

CONSTRUCCIÓN DE PROTOTIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS UNITARIAS

I. Novelo-Cervera¹, E. Escobedo², Z. Martínez³, O. Antonio³, M. Smit^{2*}

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Av. Industrias no Contaminantes por Periférico Norte Apdo. Postal 150 Cordemex, Mérida, Yucatán, México.

²Unidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130 CP 97200 Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, México.

³Departamento de Ingeniería Mecánica Agrícola de la Universidad Autónoma Chapingo, km 38.5 Carretera México-Texcoco CP 56230, Chapingo, México, México.

Tel. 9428330 ext. 322; E-mail: mascha@cicy.mx

RESUMEN

Este trabajo trata de ayudar a difundir el conocimiento de la tecnología del hidrógeno por medio de prototipos demostrativos que muestran la forma de funcionar de esta tecnología, y así, alentar a estudiantes a trabajar en esta área. Celdas de combustible regenerativas unitarias (URFC) fueron elegidas para este propósito pues son celdas electroquímicas que pueden funcionar como electrolizadores o como celdas de combustible. En modo electrolizador, la celda forma hidrógeno y oxígeno que son almacenados en tanques para su uso posterior; en el modo de celda de combustible, usa los gases almacenados para generación eléctrica. Típicamente esta celda consta de las partes de una celda PEMFC: canales de flujo de reactivos, colectores de corriente y el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA). De la MEA depende la potencia de salida de la celda. En este proyecto se desarrollaron y caracterizaron MEAs para dos distintos prototipos de URFC: un carro de juguete y un ventilador miniatura trabajando con motores DC. Se realizaron pruebas con diferentes capas de difusión y condiciones de ensamblado para la MEA. La capa catalítica contiene Pt/C y PtRu/C para los lados del hidrógeno y oxígeno respectivamente. Para el modo de electrólisis, celdas fotovoltaicas proveen la energía requerida por las celdas. Debido a que las placas de soporte y tanques son hechos con materiales transparentes, la generación del oxígeno e hidrógeno, en el modo de electrólisis, así como el consumo de

éstos, en el modo de celda de combustible, son claramente visibles, permitiendo al público entender los principios y ventajas de la tecnología del hidrógeno.

Introducción

Una celda de combustible regenerativa unitaria (URFC por sus siglas en inglés) es un dispositivo electroquímico que por su configuración puede generar hidrógeno y oxígeno por medio de la electrólisis, pero que además, puede generar una corriente eléctrica aprovechable funcionando como celda de combustible. Para cada uno de estos procesos la celda funciona bajo los mismos principios y con las mismas pérdidas o sobrepotenciales de las celdas de combustible y electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM).

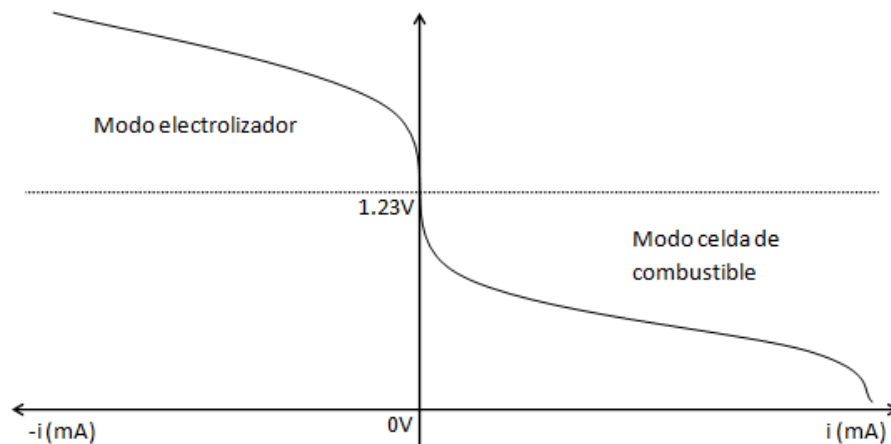


Figura 1. Gráfica I-V mostrando la evolución de una celda URFC desde el modo electrolizador al modo de celda de combustible.

