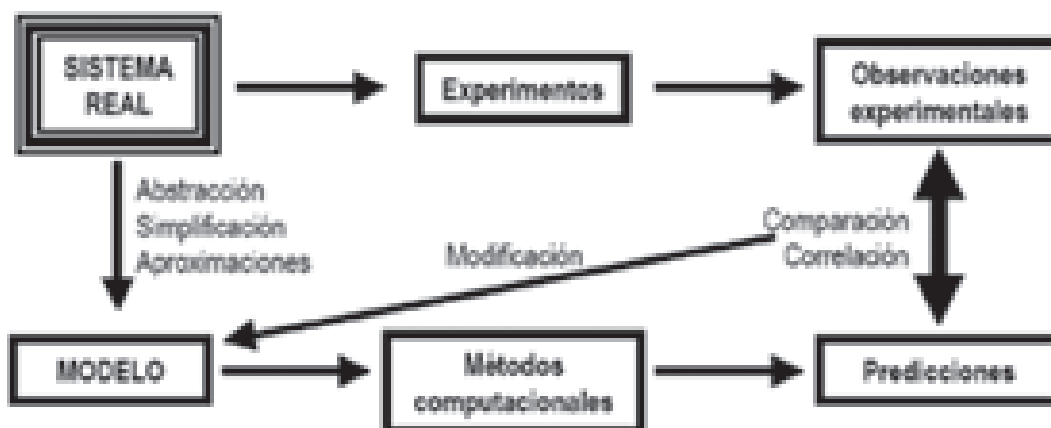


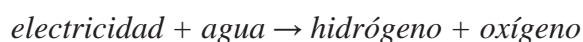
Figura 5. Pasos a realizar en un estudio de modelamiento y simulación computacional y su correlación con la parte experimental.

Finalmente, en este momento, es necesario mencionar que cualquier estudio de modelamiento y simulación computacional debe tomar muy en cuenta el tiempo de cómputo, la capacidad de memoria requerida y el grado de precisión del modelo que se estudia. La mala aplicación de estas técnicas producirá resultados erróneos; sin embargo, cuando se emplean adecuadamente, los métodos computacionales están demostrando, y cada vez más, tener gran valía en el análisis e interpretación de resultados experimentales y, a veces, son el único modo de determinar propiedades moleculares que no pueden ser medidas experimentalmente.

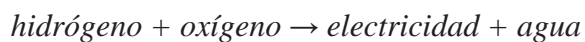
3. Principios de funcionamiento de celdas de combustible

La celda de combustible es un dispositivo que produce electricidad y agua mediante un proceso inverso a la electrólisis.

Es decir, en la electrólisis tenemos:



Mientras que en una celda de combustible se cumple:



Las celdas de combustible requieren de una fuente de hidrógeno para operar, el cual podría obtenerse del metanol, gas natural, petróleo o incluso agua. El principio de funcionamiento de las celdas de combustible consiste en hacer pasar el hidrógeno a través de un catalizador que lo divide en electrones y protones. Los protones fluyen hacia el cátodo a través de una membrana electrolítica polimérica, la cual no permite que los electrones la penetren (figura 6). Los electrones, por su parte, circulan hacia el cátodo, a través de un circuito eléctrico, y generan electricidad. Los electrones y protones son entonces combinados con oxígeno en otro catalizador para generar calor y agua. Como el combustible es convertido directamente a electricidad, una celda de combustible puede operar con mucha mayor eficiencia que las máquinas de combustión interna, es decir, se obtiene mayor electricidad con la misma cantidad de combustible. Las celdas de combustible son capaces de convertir 40 % del combustible disponible en electricidad. Sin embargo, puede alcanzar hasta el 80% si se logra recuperar el calor. Otra ventaja de las celdas de combustible es que no contienen partes o componentes móviles, por lo cual no requieren de mantenimiento constante, esto las hace ser fuentes de energía estables, confiables y seguras.

