

Celdas de Combustible

Dr. Casimiro Gómez González
Facultad de Electrónica, UPAEP
correo: casimiro.gomez@upaep.mx
Tel: 222 229 9428

Primavera 2010

Prólogo

El presente material es producto del estudio realizado para diseñar celdas de combustible

El autor
Casimiro Gómez González
Doctor en Ingeniería Mecatrónica

Índice general

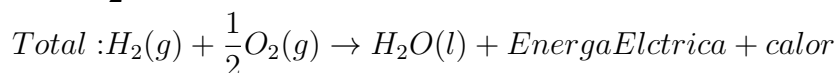
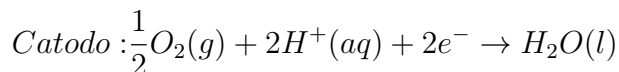
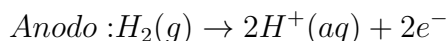
Prólogo	III
1. Introducción	1
1.1. Breve descripción histórica	3
1.2. Modelos matemáticos	5
2. Análisis Termodinámico	7
2.1. Entalpía	7
2.1.1. Ejemplo 2-1: Calculando la entalpía del agua	8
2.2. Calor Específico	8
2.3. Entropía	12
2.4. Cambio de la energía libre de la Reacción Química	13
3. Modelos matemáticos de micro fluidos	19
3.1. Escalamiento	19
3.2. Ecuación de Navier-Stokes para micro fluidos	20
3.2.1. Derivada material	20

Capítulo 1

Introducción

Una celda de combustible consiste de un electrodo cargado negativamente (ánodo), un electrodo cargado positivamente (cátodo), y un electrolito de membrana. El hidrógeno es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido en el cátodo. Los protones son transportados desde el ánodo a el cátodo a través del electrolito de membrana, y los electrones son transportados a el cátodo a través del circuito externo. En la naturaleza, las moléculas no pueden estar en estado iónico, por lo tanto se recombinan inmediatamente con otras moléculas para regresar a su estado neutral. Los protones de hidrógeno en las celdas de combustible permanecen en estado iónico viajando de molécula a molécula a través del uso de materiales especiales. Los protones viajan a través de la membrana de polímero hecha de ácido persulfonato con una estructura de Teflón. Los electrones son atraídos a el material conductor y viajan a el carga cuando se necesita. En el cátodo, el oxígeno reacciona con protones y electrones, formando agua y produciendo calor. Tanto el ánodo y como el cátodo contiene un catalizador para incrementar la velocidad del proceso electroquímico, como se muestra en la figura 1.1.

Una celda de combustible típica (celda de combustible con membrana de intercambio protónico) tiene las siguientes reacciones:



Los reactantes son transportados por difusión y/o convección a la superficie catalizada del electrodo donde las reacciones electroquímicas se realizan. El agua y el calor

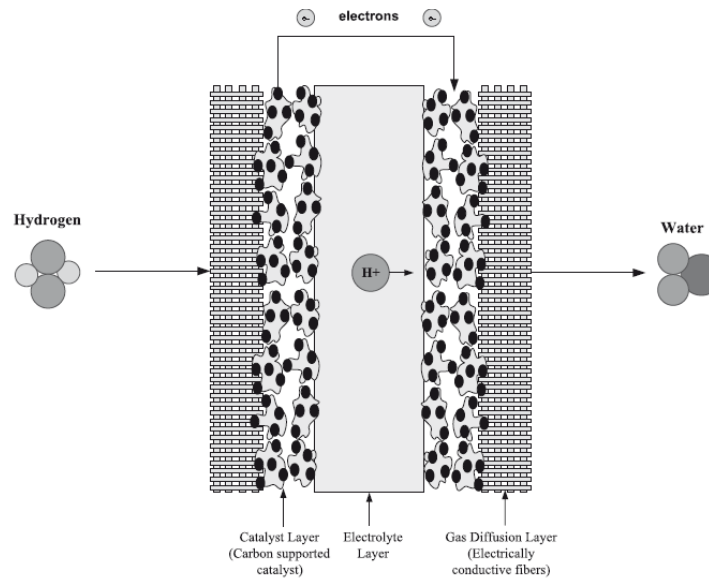


Figura 1.1: Configuración de una simple Celda de combustible

generados por la celda de combustible deben ser continuamente removidos y pueden ser un tema muy importante en el comportamiento de la celda de combustible.