Un sistema completo de una URFC incluye generalmente tanques para el almacenamiento de los gases generados, que a su vez deben de estar conectados a la celda de modo tal que permitan un buen flujo de dichos gases hacia ella en el modo de celda de combustible y un buen flujo de agua en el modo electrolizador.

Las partes que componen a una URFC son básicamente las mismas que componen a una PEMFC aunque con diferencias importantes. En una PEMFC es necesario no dejar que se acumule agua en los canales de flujo de la celda pues implicaría una menor velocidad en el

transporte de los reactivos hacia los electrodos, pero en una URFC no solo se necesita que el agua abandone los canales de flujo después de funcionar como electrolizador, sino que también llene a los canales de flujo después de funcionar como celda de combustible. Así, el manejo del agua se vuelve un asunto delicado. Otra diferencia notable se encuentra en los catalizadores. En las URFCs el Pt es usado en el lado del hidrógeno ya que es un excelente catalizador para la asociación y disociación del mismo [1]. Sin embargo, en el lado del oxígeno ocurren reacciones diferentes según se esté en modo electrolizador o en modo celda de combustible, complicando así la elección del catalizador. En el modo de celda de combustible se tiene a la asociación del oxígeno y en el modo electrolizador se tiene a la disociación del agua, por lo que dos catalizadores deben emplearse. Un catalizador altamente efectivo para el lado del oxígeno de una URFC puede desarrollarse con una combinación de Pt y derivados de Ir [1].

Parte experimental

Se realizaron ensambles membrana-electrodo (MEAs) de 1cm^2 de área con diferentes concentraciones de aglutinante y solvente con el objetivo de determinar los parámetros óptimos de su fabricación para una celda regenerativa tipo PEM. A estos ensambles se les realizaron pruebas de voltamperometría en modo de celda de combustible y electrolizador para observar su desempeño. En base a los resultados de estas pruebas, se estandarizó el procedimiento que se seguiría para escalar la fabricación de MEAs de 1cm^2 a 4cm^2 para el sistema URFC.

Los parámetros de la cantidad de catalizador a depositar en las capas catalíticas, así como la presión y temperatura de prensado de la MEA, fueron tomados de los experimentos realizados por Yim [2]. El catalizador usado para el lado del hidrógeno de la MEA es el Pt y, para el lado del oxígeno, el PtRu, ya que se sugiere como un catalizador adecuado [2].

Para fabricar una MEA se preparan dos tintas catalíticas que se depositan en los difusores de gas (papel carbón Toray ® EC-TP1-060T de ElectroChem, Inc.) por medio del método de goteo, llamado así porque por medio de una micropipeta se deposita la tinta gota a gota.

La tinta para el lado del hidrógeno es preparada con platino soportado sobre carbón Vulcan (20 wt% Pt / VXC72 de ElectroChem, Inc.) y la del oxígeno con platino/rutenio sobre carbón Vulcan (Pt, 20 wt%; Ru, 10 wt% sobre carbón Vulcan XC-72R de ElectroChem, Inc.). El aglutinante usado es Nafion ® en solución acuosa al 5% de ElectroChem, y el diluyente alcohol isopropílico (2-propanol) de J.T. Baker. La mezcla formada se coloca en un baño ultrasónico por 30 minutos. Luego de depositar la capa catalítica se deja secar el electrodo por 24h a temperatura ambiente. Posteriormente, la MEA es prensada a 120°C y 100kgf/cm² por 3min.

Resultados y discusión

Las MEAs de 1cm² se probaron en una monocelda comercial de 1cm² de área activa marca ElectroChem, Inc. y las MEAs de 4cm² se probaron en el sistema propio. Las pruebas realizadas son de voltamperometría e impedancia realizadas con un potenciostato Gill AC de ACM Instruments. Para la celda comercial se usó la estación de pruebas de celdas de combustible 850C de Scribner y para la celda propia al controlador de flujos de masa MTS-A-150 de ElectroChem Inc.