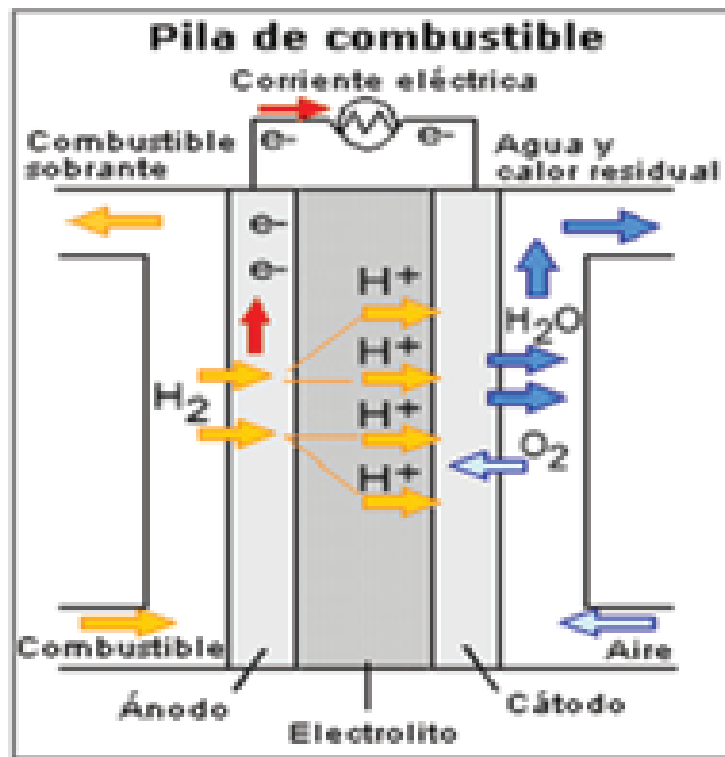


Figura 6. Principio de funcionamiento de una celda de combustible.

Como puede ser apreciado en la figura 6, los componentes básicos de una celda de combustible son:

- Dos electrodos (ánodo y cátodo). Fabricados con metales o aleaciones base platino.
- Electrolito: sustancia encargada de transportar los iones producidos en las reacciones redox. Dependiendo de su aplicación, los electrolitos son fabricados con membranas poliméricas, ácido fosfórico, cerámicos o carbonato fundido.
- El electrolito a veces se utiliza acompañado de un catalizador.
- H₂ y O₂ utilizados como combustible y oxidante respectivamente. La combustión química directa es evitada por el electrolito que separa al combustible H₂ del oxidante O₂.

Por otra parte, el desarrollo de las celdas de combustible presentan ciertos obstáculos que deben ser superados lo más pronto posible, entre ellos podemos mencionar:

- La rapidez de adsorción del hidrógeno comparada con su subsecuente reacción en el catalizador usado como ánodo para producir protones y electrones, lo cual determina una pequeña contribución a la diferencia de potencial en las celdas de combustible.
- El envenenamiento del catalizador (generalmente platino) por CO proveniente de la fuente de hidrógeno.
- La necesidad de mantener la membrana polimérica hidratada, ya que la conductividad protónica de estos últimos materiales incrementa linealmente con el contenido de agua. Para reducir el grado de envenenamiento del catalizador es deseable trabajar con celdas que usen como electrolito una membrana polimérica y que trabajen por encima del punto de ebullición del agua; sin embargo, esto traería como consecuencia la disminución del grado de hidratación de la membrana y, por ende, la disminución de la conductividad protónica, lo que, a su vez, reduciría la eficiencia de la celda de combustible.
- Una limitación más de las celdas de combustible es que, al requerir de una fuente de hidrógeno para operar, se necesita resolver un gran número de cuestiones relacionadas con la generación, el transporte, almacenamiento y el uso industrial y particular de este combustible.