La pila básica de celdas de combustible PEM consiste de una membrana de intercambio protónico (PEM), capas de catalizador y capas de difusores de gas, placas de flujo de campo, juntas y placas de extremo. Esta compuesta de los siguientes elementos:

- **Membrana de Intercambio Protónico.-** La cual permite que los protones de Hidrógeno viajen del ánodo al cátodo y esta compuesta por una Membrana ácida de Persulfatos (nafion 112, 115, 117).
- **Capas de catalizador.-** Rompe el combustible en protones y electrones. Los protones se combinan con el oxidante para formar agua en el cátodo de la celda de combustible. Los electrones viajan a la carga. Los catalizadores son de Platino/carbón.
- **Capas del difusor de gas.-** Permite el combustible/oxidante viajar a través de las capas porosas, mientras se colectan electrones. Esta formado por paños de carbón o papel Toray.
- **Placas de flujo de campo.-** distribuye el combustible y el oxidante a la capa de difusión de gas. Esta hecho de grafito, o de acero inoxidable.

- **Juntas.-** Evitar fugas de combustible y ayuda a distribuir la presión uniformemente. Esta hecha de silicón, o Teflón.
- **Placas de terminación.-** Mantiene las capas de la pila en su lugar. Están hechas de acero inoxidable, grafito, polietileno, y PVC.

Algunas ventajas de los sistemas de celdas de combustible son las siguientes:

- Las celdas de combustible tienen el potencial de operar con una alta eficiencia
- Hay muchos tipos de fuentes de combustible y métodos para suministrar combustible a la celda de combustible.
- Las celdas de combustible tienen un diseño altamente escalable.
- Las celdas de combustible no producen contaminación
- Las celdas de combustible tiene un mantenimiento bajo porque no tiene partes móviles
- Las celdas de combustible no necesitan ser recargables, y proporcionan energía instantáneamente cuando se proporciona el combustible.

1.1. Breve descripción histórica

A William Grove se le reconoce el invento de la primera celda de combustible en 1839. Las celdas de combustible no fueron muy investigadas durante los 1800 y principios de los 1900s. Las investigaciones exhaustivas comenzaron durante 1960 en la NASA. Durante la última década, las celdas de combustible han sido investigadas exhaustivamente y están cada vez más cerca de la comercialización. A continuación se presenta un breve resumen histórico.

- En 1800, W. Nicholson y A. Carlisle describieron el proceso de utilizar la electricidad para romper las moléculas del agua
- En 1836, William Grove demuestra el funcionamiento de una celda de combustible
- En 1889, Equipos separados: L. Mond y C. Langer/ C. Wright y C. Thompson/L. Cailletet y L. Colardeau realizaron varios experimentos con celdas de combustible.

- En 1893, F. Ostwald describe las funciones de los componentes de las celdas de combustible.
- En 1896, W. Jacques construye una batería de carbon.
- A principios de 1900, E. Baur y sus estudiantes realizaron experimentos con dispositivos a altas temperaturas.
- En 1960, T. Grubb y L. Niedrach inventaron la tecnología PEMFC en General Electric.
- Desde 1990 hasta el presente, las investigaciones de celdas de combustible han sido intensivas en todos los tipos de celdas de combustible.

El proceso de utilizar electricidad para romper las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno (electrólisis) fue descrito por primera vez en 1800 por William Nicholson y Anthony Carlisle. William Grove inventó la primera celda de combustible en 1839, usando la idea de Nicholson y Carlisle para “recomponer agua”. El realizó esto combinando electrodos en un circuito en serie, con electrodos de platino separados en oxígeno e hidrógeno, sumergidos en un electrolito que es una solución de ácido sulfúrico diluido. La batería de gas, o Celda Grove, generaba 12 amp de corriente y cerca de 1,8 volts. La NASA investigo la tecnología de celdas de combustible tipo PEM para el proyecto Gemini a inicios del programa espacial de los Estados Unidos. Las baterías fueron usadas para los proyectos anteriores de las misiones Mercurio, pero el proyecto Apolo necesitaba una fuente de poder mayor y que durara un periodo de tiempo mayor. Desafortunadamente, las primeras celda de combustible tipo PEM tenían dificultades con la contaminación interna y el filtrado de oxígeno a través de la membrana. General Electric rediseño su celda de combustible, y el nuevo modelo se comporto adecuadamente por el resto de los vuelos de el Gemini. Los diseñadores del proyecto Apolo y los transbordadores espaciales últimamente han escogido las celdas de combustible alcalinas.