Tabla 1. Proporciones usadas para las tintas de las MEAs de 1cm².

MEA	Pt/C (mg/cm ²)	PtRu/C (mg/cm ²)	Nafion® (%)		Isopropanol (% de Nafion®)	
			Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
1	5	10	25.0	12.5	6666.7	6666.7
2	5	10	25.0	12.5	6666.7	6666.7
3	5	10	10.0	10.0	398.0	381.0
4	5	10	20.0	20.0	383.1	386.5
5	5	10	33.0	33.0	381.8	396.0
6	1	2	43.5	28.5	100.0	150.0
6T	1	2	43.5	28.5	50.0	75.0

Los resultados obtenidos en las pruebas de voltamperometría realizados a las MEAs de 1cm² se pueden observar en la gráfica de la figura 2, en donde se usaron flujos de oxígeno e

hidrógeno de 0.05l/min. El mejor desempeño corresponde a la MEA 6, mientras que la MEA 1 mostró el desempeño más bajo.

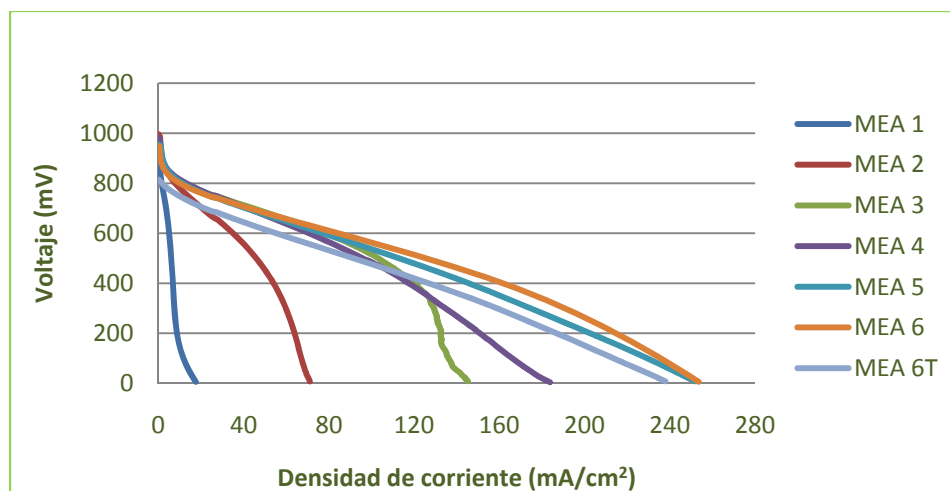


Figura 2. Voltamperometría de todas las MEAs hechas en la fase experimental. Los flujos de los gases son 0.05l/min controlados en la estación de pruebas 850C. Las temperaturas de los gases y de la celda son 30°C.

Las MEAs con mejores resultados (4, 5, 6 y 6T) se probaron también con flujos de 0.01l/min. Estos resultados (figura 3) muestran que las MEAs 5, 6 y 6T tienen un mejor desempeño que la 4, sin embargo, dado el bajo flujo de gases se observan también problemas por difusión en el rango de mayor corriente.