Las técnicas de modelamiento y simulación computacional pueden utilizarse para tratar y resolver todos estos problemas. La investigación que se desarrolla computacionalmente está enfocada al estudio, tanto

atómica como molecularmente, de los mecanismos básicos de catálisis, de conductividad protónica y de almacenamiento de hidrógeno, lo cual permitirá el diseño y desarrollo de nuevos materiales (catalizadores, membranas, electrolitos y materiales de almacenamiento de hidrógeno) para elevar la eficiencia de las celdas de combustible y disminuir costos de producción.

4. Importancia del modelamiento y simulación computacional en la tecnología del hidrógeno y celdas de combustible

El trabajo de modelamiento y simulación computacional es de gran utilidad para los grupos de experimentales y tecnólogos dedicados a celdas de combustible, ya que:

- Guiaría el trabajo experimental reduciendo costos, y tiempos de experimentación y diseño.
- Ayudaría a definir las propiedades estructurales, físicas y químicas deseadas de los materiales que pudiesen elevar la eficiencia de las celdas de combustible.
- Ayudaría al experimentalista a diseñar un proceso de síntesis de membranas con alta conductividad protónica.
- Ayudaría a comprender el proceso de electrocatálisis del hidrógeno en superficies metálicas.
- Serviría para entender con mayor profundidad el fenómeno de contaminación por CO de los catalizadores.
- Se puede obtener información relevante que permita valorar los diferentes materiales candidatos a almacenar hidrógeno, para ello se podría obtener información sobre cinéticas de captura y desprendimiento del hidrógeno; la máxima cantidad de hidrógeno posible de almacenamiento (por unidad de masa o de volumen); las temperaturas y presiones parciales de H_2 requeridas para la captura y el desprendimiento; la susceptibilidad del material a desactivarse o envenenarse; la durabilidad del material, la disponibilidad y costo de los materiales y de las tecnologías de producción.

Es evidente que se requiere del uso de este tipo de herramientas de simulación y modelamiento para acotar razonablemente el trabajo experimental de optimización de los materiales sólidos que se usarán finalmente para el desarrollo de la tecnología del hidrógeno y de las celdas de combustible.

A continuación, se presenta, como un ejemplo de aplicación de las técnicas de modelamiento y simulación computacional, el estudio de la conductividad protónica de una membrana polimérica base quitosano.

5. Estudio de la conductividad protónica de membranas base quitosano usando modelamiento y simulación computacional

Como ha sido señalado en la sección 3 de este capítulo, uno de los obstáculos a superar, para elevar la eficiencia de una celda de combustible del tipo intercambio protónico, es aumentar la conductividad protónica del electrolito de membrana polimérica. Los procesos experimentales de síntesis y caracterización de membranas de diferentes materiales han resultado costosos y emplean tiempos largos de experimentación. Por lo que los estudios teóricos, empleando modelamiento y simulación computacional, son de enorme apoyo para los experimentalistas, tal y como se mencionó en la sección 2.

Una vez que se cuenta con el equipo necesario se estará en condiciones de realizar cualquier estudio referente a los fenómenos que se producen en las distintas regiones de la celda de combustible. Entre ellos, la conductividad protónica de membranas poliméricas base quitosano.

Siguiendo el esquema de la figura 2, se tiene que para dar inicio al proceso, es necesario, primeramente, considerar y modelar los aspectos físicos y químicos de todo el sistema real a estudiar. Existen cuatro aspectos importantes a modelar en este estudio:

- Modelado de la membrana polimérica, la cual se construye usando como estructura base un monómero de quitosano reticulado con glutaraldehído. El quitosano es un material que fácilmente puede ser obtenido de la cáscara del camarón, y es un polisacárido de cadena lineal, esto permite sintetizarlo en

forma de cadena polimérica. Para la formación de la membrana, es necesario realizar un proceso de reticulamiento con alguna otra molécula. El proceso de reticulamiento es una reacción química que permite la formación de una red tridimensional formada por la unión de diferentes cadenas poliméricas. La figura 7 muestra la estructura química base de quitosano reticulado con glutaraldehído, con la cual se construye la membrana polimérica.