General Electric continuo trabajando en celdas de combustible tipo PEM en los 70s, y diseño la tecnología de electrolisis por PEM, la cual proporcionó a la naval de US plantas generadoras de oxígeno. La real naval Británica uso celdas de combustible PEM a principios de los 80s para su flota submarina y durante la década pasada, las celdas de combustible tipo PEM han sido investigadas extensivamente por compañías comerciales para transporte, aplicaciones estacionarias y aplicaciones de potencia portátiles.

1.2. Modelos matemáticos

Los modelos matemáticos recientes para las celdas de combustible tienen las siguientes características:

1. **Número de dimensiones.**- Las ecuaciones que describen la física pueden ser de una, dos o tres dimensiones.
2. **Variable tiempo.**- Considerando el comportamiento o no la variable de tiempo pueden ser modelos estáticos y dinámicos.
3. **Por la cinética del ánodo y el cátodo .**- Se consideran dos modelos principales: Las ecuaciones cinéticas tipo Tafel y las ecuaciones cinéticas tipo Butler-Volmer.
4. **Fase del ánodo y del cátodo.**- Se pueden considerar en fase gaseosa, líquida o una combinación de ambas.
5. **Transporte de masa (ánodo y cátodo).**- Los modelos se pueden basar en la difusión efectiva de Fick, en el modelo Nernst-Planck, en el modelo Nernst-Planck+Schlogl y también en el modelo Maxwell-Stefan.
6. **Transporte de masa (Electrolito)** Los modelos se basan en Nernst-Planck+Schlogl, o en el modelo Nernst-Planck + coeficiente de arrastre o en el modelo Maxwell-Stefan, o bien en la difusión efectiva de Fick.
7. **Humedecimiento de la membrana.**- Aquí los modelos utilizados son termodinámicos o empíricos.
8. **Balance de energía.**- Balance de energía completo o isotérmico [Mase and Mase, 1999].

Capítulo 2

Análisis Termodinámico

La termodinámica es el estudio de los cambios de energía desde un estado a otro. Las predicciones que se pueden hacer usando las ecuaciones termodinámicas son esenciales para entender y modelar el comportamiento de las celdas de combustible desde como las celdas de combustible transforman la energía química en energía eléctrica. Los conceptos termodinámicos básicos permiten predecir el estado del sistema de la celda de combustible.

2.1. Entalpía

Cuando analizamos sistemas termodinámicos, la suma de la energía interna (U) y el producto de la presión y el volumen aparecen frecuentemente esto ha sido denominado “Entalpía” (H) y se representa por:

$$H = U + pV \quad (2.1)$$

Los valores para la energía interna y entalpía pueden obtenerse de tablas termodinámicas donde la temperatura y la presión son conocidas. Cuando analizamos mezclas de líquido vapor en dos fases (como en las celdas de combustible), la energía interna específica y la entalpía específica se pueden calcular utilizando las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente.

$$u = (1 - x)u_f + xu_g = u_f + x(u_g - u_f) \quad (2.2)$$

$$h = (1 - x)h_f + xh_g = h_f + x(h_g - h_f) \quad (2.3)$$

2.1.1. Ejemplo 2-1: Calculando la entalpía del agua

Suponiendo agua con una presión de 1psi y a una temperatura de 100 C.

(a) Calcular la entalpía.

Buscando en tablas para la presión y la temperatura indicadas: $v = 1,696 m^3/kg$ y $u = 2506,7 kJ/kg$ entonces, sustituyendo en 2.1

$$H = 2506,7 \frac{kJ}{kg} + (6894,76 \frac{N}{m^2}) (1,696 \frac{m^3}{kg}) (\frac{1 kJ}{10^3 Nm}) \quad (2.4)$$

$$H = 2518,4 \frac{kJ}{kg} \quad (2.5)$$

Se considera que $1psi = 6894,76 N/m^2$.

(b) Si el agua es calentada a 80C, calcular la entalpía con una energía interna específica de $400 kJ/kg$.