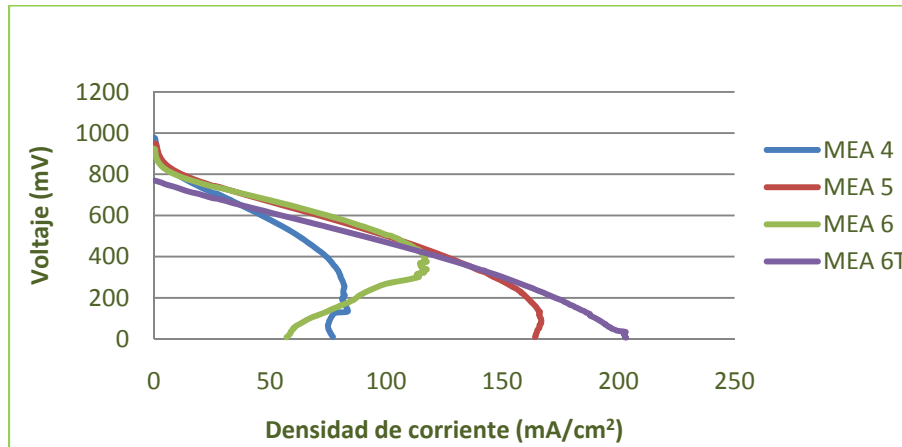


Figura 3. Voltamperometrías de las MEAs de 1cm^2 con flujos de gases en la estación de prueba de celdas de combustible 850°C de 0.01l/min de O_2 y H_2 a temperaturas de 30°C de los gases y de la celda.

Para las MEAs 1, 2, y 5 se realizaron también pruebas de desempeño en modo electrolizador (ver figura 4), donde se observa que la MEA 5 cuenta con el menor sobrepotencial óhmico por lo que logra el mejor desempeño de los tres ensambles. Para las MEAs 1 y 2, se observaron densidades de corriente más bajas para un mismo potencial.

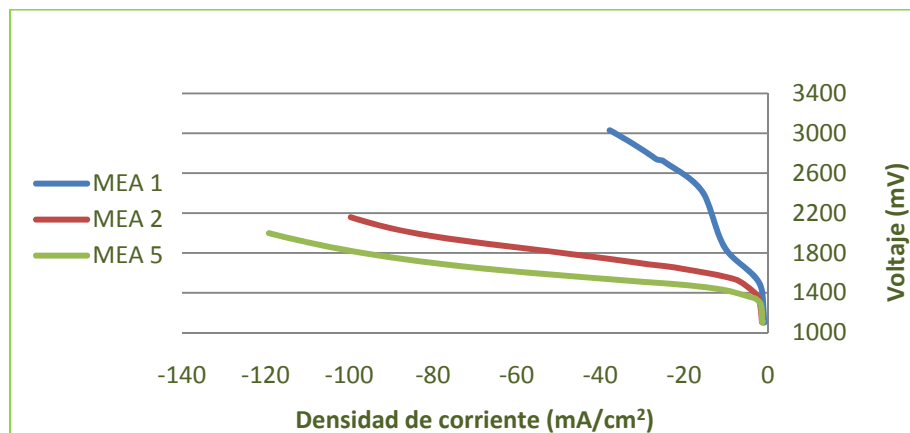


Figura 4. Comparación de las MEAs 1, 2 y 5 en la prueba de electrólisis hecha con una voltamperometría.

Por su buen desempeño, a la MEA 5 se le sometió de nuevo a una prueba de celda de combustible para observar el comportamiento de la curva voltamperométrica después de haber realizado electrólisis. Esta prueba se realizó con flujos de combustible y oxidante de 0.01l/min a temperaturas de gases y celda de 30°C y, a 600mV, se obtuvo una corriente aproximada de 61mA, desempeño menor al obtenido anteriormente.

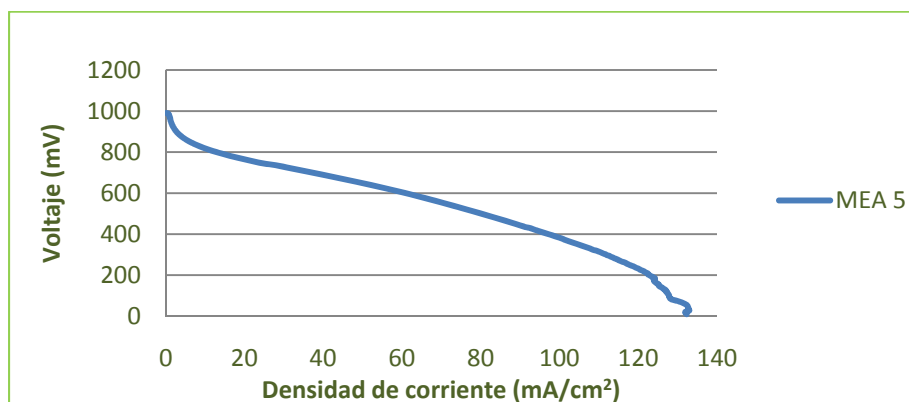


Figura 5. Voltamperometría de la MEA 5 como celda de combustible hecha posterior a las pruebas de celda de combustible y electrólisis. Los gases fluyeron a 0.01l/min controlados por la estación de pruebas 850C. La temperatura de los gases y de la celda fue de 30°C.