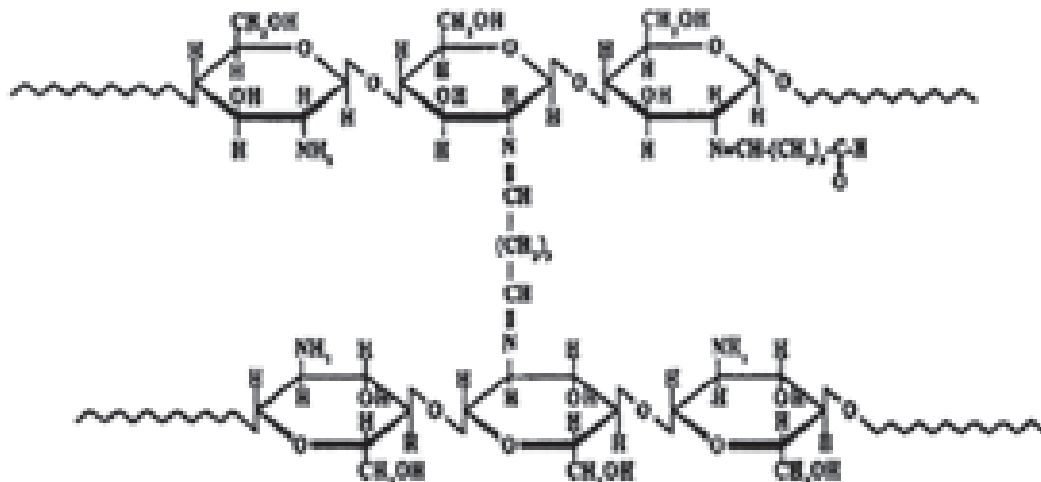


Figura 7. Estructura química de quitosano reticulado con glutaraldehído.
La estructura es la base para construir la membrana polimérica.

- Hidratación de la membrana, ya que de esa manera se logra, junto con la temperatura, la movilidad de las especies iónicas dentro de ella. La hidratación de la membrana se modela haciendo interactuar cierto número de moléculas de agua (H_2O) con la membrana.
- Especies iónicas móviles. Son una aproximación de los iones de hidrógeno y que, al ser transportadas a lo largo de la membrana, permiten obtener información para el cálculo de la conductividad protónica y determinar, además, el mecanismo de conducción. En este estudio se usaron iones de hidronio (H_3O^+) y de hidroxilo (OH^-) como especies iónicas móviles.
- Porción de la membrana interactuando con agua y especies iónicas a diferente temperatura. Este aspecto se modela mediante una celda de simulación con condiciones periódicas; de esta manera consideramos sólo una parte representativa de todo el sistema con un número relativamente pequeño de átomos, lo cual facilita el siguiente paso que es la simulación.

El proceso de simulación requiere del desarrollo del siguiente esquema computacional: *a)* elección del campo de fuerzas a usarse; *b)* la construcción de los elementos usados en la celda de simulación; *c)* optimización de la geometría de esos elementos; *d)* la construcción de la celda de simulación; *e)* minimización de la energía de la celda de simulación; *f)* dinámica molecular de la celda de simulación, y, finalmente, *g)* obtención y análisis de resultados.

Conforme al esquema anterior, después de elegir el campo de fuerza a usar, se procede a construir los componentes químicos que se necesitan para este estudio en particular: cadena polimérica base quitosano reticulado con glutaraldehído, moléculas de agua (H_2O), iones de hidronio (H_3O^+), iones de hidroxilo (OH^-). La figura 8 muestra todas estas estructuras después de haber realizado el proceso de minimización de la energía. Esta tarea se realiza usando las herramientas de la interface de un programa comercial.