Revisando las tablas termodinámicas, la energía interna proporcionada esta entre los valores de u_f y u_g a 80C, de tal forma, que el estado del agua en una mezcla líquido-vapor. La calidad de la mezcla se puede obtener de la ecuación 2.2:

$$x = \frac{u - u_f}{u_g - u} = \frac{400 - 334,86}{2482,2 - 400} = 0,0313 \quad (2.6)$$

Con los valores obtenidos por tablas,

$$h = (1 - x)h_f + xh_g = (1 - 0,0313) * 334,91 + 0,0313 * 2643,7 = 407,14 \frac{kJ}{kg} \quad (2.7)$$

La entalpía de formación para una sustancia es la cantidad de calor absorbida o liberada cuando una mol de la sustancia es formada a partir de sustancias elementales en el estado de referencia. La entalpía de las sustancias en su estados de ocurrencia natural es definido como cero en el estado de referencia (el estado de referencia es típicamente considerado a $T_{ref} = 25C$ y $P_{ref} = 1atm$). Por ejemplo, el hidrógeno y oxígeno en sus estados de referencia son moléculas diatómicas (H_2 y O_2) y de esta forma, la entalpía de formación para el H_2 y O_2 a a $T_{ref} = 25C$ y $P_{ref} = 1atm$ es igual a cero. La entalpía de formación es típicamente determinada por mediciones de laboratorio, y puede ser encontrada en tablas termodinámicas.

2.2. Calor Específico

Otra propiedad importante en la termodinámica y el estudio de la celdas de combustible son las de calor específico- el cual es muy útil cuando se usa el modelo de gas

ideal. El calor específico (o capacidad calorífica) puede ser definido para sustancias puras, y comprensibles como la derivada parcial de $u(T, v)$ y $h(T, p)$:

$$c_v = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \quad (2.8)$$

$$c_p = \left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_p \quad (2.9)$$

donde v y p son variables que son mantenidas constantes cuando se realiza la diferenciación. c_v es una función de v y T , y c_p es una función de T y p . El calor específico esta disponible en muchas tablas termodinámicas. El cociente de los calores específicos es llamado coeficiente de calor específico (k), y se puede definir:

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad (2.10)$$

Los valores para v , u , y h pueden ser obtenidos en estado líquido usando los datos para líquido saturado. Para simplificar los calculos que involucran solidos y líquidos, el volumen específico se supone normalmente constante y la energía interna específica se supone que varía solamente con la temperatura. Cuando una sustancia es definida de esta manera, es llamada “incompresible”. Porque los valores para v , u y h varia solo ligeramente con cambios en la presión a temperatura constante, los siguiente se puede suponer en la mayoría de los calculos de ingeniería:

$$v(T, p) \approx v_f(T) \quad (2.11)$$

$$u(T, p) \approx u_f(T) \quad (2.12)$$

De esta forma, sustituyendo 2.11 y 2.12 en la ecuación 2.1, y despues de derivar:

$$h(T, p) = u_f(T) + pv_f(T) = h_f(T) + v_f(T)(p - p_{sat}(T)) \quad (2.13)$$

Cuando una sustancia es modelada como incompresibles, los calores específicos se suponen iguales $c_p = c_v$. Los cambios en la energía interna específica y en la entalpia específica entre dos estados son funciones de la temperatura y pueden ser calculados usando el calor específico a una temperatura constante:

$$u_2 - u_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (2.14)$$

$$h_2 - h_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT + v(p_2 - p_1) \quad (2.15)$$

donde $c_p(T)$ es el calor específico a presión constante.

Las relaciones entre Temperatura/Presión/volumen específico para gases en muchos estados pueden ser aproximados por las leyes de gases ideales:

$$pv = RT \quad (2.16)$$

donde p es la presión, v es el volumen específico, T es la temperatura, y R es la constante de gas ideal. Si consideramos que $v = V/n$, obtenemos la siguiente ecuación:

$$pV = nRT \quad (2.17)$$

Cuando el modelo de gas ideal es usado, la energía interna específica y la entalpía específica depende solamente de la temperatura, así:

$$u_2(T_2) - u_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) dT \quad (2.18)$$

$$h_2(T_2) - h_1(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (2.19)$$

Las relaciones entre el calor específico de los gases ideales pueden ser expresados por:

$$c_p(T) = c_v(T) + R \quad (2.20)$$

Hay varias alternativas para las ecuaciones del calor específico. Una que es fácil de integrar es la forma polinomial:

$$\frac{c_p}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \varepsilon T^4 \quad (2.21)$$

