

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOPROCESOS



Proyecto Individual Hidrógeno

IIQ3753

Profesor - Felipe Huerta
Ayudante - Maite Arce

Vicente García

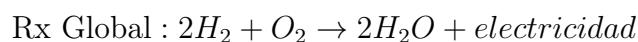
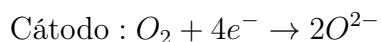
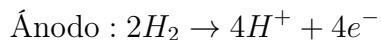
0.1 QUÉ ES UNA CELDA PEMFC

Es un dispositivo electroquímico que convierte energía química en eléctrica de forma directa, mediante una reacción conocida como óxido-reducción. En general una celda de combustible de tipo PEM consta de un ensamblaje membrana electrodo (MEA), el cual contiene el ánodo y el cátodo separados por la membrana de intercambio protónico (PEM). Esta membrana sirve como electrolito y ayuda a conducir los protones del ánodo al cátodo. Durante la operación de la PEMFC, el combustible, en este caso hidrógeno, es oxidado electroquímicamente dentro de la capa catalizadora del ánodo produciendo tanto protones como electrones. Los protones son transportados al cátodo a través de la membrana, mientras que los electrones pasan a través del circuito externo conectado entre el ánodo y cátodo de la PEMFC. Los electrones y protones se combinan con el oxidante, en este caso el oxígeno del aire, dentro de la capa catalizadora del cátodo, produciendo tanto agua como calor [1].

0.2 TIPO DE CELDA DEL PAPER [2]

- Tipo → PEMFC
- Fabricante → ElectroChem Inc.
- Modelo → EFC25-01SP
- Área activa → 0.0025 m^2
- Membrana → Nafion 115 (0.000127 m de espesor)
- Catalizador → Platino soportado en carbono (Pt/C 20 wt %) con carga de 0.1 kg Pt/m^2
- Gas combustible → Hidrógeno puro
- Gas oxidante → Aire (oxígeno no puro)
- Presión → Atmosférica
- Temperatura de operación → 323.15K - 353.15K
- Humidificación → Gases humidificados a la misma temperatura de operación

0.3 REACCIÓN QUE SE LLEVA A CABO [3]



0.4 TÉRMINOS IMPORTANTES A ENTENDER

Densidad de corriente de intercambio (i_0)

Mide la velocidad intrínseca de la reacción electroquímica cuando el electrodo está en equilibrio. Cuando mayor es i_0 más rápida es la reacción.

Depende del material del catalizador, las condiciones de operación y la estructura del electrodo.

En el ánodo se tiene una reacción más rápida, entonces siempre va a tener un i_0 mayor en comparación al del cátodo.

$$\text{Paper} \rightarrow i_0 = nFk_0e^{-\frac{FE_a}{RT}}c_A^{1-\alpha_{el}}c_B^{\alpha_{el}}$$

$$\text{Clases} \rightarrow i_0(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Resistencia de la celda

Mide todas las pérdidas eléctricas internas. Se compone de dos partes:

$$r = r_{el} + r_{ion}$$

Donde r_{el} es la resistencia electrónica y r_{ion} es la resistencia iónica.

La resistencia electrónica aumenta un poco con la temperatura y la resistencia iónica disminuye con la temperatura y con la humedad de la membrana.

En el paper se nos dice que el término electrónico va a depender de la temperatura, entonces sería $r^{el}(T)$. Por otro lado, la ecuación para el i^{ion} aproximada desde una ecuación más extensa, que considera espesor y humidificación de la membrana, es:

$$r^{ion} = C_0(T) + C_2i$$

Entonces, la resistencia total nos da:

$$r = r^{el}(T) + C_0(T) + C_2i$$

Aquí, se pueden juntar los términos dependientes de la temperatura, quedando:

$$r = C_1 + C_2i$$

Donde C_1 es parte base de la resistencia (depende de la temperatura) y C_2

En las clases se habló sobre la conductividad iónica y pérdidas óhmicas

Densidad de corriente interna i_n

Es una corriente de fuga causada por reacciones internas no controladas o por el paso directo de hidrógeno al cátodo (fuel crossover). En la práctica ocurre que a veces electrones pasan directamente por la membrana, al igual que hidrógeno.

Densidad de corriente límite i_l

Es el valor máximo de corriente que puede entregar la celda antes de que se agoten los reactivos en la superficie del electrodo.

0.5 ECUACIÓN GENERAL DEL VOLTAJE DE LA CELDA

Se tiene en el paper que la ecuación general del voltaje de la celda es la siguiente:

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc}$$

Donde:

- V: voltaje que entrega la celda a una cierta densidad de corriente i
- E: voltaje de circuito abierto
- η_{act} : sobrepotencial de activación (cinética de los electrodos).
- η_{ohm} : caída óhmica (resistencias electrónicas y iónicas)
- η_{conc} : sobrepotencial de concentración/transporte de masa

Esta misma fórmula se encuentra en el formulario, pero con los términos un poco cambiados:

$$V_{celda} = U - iR_\Omega - |\eta_{s,anodo}| - |\eta_{s,catodo}| - |\eta_{conc,anodo}| - |\eta_{conc,catodo}|$$

Voltaje de circuito abierto (E)

La fórmula de este es de la siguiente forma:

$$E = -\frac{g(T)}{4F} + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{H_2}^2 p_{O_2}}{p_{H_20}^2}\right)$$

Donde:

- $g(T)$: Energía libre molar de Gibbs de la reacción global a la temperatura T
- F: constante de Faraday
- R: Constante de los gases
- $p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_20}$: presiones parciales en la interfase catalizador/membrana
- se tiene el 2 porque se transfieren 2 electrones

En el formulario se tiene la ecuación de Nerst, que es la siguiente:

$$U = U^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}}\right)$$

El Apéndice A del paper explica como se calculan las presiones parciales en el punto de la reacción.