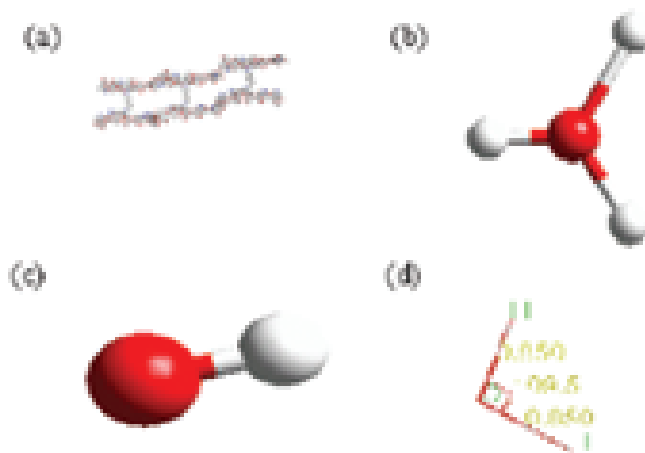


Figura 8. Estructuras para modelamiento del sistema real: a) quitosano reticulado con glutaraldehido; b) ión de hidronio (H_3O^+); c) ión de hidroxilo (OH^-); d) molécula de agua (H_2O).

Una vez que las componentes del sistema fueron obtenidas y sometidas a un proceso de minimización de la energía, la celda de simulación (figura 9) se construye. El contenido de la celda de simulación consiste en: una cadena polimérica de 3 unidades básica de quitosano reticulado con glutaraldehido, 155 moléculas de agua, 10 iones de hidronio y 10 iones de hidroxilo. Estas cantidades garantizan el equilibrio de carga del sistema así como su pH. Después de someter a la celda al proceso de optimización de la geometría, se procede a realizar la dinámica molecular en dos etapas: la etapa de equilibrio y la etapa de producción o de recolección de datos para el cálculo de la conductividad protónica de la membrana. El propósito de la etapa de equilibrio es llevar al sistema a la configuración más estable en concordancia con la temperatura y presión de estudio. Además, al final de esta etapa, se calcula la densidad del sistema.

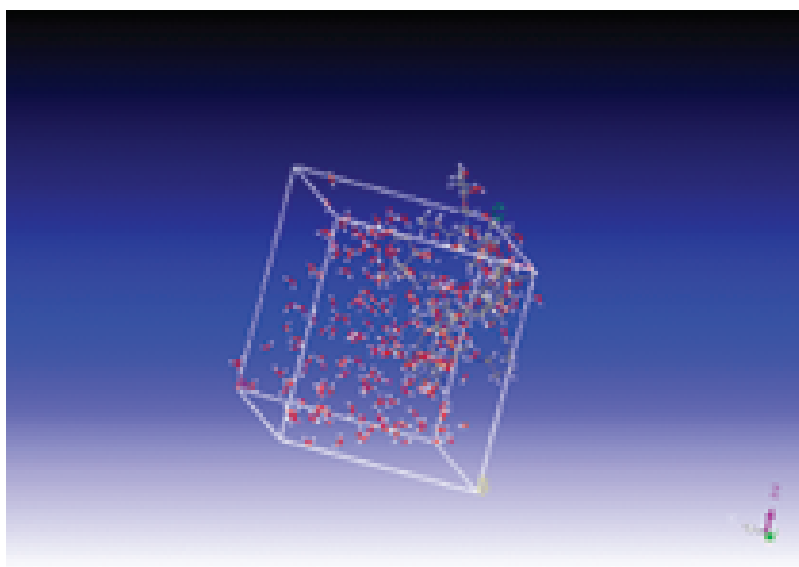


Figura 9. Celda de simulación del sistema real después de realizar el proceso de minimización de la energía. La celda ya está en condiciones para efectuar el proceso de dinámica molecular.