Los valores para α , β , γ , δ y ε se pueden encontrar en muchas tablas termodinámicas y se puede encontrar en el sitio web del NIST. Usando tablas para gases ideales, la entalpía se puede obtener a partir de:

$$\Delta h_T = h_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta c_p dT \quad (2.22)$$

donde $h_{298,15}$ es la entalpia a la temperatura de referencia. El calor específico promedio se puede aproximar como una función lienal de la temperatura:

$$\bar{c}_p = c_p \left(\frac{T + T_{ref}}{2} \right) \quad (2.23)$$

donde \bar{c}_p es el calor específico promedio a temperatura constante, T es la temperatura dada, y $T_{ref} = 25^\circ C$.

La entalpia de un gas seco es

$$h_g = c_{pg}T \quad (2.24)$$

donde h_g es la entalpia del gas seco, J/g , C_{pg} es el calor específico del gas, J/gK y T es la temperatura en $^\circ C$.

Cuando tratamos con mezclas de dos fases líquido-vapor, las ecuaciones 2.20 hasta la 2.24 son útiles. La entalpia del vapor de agua es

$$h_v = c_{pv}t + h_{fg} \quad (2.25)$$

donde h_{fg} es el calor de evaporación, $2500 J/g$ a $0^\circ C$. La entalpia en el gas húmedo es entonces:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x(c_{pv}t + h_{fg}) \quad (2.26)$$

y las unidades son J/g del gas seco.

La entalpia del agua líquida es

$$h_w = c_{pw}t \quad (2.27)$$

Si el gas contiene tanto agua como vapor, la entalpia se puede encontrar por:

$$h_{vg} = c_{pg}t + x_v(c_{pv}t + h_{fg}) + x_w c_{pw}t \quad (2.28)$$

donde x_v es el contenido de vapor de agua y x_w es el contenido de agua líquida. El contenido total de agua es

$$x = x_v + x_w \quad (2.29)$$

El aire que entra en la celda es generalmente humidificado para prevenir que la membrana cercana a la entrada de aire se seque. El aire entra a la celda relativamente seco. A menor temperatura, menor cantidad de agua es necesaria para humidificar la celda que a altas temperaturas. Como el aire de la celda es calentado y la presión se incrementa, es necesaria mas y mas agua.

2.3. Entropía

La entropía puede ser definida como la cantidad de “desorden” en un sistema, y se expresa como:

$$S_2 - S_1 = \left[\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right] \quad (2.30)$$

Esto es válido para cualquier proceso reversible que enlace dos estados. La entropía es calculada de la misma manera que la entalpía - usando las propiedades v , u y h . Cuando tratamos con mezclas de dos fases líquido-vapor como en las celdas de combustible, la entropía específica puede ser calculada de la misma forma que la entalpía:

$$s = (1 - x)s_f + xs_g = s_f + x(s_g - s_f) \quad (2.31)$$

Como la entalpía, los valores para v , u y h varían ligeramente con los cambios de presión a temperatura fija; por lo tanto, lo siguiente se puede suponer en la mayoría de los cálculos de ingeniería:

$$s(T, p) = s_f(T) \quad (2.32)$$

Cuando un sistema puro y comprensible se somete a un proceso reversible en la ausencia de gravedad y de movimiento general del sistema, el balance de energía se puede escribir como:

$$\delta Q_{int,rev} = dU + \delta W_{int,rev} \quad (2.33)$$

En un sistema comprensible simple, el trabajo puede ser definido como:

$$\delta W_{int,rev} = pdV \quad (2.34)$$

Sustituyendo la ecuación 2.34 en 2.33, obtenemos:

$$TdS = dU - pdV \quad (2.35)$$

Otra ecuación útil se puede obtener sustituyendo en la ecuación 2.1:

$$TdS = dH - Vdp \quad (2.36)$$

Aún cuando estas ecuaciones se han obtenido considerando un proceso reversible internamente, los cambios de entropía calculados con estas ecuaciones son válidas

para el cambio en cualquier proceso del sistema, reversible o irreversible, entre dos estados de equilibrio.