De acuerdo a los resultados de corriente obtenidos con la MEA 5 mostrados en la figura 5, se calculó el volumen para los tanques de almacenamiento de los prototipos que consisten en un par de cilindros para cada prototipo con capacidad para 10cm³ cada uno.

Para realizar los ensambles de los prototipos se tomó la decisión de usar las proporciones de la tinta catalítica de la MEA 6 por el hecho de que las corrientes de ésta son ligeramente superiores a las de la MEA 5 pero con solo el 20% del catalizador. Entonces se prepararon 4 MEAs de 4cm² (serie E) a las que se le realizaron pruebas voltamperométricas. En las primeras pruebas de desempeño se encontraron algunos problemas que ocasionaron que las dos primeras MEAs de la serie E se contaminaran y dejaran de funcionar, sin embargo esto permitió observar problemas y corregirlos. También se pudo notar que, mientras el potencial de la celda aumentaba durante la electrólisis, carbón se iba desprendiendo del

electrodo del lado del oxígeno haciendo que el desempeño de la MEA decaiga paulatinamente, lo que corrobora lo que menciona Zhang [3].

Ahora bien, los resultados de la voltametría hecha a la MEA E3 con el MTS-A-150 con flujos de gases de 0.010lb/H de oxígeno y 0.002lb/H de hidrógeno se presentan en la figura 6. Ahí se observa que la densidad de corriente obtenida está en el mismo rango que para las MEAs de 1cm², indicando que el escalamiento no llevó a pérdidas significativas.

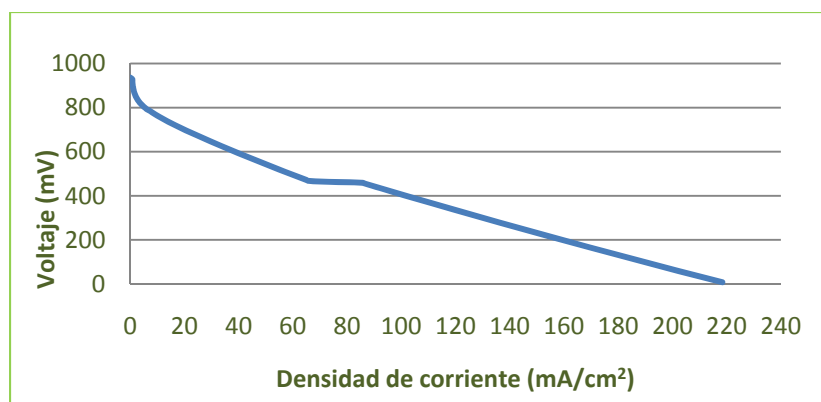


Figura 6. Voltamperometría de la MEA E3 de 4cm² de área en la estación de pruebas MTS-A-150 con flujos de 0.01lb/H de O₂ y 0.002lb/H de H₂, a temperatura ambiente.

Con las pruebas de impedancia se logró comparar la resistencia interna de la celda regenerativa de diseño propio con la celda comercial de ElectroChem. De acuerdo a los resultados, la resistencia óhmica para la celda de diseño propio es relativamente grande (ver tabla 2), llevando a pérdidas óhmicas mayores, sin embargo, la potencia alcanzada por la URFC es buena para el propósito de este proyecto.

Tabla 2. Impedancias de la MEA E3 en la URFC y MEA 6 en la celda de ElectroChem.

Celda	Z' (ohm·cm ²)
ElectroChem, Inc.	0.51
URFC	2.69

Los resultados de la voltametría para la MEA E4 son obtenidos primero con el MTS-A-150 (figura 7) y, posterior a la electrólisis, sin el controlador, con los tanques de almacenamiento (figura 8).