La etapa de producción de la dinámica molecular muestra datos o resultados sobre la posición de cada átomo en función del tiempo $R_i(t)$, el volumen de la celda V , el tiempo de simulación t , que, junto con el valor de la carga elemental e , la temperatura $T= 300^\circ K$, la constante de Boltzman k y el número de cargas en exceso o déficit que existen en las especies iónicas z_i permiten calcular la conductividad iónica de la membrana a través de la ecuación:

$$\sigma = \frac{e^2}{6iVkT} \left(\sum_i z_i^2 \langle [R_i(t) - R_i(0)]^2 \rangle + 2 \sum_{i,j} z_i z_j \langle [R_i(t) - R_i(0)][R_j(t) - R_j(0)] \rangle \right) \quad (1)$$

Para este estudio en particular, se obtuvo un valor teórico de la conductividad iónica de $1.23 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ que comparado con el valor experimental reportado por K.A.M. Creber *et al.* (*Journal of Applied Polymer Science*, vol. 89, 2003, pp.306-317) da un porcentaje de error de 5.38%, lo cual garantiza la efectividad, en este caso, del método de modelamiento y simulación computacional.

Otra ventaja de la simulación es que en el proceso de dinámica molecular se genera una película que nos permite observar el comportamiento de las especies iónicas dentro de la membrana en diferentes instantes de tiempo. En la figura 10, por ejemplo, se aprecia el comportamiento del hidroxilo en dos instantes de tiempo diferentes.

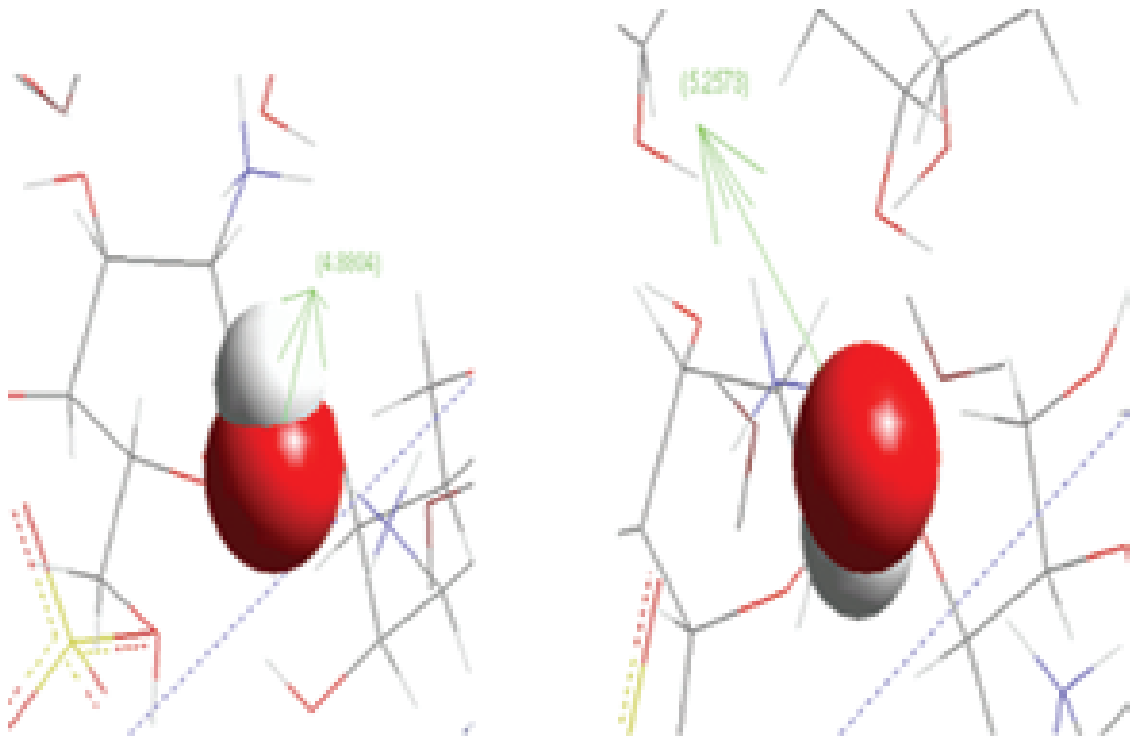


Figura 10. Comportamiento de un ión de hidroxilo dentro de la membrana en dos instantes de tiempo diferentes. Estas imágenes fueron amplificadas con las herramientas de la interface del software comercial.