Cuando el modelo de gas ideal es usado, la entropía específica depende solamente de la temperatura y puede derivarse de las ecuaciones 2.35 y 2.36 por lo tanto:

$$s_2(T_2, v_2) - s_1(T_1, v_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (2.37)$$

$$s_2(T_2, p_2) - s_1(T_1, p_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2.38)$$

Como la entalpía, la entropía puede obtenerse usando las tablas de gas ideal:

$$\Delta s_T = s_{298,15} + \int_{298,15}^T \Delta c_p dT \quad (2.39)$$

donde $s_{298,15}$ es la entropía a la temperatura de referencia.

2.4. Cambio de la energía libre de la Reacción Química

La conversión de los cambios de la energía libre asociados con una reacción química directamente en energía eléctrica es debido a la conversión de energía electroquímica. Estos cambios de la energía libre es una medida del máximo trabajo eléctrico (W_{elec}) que un sistema puede realizar a una temperatura y presión constante desde la reacción. Esto es calculado por el cambio negativo en la energía libre de Gibbs (ΔG) para el proceso, y puede expresarse en cantidades molares como:

$$W_{elec} = -\Delta G \quad (2.40)$$

Esta energía libre de Gibbs es la energía necesaria para un sistema a temperatura constante con un volumen despreciable, menos cualquier energía transferida al ambiente debido al flujo de calor. Esta ecuación es válida a cualquier temperatura y presión constante para muchos sistemas de celdas de combustible. De la segunda ley de la termodinámica, el cambio en la energía libre, o máximo trabajo utilizable, puede ser obtenido cuando una celda de combustible “perfecta” trabaja irreversiblemente es dependiente de la temperatura. así, W_{elec} , la potencia eléctrica de salida, es

$$W_{elec} = \Delta G = \Delta H - T\Delta \quad (2.41)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, H es el calor contenido (Entalpía de formación), T es la temperatura absoluta, y S es la entropía. La energía libre de Gibbs es igual a la entalpía si el cambio de entropía es cero. Como se puede ver por la definición de la función de la energía libre de Gibbs, es una función decreciente con la temperatura, pero la tendencia es complicada por la dependencia de la temperatura tanto de la entalpía como de la entropía. El término $T\Delta S$ crece más rápido incrementando T que el término ΔH debido a su mayor dependencia de la temperatura, debido a que tiene la forma $T\ln(\frac{T}{T_0})$, mientras que la entalpía es simplemente $(T - T_0)$.

El potencial de un sistema para realizar trabajo eléctrico por cambios, Q (coulombs), a través de las diferencias de potencial eléctrico, E en volts, es:

$$W_{elec} = EQ \quad (2.42)$$

Si el cambio se supone que es llevado a cabo por electrones:

$$Q = nF \quad (2.43)$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos y F es la constante de Faraday (96,485 coulombs por mol de electrones). Combinando las tres últimas ecuaciones para calcular el máximo voltaje reversible proporcionado por la celda:

$$\Delta G = -nFE_r \quad (2.44)$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos y F es la constante de Faraday, y E_r es el potencial estandar reversible.

Las relaciones entre el voltaje y temperatura es derivada tomando la energía libre, linealizando alrededor de las condiciones estandar de $25^\circ C$, y asumiendo que los cambios de entalpía ΔH no cambia con la temperatura:

$$E_r = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta H - T\Delta S}{nF} \quad (2.45)$$

$$\Delta E_r = \left(\frac{dE_r}{dT}\right)(T - 25) = \frac{\Delta S}{nF}(T - 25) \quad (2.46)$$

donde E_r es el voltaje reversible de estado estandar, y ΔG_{rxn} es el cambio de la energía libre estandar para la reacción. El cambio de entropía es negativo; por lo tanto, el voltaje de circuito abierto disminuye con el incremento de temperatura. La celda de combustible es teóricamente más eficiente a bajas temperaturas. Sin embargo, el transporte de masa y la conducción iónica son más rápidas a altas temperaturas, y esto compensa las caídas del voltaje a circuito abierto.

Para cualquier reacción química



Los cambios en la energía libre de Gibbs entre los productos y reactivos es

$$\Delta G = mG_c + nG_D - jG_A - kG_B \quad (2.48)$$

En el caso de una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno bajo condiciones de estado estándar:

$$\begin{aligned} H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) &\rightarrow H_2O(l) \\ (\Delta H = -285,8 \text{ kJ/mol}; \Delta G = -237,3 \text{ kJ/mol}) \\ E_{H_2/O_2} &= \frac{-237,3 \text{ kJ/mol}}{2 \text{ mol} * 96485 \text{ C/mol}} = 1,229 \text{ V} \end{aligned}$$

A presiones y temperaturas estándar, este es el voltaje más alto obtenido de una celda de combustible hidrógeno-oxígeno. Muchas de las reacciones de celdas de combustible tienen voltajes en el rango de 0,8 a 1,5 V. Para obtener voltajes más elevados, varias celdas de combustible tienen que conectarse en serie.