Sobrepotencial de activación (η_{act})

El paper parte de la ecuación de BV, que se trabaja y se encuentra el sobrepotencial para el cátodo y el ánodo, que son sumados:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha_c F} \sinh^{-1}\left(\frac{i + i_n}{2i_{i_0,c}}\right) + \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1}\left(\frac{i + i_n}{2i_{i_0,a}}\right)$$

Donde:

- i : densidad de corriente operando la celda
- $i_{0,a}, i_{0,c}$: densidad de corriente de intercambio del ánodo y cátodo.
- α_a, α_c : coeficientes de transferencia de carga

En el formulario se tiene la ecuación BV, que si se trabaja se puede llegar a esto.

Caída óhmica (η_{ohm})

La pérdida óhmica está dada por:

$$\eta_{ohm} = ri$$

En donde r es la resistencia específica de la celda, que ya definí antes:

$$r = r_{el} + r_{ion}$$

Donde r_{ion} se puede definir como $\frac{t_m}{\sigma}$ (t_m es el espesor de la membrana y σ es la conductividad protónica de la membrana).

Viendo la literatura, esto se puede escribir como:

$$r(i, T) = C_1(T) + C_2 \cdot i$$

Sobrepotencial de concentración η_{conc}

La suma del ánodo y cátodo queda:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right)$$

Donde:

- $i_{l,a}, i_{l,c}$: densidades de corriente límite anódica y catódica.

En el formulario se tiene una fórmula:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_\infty}{c_0}\right)$$

Fórmula final

Si metemos todo en la ecuación general de voltaje, incluyendo la corriente interna (que baja el voltaje en circuito abierto), la ecuación queda:

$$\begin{aligned} V = & -\frac{g(T)}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_20}}\right) - \frac{RT}{\alpha_c F} \sinh^{-1}\left(\frac{i + i_n}{2i_{i_0,c}}\right) + \frac{RT}{\alpha_a F} \sinh^{-1}\left(\frac{i + i_n}{2i_{i_0,a}}\right) - r(i + i_n) + \dots \\ & \dots + \frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \end{aligned}$$

0.6 PARÁMETROS A UTILIZAR

Constantes físicas

- F: Constante de Faraday ($\frac{C}{equiv}$)
- R: Constante de los gases ($\frac{J}{mol \cdot K}$)
- T: Temperatura operativa de la celda (K)
- g(T): energía libre molar de Gibbs de la reacción global ($\frac{J}{mol}$)

Variables operacionales

- i: densidad de corriente externa (A/m^2)
- $p_{H_2}, p_{O_2}, p_{H_2O}$: presiones parciales locales (Pa)

Parámetros cinéticos

- $i_{0,a}, i_{0,c}$: densidad de corriente de intercambio anódica y catódica.
- α_a, α_c : coeficientes de transferencia de carga. El paper asume que el primero es 2 y el segundo 0.5

Parámetros de transporte de masa

- $i_{l,a}, i_{l,c}$: densidades de corriente límite ($\frac{A}{m^2}$)

Parámetros óhmicos

- r: resistencia total área específica ($\Omega \cdot cm^2$)
- r_{ion} : resistencia iónica de la membrana ($\Omega \cdot m^2$)
- t_m : espesor de la membrana (m)
- $C_1(T), C_2(T)$: Parámetros empíricos

Parámetros corriente interna

- i_n : Corriente parásita ($\frac{A}{m^2}$)

0.7 CÁLCULO DE ALGUNOS PARÁMETROS

En el paper se asumen que las densidades límites son muy grandes, entonces se desprecia la pérdida por concentración.

También se analiza la dependencia entre las variables independientes que se necesitan en para el cálculo del voltaje. Se dieron cuenta, a través de un gráfico coeficiente de sensibilidad vs densidad de corriente, que estaban muy correlacionados C_1 , C_2 y $i_{0,a}$. Para C_2 se sacan los datos de una tabla que está en el paper y para $i_{0,a}$ se asume un valor de $2000 \frac{A}{m^2}$.

Por otro lado, se decidió estimar los valores de $i_{0,c}$, C_1 y i_n . Lo que hicieron fue ajustar los parámetros para minimizar la diferencia entre el modelo y los datos experimentales:

$$Error = \sum_j (V_{exp,j} - V_{mod}(i_j, i_{i_{0,c}}, C_1, i_n))^2$$

Este es un ajuste por mínimos cuadrados no lineales para el caso de una temperatura. Para las otras temperaturas se repite el procedimiento y se puede generar la curva que está en el paper de parámetro vs temperatura.

1. BIBLIOGRAPHY

- [1] Nayeli Itzel Hernández Zárate, “Emulación de una celda de combustible tipo pem” (2018).
- [2] Massimo G. Santarelli, Marco F. Torchio, and Paolo Cochis, “Parameters estimation of a pem fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature”, *Journal of Power Sources* **159**(2), pp. 824–835 (2006).
- [3] José G. Fierro, *Celdas de combustible*, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC Madrid (2009).