En la figura 11, se observa lo correspondiente al hidronio en cuatro instantes de tiempo diferentes. Estas imágenes permiten determinar el mecanismo de conducción de las especies iónicas dentro de la membrana.

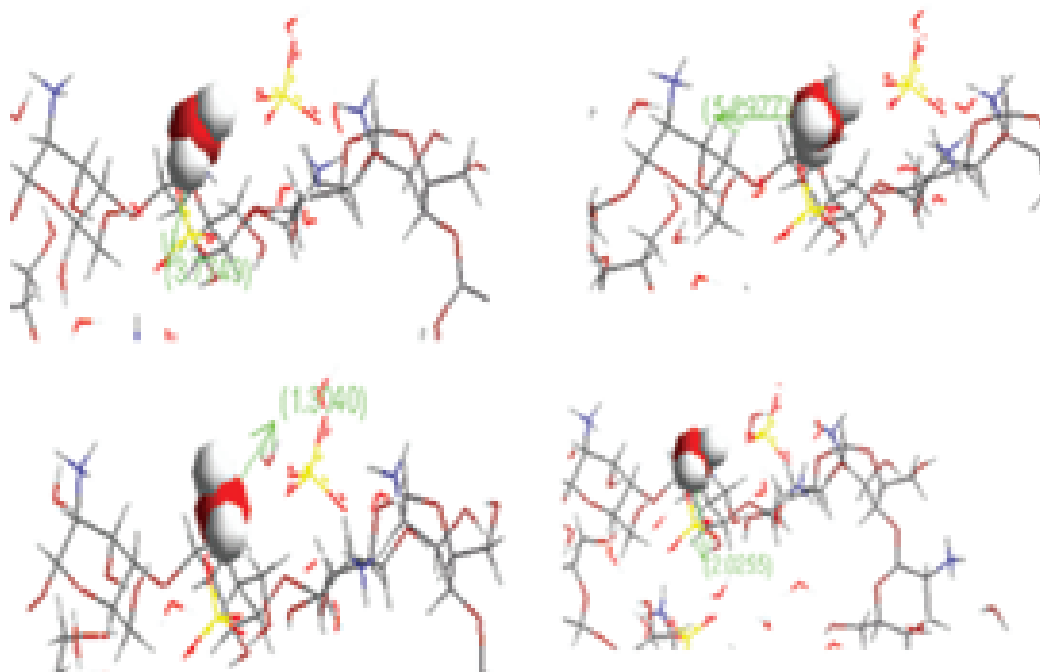


Figura 11. Comportamiento de un ión de hidronio dentro de la membrana en cuatro instantes de tiempo diferentes.

6. Conclusiones

Las técnicas de modelamiento y simulación computacional constituyen una tercera forma de realizar investigación científica en áreas como la física, química, biología y ciencia de materiales. Las técnicas son de enorme apoyo para el diseño y optimización de nuevos materiales para celdas de combustible; de igual manera, son importantes para determinar teóricamente los aspectos físicos que permitan mejorar la funcionalidad de materiales ya existentes, usados para el desarrollo de celdas de combustible. Varios de los fenómenos que ocurren en las distintas partes de una celda de combustible pueden ser modelados, y es posible realizar su simulación usando software comercial. Si se cuenta con el hardware y software adecuados, las técnicas pueden auxiliar para reducir los costos de síntesis de los materiales, mejorar la eficiencia energética de la celda de combustible, disminuir los riesgos de experimentación y aumentar la productividad. Por todo lo anterior, es recomendable que los grupos de investigación dedicados al desarrollo de materiales para celdas de combustible cuenten con un laboratorio de modelamiento y simulación computacional y que, además, se inicie o fortalezca la formación de recursos humanos en esta área de la investigación.