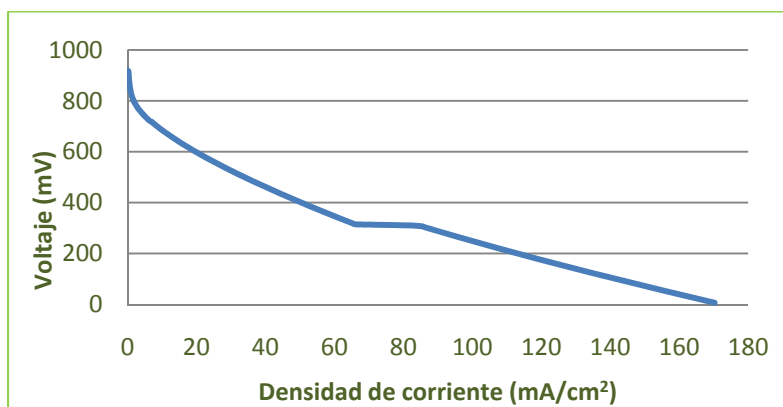


Figura 7. Voltamperometría de la URFC con la MEA E4 de 4cm² de área hecha con el MTS-A-150 con flujos de 0.01lb/H de oxígeno y 0.002lb/H de hidrógeno a temperatura ambiente.

En la figura 8 se muestran las gráficas de la MEA E4 en modo electrolizador y como celda de combustible utilizando los gases generados en la electrólisis.

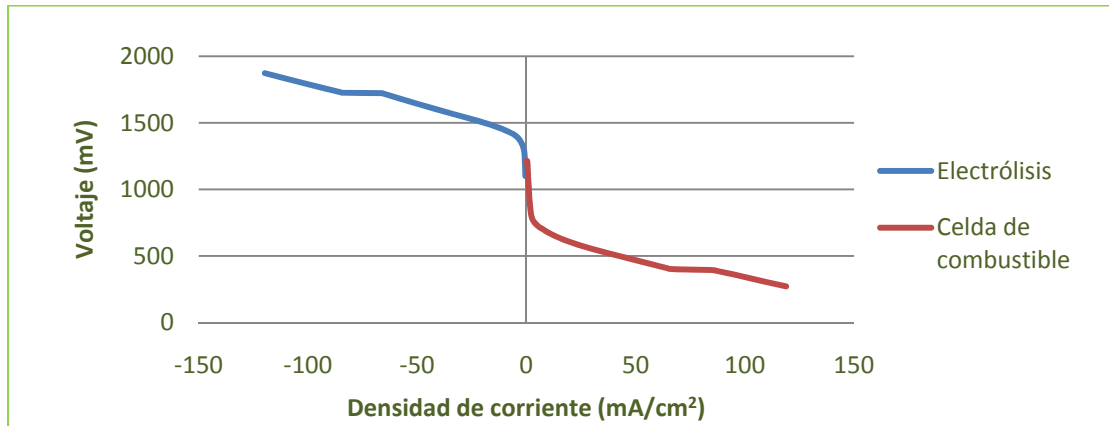


Figura 8. Voltamperometrías correspondientes a funcionamientos de la URFC en modo electrolizador y a modo de celda de combustible. En modo de electrólisis, el voltaje se le daba a la celda con el potenciostato, y en modo celda de combustible el voltaje es entregado por éste.

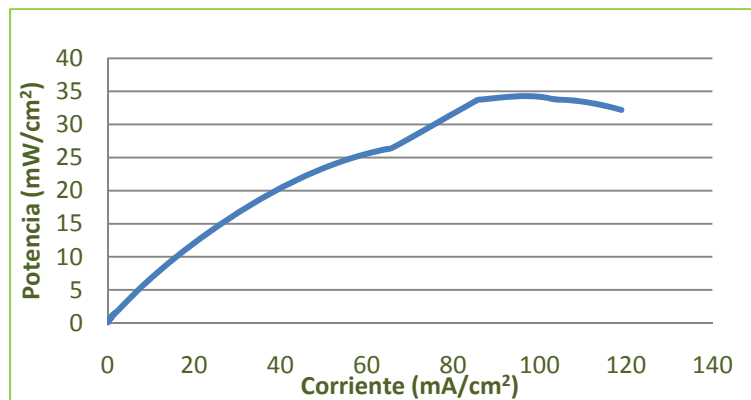


Figura 9. Potencia de la URFC con la MEA E4.