Las celdas de combustible pueden trabajar a cualquier presión, y comúnmente es una ventaja trabajar a presiones superiores a la atmosférica. Los rangos típicos para las celdas de combustible son presiones atmosféricas de 6 a 7 bars. El cambio en la energía libre de Gibbs relacionada con la presión es:

$$dG = V_m dP \quad (2.49)$$

donde V_m es el volumen molar (m^3/mol), y P es la presión en pascales. Para un gas ideal:

$$PV_m = RT \quad (2.50)$$

Por lo tanto:

$$dG = RT \frac{dP}{P} \quad (2.51)$$

Después de integrar:

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.52)$$

donde G_0 es la energía libre de Gibbs a presión y temperatura estandar (25°C y 1 atm), y P_0 es la presión estandar (1 atm), la cual es una forma de la ecuación de Nernst.

Si la ecuación 2.52 es sustituida en la ecuación 2.48 para cada sustancia obtenemos:

$$G = G_0 + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P_0}\right)^m \left(\frac{P_D}{P_0}\right)^n}{\left(\frac{P_A}{P_0}\right)^j \left(\frac{P_B}{P_0}\right)^k} \quad (2.53)$$

donde P es la presión parcial de los reactantes o especies producto, y P_0 es la presión de referencia.

Para la reacción de una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno, la ecuación de Nernst es

$$G = G_0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.54)$$

Por lo tanto, el potencial de la celda como función de la temperatura y presión es:

$$G = \left(\frac{\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF} \right) + RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.55)$$

Para condiciones no estandar, el voltaje reversible de la celda de combustible puede ser calculada desde el balance energético entre los reactantes y los productos. Las ecuaciones 2.56 reduce a la forma común de la ecuación de Nernst:

$$E_t = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i \alpha_i^{v_i} \right] \quad (2.56)$$

donde R es la constante de gas ideal, T es la temperatura, α_i es la actividad de la especie i , v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i , y E_r es el voltaje reversible en estado estandar, el cual es una función de la temperatura y presión.

La reacción de la celda de combustible de oxígeno-hidrógeno es escrita usando la ecuación de Nernst:

$$E = E_r - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{\alpha_{H_2} \alpha_{O_2}^{1/2}} \quad (2.57)$$

donde E es el voltaje de la celda, E_r es el voltaje reversible en estado estandar, R es la constante de gas universal, T es la temperatura absoluta, N es el número de electrones consumidos en la reacción, F es la constante de Faraday. Si la celda de combustible esta trabajando abajo de $100^\circ C$, la actividad del agua puede ser ajustada a 1 porque el agua se supone en estado líquido. A presiones absolutas de $1,00 atm$ (como a nivel del mar en un día normal), con una concentración efectiva de $1,00 \text{ mol de } H^+$ por litro de el ácido electrolitro, la razón de $1,00^{1/2} : 1,00 = 1$, y $\ln 1 = 0$. Por lo tanto $E = E_r$. El potencial estandar del electrodo es realizado cuando los productos y reactantes estan en sus estados estandar.

A temperatura y presión estandar, el potencial teórico de una celda de combustible hidrógeno-aire puede ser calculado como sigue:

$$E = 1,229 - \frac{8,314(J/(mol * K)) * 298,15}{2 * 96485(C/mol)} \ln \frac{1}{1 * 0,21^{1/2}} = 1,219V \quad (2.58)$$

El potencial entre el catodo de oxígeno donde la reducción ocurre y el ánodo de hidrógeno en donde la oxidación ocurre será de 1.229 V a condiciones estandares cuando no fluye corriente. Cuando una carga se conecta a los dos electrodos, la corriente fluirá conforme halla una reacción entre el hidrógeno y oxígeno. Si la corriente es pequeña, la eficiencia de la celda (medida en voltaje) puede ser mayor que 0.9 V , con una eficiencia mayor que 90% . Esta eficiencia es mayor que los complejos sistemas de las máquinas térmicas, los cuales pueden alcanzar una eficiencia máxima del 60% .