Bibliografía

- [1] Sorensen, Bent, *Hydrogen and fuel cells*. Elsevier Academic Express, USA, 2004.
- [2] Leach, Andrew R., *Molecular modelling: principles and applications*, 2nd ed., Pearson Education, Great Britain, 2001.
- [3] Frenkel, Daan y Smit Berend, *Understanding molecular simulation: from algorithms to application*, Academic Press, Great Britain, 2002.
- [4] Cuevas, Gabriel y Fernando Cortés, *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, México, 2003.
- [5] Accelrys, “Application guides”, en www.accelrys.com, USA, 2009.
- [6] O’Hayre, *Fuel cell fundamental*, John Wiley and Sons, Inc., USA, 2006.
- [7] De Jong Wibe A y Teresa L. Windus, *Scientific Challenges: linking across scales*, US. Department of energy, USA, 2005.
- [8] López-Chávez E, *et al.*, “Molecular modeling and simulation of ion-conductivity in chitosan membranes”, en *Polymer*, USA, vol. 46, núm. 18, 2005, pp.7519-7527.
- [9] Wang, Ying, *et al.*, “Ionic conductivity and related properties of crosslinked chitosan membranes”, en *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 2003, pp.306-317
- [10] Guijal, E, *et al.*, “Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies”, en *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 37, núm. 4, 1998, pp.1454-1463.
- [11] Muller-Plathé, F, “Permeation of polymers a computational approach”, en *Acta Polymer*.vol. 45, 1994, pp.259-293.

Biblioteca
BE
del
Estudiante

Coordinación técnica:
Aarón E. Aguilar Almanza
Hugo Hilario Blancas Pérez
Mtro. Héctor Castañeda Ibarra
Sergio Javier Cortés Becerril
Raúl Lara Gutiérrez

Hidrógeno:
Introducción a la Energía Limpia
se terminó de imprimir en el
mes de agosto de 2009, en los talleres de la
Universidad Autónoma de la Ciudad de México,
con un tiraje de 1000 ejemplares.

HIDRÓGENO: Introducción a la energía limpia

La energía es la fuente de vida de una sociedad y de una economía. Sin embargo, los daños a la salud y al medio ambiente se acentúan día a día, y éstos se deben a la contaminación atmosférica que proviene de la generación de energía en los procesos industriales de transformación y de la quema de los combustibles fósiles en el autotransporte. La producción de energía a partir de hidrógeno, proveniente de fuentes renovables, representa una visión hacia el futuro. Las tecnologías del hidrógeno y las celdas de combustible, desarrolladas ampliamente en el curso precongreso de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, son tratadas en este libro como una tecnología de conversión de energía que se encuentra en desarrollo, las cuales presentan ventajas inherentes a los procesos de conversión electroquímica comparados con los procesos de combustión térmica.

Desde hace algunos años, la tecnología y ciencia del Hidrógeno está teniendo un fuerte impacto en todos los sectores del desarrollo científico, económico, industrial pero sobre todo en el aspecto ambiental. Por ello, el objetivo de los compiladores de esta obra, los doctores Rosa de Guadalupe González Huerta y Ernesto López Chávez, es el de proporcionar una serie de tópicos actualizados y suficientemente detallados para que los estudiantes e investigadores puedan tener una visión clara de las principales etapas de la tecnología del Hidrógeno. La experiencia y calidad de los autores de los artículos de este libro, los cuales trabajan en algunos de los principales centros de investigación y universidades de México, garantizan que Hidrógeno: Introducción a la energía limpia sea un libro especialmente útil para aquellos que sientan la necesidad de conocer sobre el desarrollo y perspectivas en esta área.

Rosa de Guadalupe González Huerta es investigadora de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE) del Instituto Politécnico Nacional, además de pertenecer al Sistema Nacional de Investigadores, y formar parte de la mesa directiva de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno. Ernesto López Chávez es profesor-investigador de la Universidad Autónoma de la Ciudad de México, es fundador del Programa de Ingeniería Molecular y Nuevos Materiales (PIMNMA) de la misma Universidad, ha sido coordinador general del Concurso Nacional de aparatos y experimentos de Física en 2005 y del VIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana de Hidrógeno en 2008, pertenece también al Sistema Nacional de Investigadores.