En la gráfica de la figura 9 se muestra la curva de potencia de la MEA E4 en el sistema de la URFC, en la que se alcanza una potencia máxima de 34.29 mW/cm^2 correspondiente a una densidad de corriente de 97.55 mA/cm^2 y un voltaje de 351.54 mV . En estas pruebas la resistencia interna fue de $2.89 \Omega \cdot \text{cm}^2$, de acuerdo con la prueba de impedancia.

Con estos resultados los sistemas URFCs elaborados se unieron a los prototipos demostrativos. Una URFC alimenta un motor DC para propulsar un carrito de juguete y la otra URFC alimenta también un motor DC que simula la función de un ventilador eléctrico.



Figura 10. Prototipos demostrativos de URFC

Conclusiones

Se diseñó y fabricó un sistema demostrativo de tecnología del hidrógeno (solar-electrólisis-celda de combustible).

Se prepararon y caracterizaron MEAs específicas para una celda de combustible regenerativa unitaria.

Se observaron diferencias significativas en el desempeño de MEAs preparadas con capas catalíticas hechas con tintas de las mismas proporciones y bajo las mismas condiciones, debido a que se les realizaron pruebas en diferente orden y cantidad por lo que se concluye que, tanto en modo de celda de combustible como en electrólisis, la celda sufre degradación de su desempeño lo que hace que no sea completamente reversible.

La cantidad del aglutinante usado en la tinta catalítica afecta el desempeño de la MEA y el requerimiento de la cantidad de catalizador usado.

La homogeneidad de la capa catalítica depositada sobre la capa difusora de gas, afecta el desempeño de la MEA: Mientras más homogénea sea la capa, mejor será el desempeño.

La diferencia en la resistencia interna medida de la URFC y la celda de ElectroChem, Inc., causa las diferentes densidades de corriente alcanzadas en cada una de ellas, a pesar de utilizar MEAs con capas catalíticas hechas con la misma metodología y las mismas proporciones en la tinta.

Debe existir buen contacto superficial de los electrodos de la MEA con los colectores de corriente para minimizar las pérdidas óhmicas de la celda y tener así, la mayor potencia de salida posible.

Utilizando la MEA E4 se obtuvieron los siguientes parámetros de desempeño para la URFC en el sistema demostrativo: potencia máxima de $34.29\text{mW}/\text{cm}^2$ a 351.54mV correspondientes a una densidad de corriente de $97.551\text{mA}/\text{cm}^2$. En estas pruebas la resistencia interna fue de $2.89\Omega\cdot\text{cm}^2$, de acuerdo con la prueba de impedancia.

El soporte de carbón Vulcan es inadecuado para el catalizador del lado del oxígeno en una URFC.

El sistema no es 100% reversible, ya que para la generación de reactivos (modo electrolizador) se necesita entregarle más potencia eléctrica a la celda, que la que ésta produce al utilizar estos mismos reactivos en modo de celda de combustible.

Agradecimientos

Agradecimiento al CONACYT por el apoyo a los proyectos 104828 y 116157.

Referencias

1. *Design and testing of a unitized regenerative fuel cell*. **Fall, Jeremy, Humphreys, Drew y Guo, S.M.** 2009, Journal of fuel cell science and technology.
2. *Optimization of PtIr Electrocatalyst for PEM URFC*. **Yim, Sung-Dae, y otros.** 2005, International Journal of Hydrogen Energy 30, págs. 1345-1350.
3. **Zhang, JiuJun, [ed.].** *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Vancouver : Springer, 2008.