Suponiendo que los gases son ideales (la actividad de los gases son iguales a sus presiones parciales, y la actividad del agua es igual a la unidad), la ecuación 2.56 se puede reescribir:

$$E_t = E_r - \frac{RT}{nF} \ln \left[\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i} \right] \quad (2.59)$$

donde p_i es la presión parcial de especies i , y p_0 es la presión de referencia. Para gases ideales o para estimaciones de gases no ideales, la presión parcial de las especies A , p_A^* puede ser expresada como un producto de la presión total P_A y la fracción molar x_A de las especies:

$$p_A^* = x_A P_A \quad (2.60)$$

Si la fracción molar de el combustible es desconocida, puede ser estimada tomando el promedio de las condiciones de entrada y salida:

$$X_A = \frac{1 - X_{C,nodo}}{1 + \left(\frac{X_{nodo}}{2}\right) \left(1 + \frac{\xi_A}{\xi_{A-1}}\right)} \quad (2.61)$$

donde ξ_A es la razón de flujo estequiométrico, X_{nodo} es la razón molar de las especies 2:1 en gas seco, y $X_{C,nodo}$ es:

Capítulo 3

Modelos matemáticos de micro fluidos

El diseño de los micro canales de una micro celda de combustible, se divide en dos secciones, la primera realiza el estudio de los micro canales por donde circula un fluido en una sola fase, es decir se analiza el ánodo por donde circula el metanol mezclado con agua en fase líquida. La segunda sección estudia los micro canales del cátodo, por donde circula el aire, aquí es importante puntualizar que en el cátodo también circula agua, debido a la reacción que allí se presenta, además circulan pequeñas cantidades de bióxido de carbono, por lo tanto el análisis de los micro canales para el cátodo debe considerar que hay sustancias en dos fases: el agua en fase líquida, el aire y el bióxido de carbono en fase gaseosa.

3.1. Escalamiento

Es posible identificar los siguientes efectos de escalamiento cuando utilizamos micro canales por los que fluye un fluido en una sola fase

1. La conducción de calor axial en el fluido.
2. La transferencia de calor entre las paredes y el fluido.
3. La rugosidad de las paredes.
4. La disipación viscosa.

Para una geometría determinada de los micro canales, el flujo de calor debido a la conducción de calor axial depende del número de Reynolds, lo cual es significativo

a bajas velocidades de flujo. Muchos estudios señalan la importancia de considerar las variaciones de las propiedades termo físicas con la temperatura, en particular la variación de la viscosidad y la conductividad térmica, particularmente a valores bajos del número de Reynolds; mientras que la densidad, y calor específico se consideran independientes de la temperatura. La rugosidad de las paredes tiende a afectar el valor del factor de fricción y el valor del número de Reynolds crítico al cual el flujo pasa de ser laminar a turbulento.

3.2. Ecuación de Navier-Stokes para micro fluidos

La segunda ley de Newton aplicada a fluidos se le denomina ecuación de Navier-Stokes. Esto constituye las ecuaciones de movimiento para un campo vectorial de Euler $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$. Para una partícula ordinaria de masa bajo el efecto de fuerzas externas, la segunda ley de Newton establece

$$m d_t \mathbf{v} = \sum_j \mathbf{F}_j \quad (3.1)$$

En Mecánica de fluidos se toma un volumen de fluido como partícula cuya densidad es ρ y la densidad de fuerza es \mathbf{f}_j

3.2.1. Derivada material

Sea un campo vectorial de las velocidades de un fluido $v = v(x(t), y(t), z(t), t)$ y consideramos la aceleración de una partícula en el fluido $a = \frac{dv}{dt}$. Si aplicamos la regla de la cadena obtenemos,

$$\mathbf{a}(t) = \frac{dv}{dt} = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial v}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial v}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dt}{dt} \quad (3.2)$$

Simplificando la notación tenemos

$$(\mathbf{a}(t))_i = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} + \frac{\partial v_i}{\partial t} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \frac{dx_j}{dt} + \frac{\partial v_i}{\partial t} \quad (3.3)$$

Bibliografía

[Mase and Mase, 1999] Mase, G. T. and Mase, G. E. (1999). *CONTINUUM MECHANICS for ENGINEERS*. CRC press, second edition.

