

MEMBRANAS COMPOSITAS DE SBA -15 Y SBA -16 PARA OPERACION DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE H₂/O₂ EN CONDICIONES DE ALTA TEMPERATURA Y BAJA HUMEDAD RELATIVA.

C.Guzmán ^{1§}, A. Alvarez ¹, R. Nava ², J. Ledesma – García ², L.G. Arriaga ^{1*}.

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., C.P. 76703, Querétaro, México.

² División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76010, Querétaro, México.

[§]Tel (442)211-6000, Fax (442)211-6008, cgm1909@hotmail.com

^{*}Tel (442)211-6069, Fax (442)211-6008, larriaga@cideteq.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de las membranas compuestas operadas a alta temperatura y baja humedad relativa. Las pruebas se llevaron a cabo en una celda de combustible de 5 cm² a diferentes temperaturas (80, 100, 120 y 140 °C) a 22.9% de humedad relativa.

Las membranas compuestas a altas temperaturas muestran un desempeño por arriba de un electrodo comercial de Nafion. La membrana de SBA – 16 mostró el mejor desempeño en pruebas a diferentes temperaturas, pero en las pruebas de degradación, la membrana de SBA – 15 muestra mejor estabilidad y no muestra mucha caída de potencia. Este tipo de membranas pueden ser una alternativa para su uso en sistemas a alta temperatura.

1. INTRODUCCION

Las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC's) han sido consideradas como excelentes candidatas a reemplazar las tecnologías convencionales de generación de energía. Estas son típicamente operadas a temperaturas de 60 – 80 °C y una alta pureza de H₂ y O₂ [1]. En estos sistemas la membrana utilizada es el Nafion, el cual muestra un excelente comportamiento a temperatura de 80 °C y alta humedad relativa, ya que la conductividad a estas condiciones es de alrededor de 0.083 Scm⁻¹ [2].

Algunos investigadores [3,4] han observado que incrementando la temperatura arriba de 80 °C, se puede mejorar la cinética de los electros, específicamente la reacción de reducción de oxígeno, además de aumentar la tolerancia al CO [5]. En la figura 1 se muestra como con el incremento de la temperatura aumenta la tolerancia al CO [6], sin embargo a altas temperaturas la propiedades del Nafion caen drásticamente aumentando la resistencia ohmica del sistema.

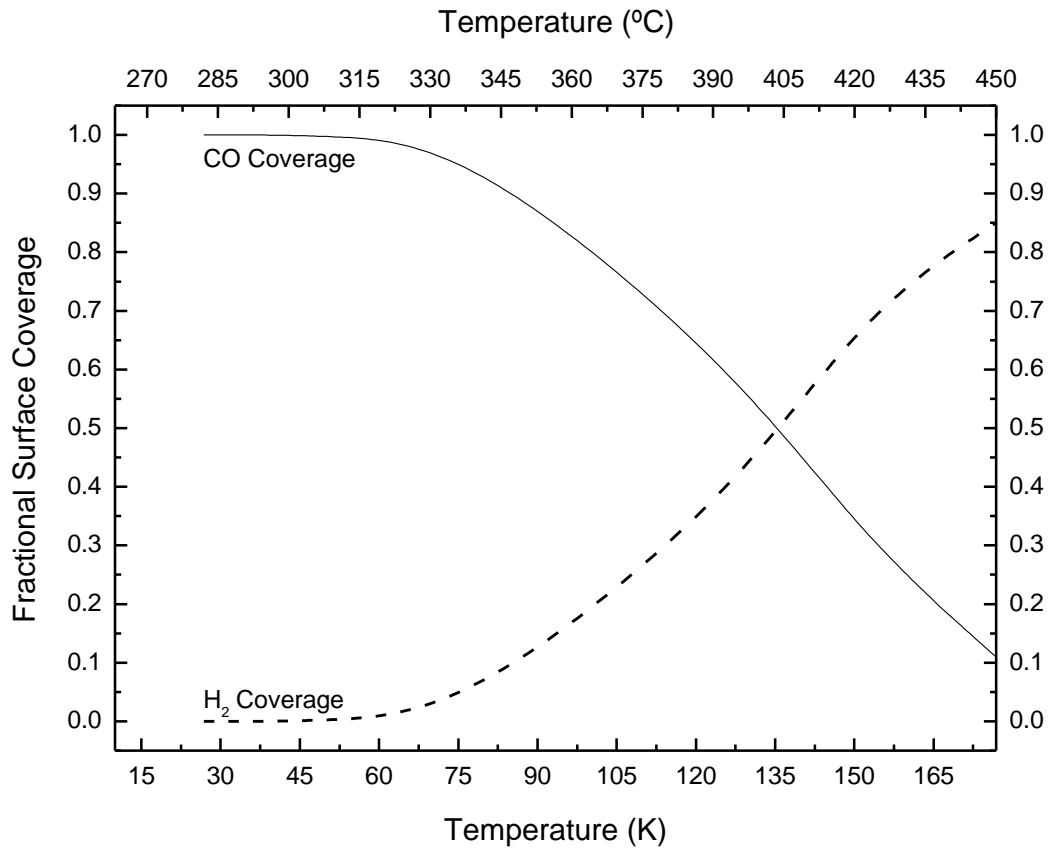


Figura 1. Adsorción de Hidrogeno y monóxido de carbono en una superficie de platino en función de la temperatura. [6]

Otro problema es el vapor de agua en la corriente de los gases. A altas temperaturas, el vapor de agua en la corriente requerido para mantenerla hidratada la membrana aumenta, disminuyendo la cantidad de gas reactivo dentro de la celda reflejándose en bajo desempeños [7].

En la figura 2 se muestra que con el incremento de la temperatura, el H_2 y el O_2 disminuyen de la corriente. Para compensar esta caída es necesario aumentar la presión, pero esto puede conducir a fallas irreversibles en el sistema.

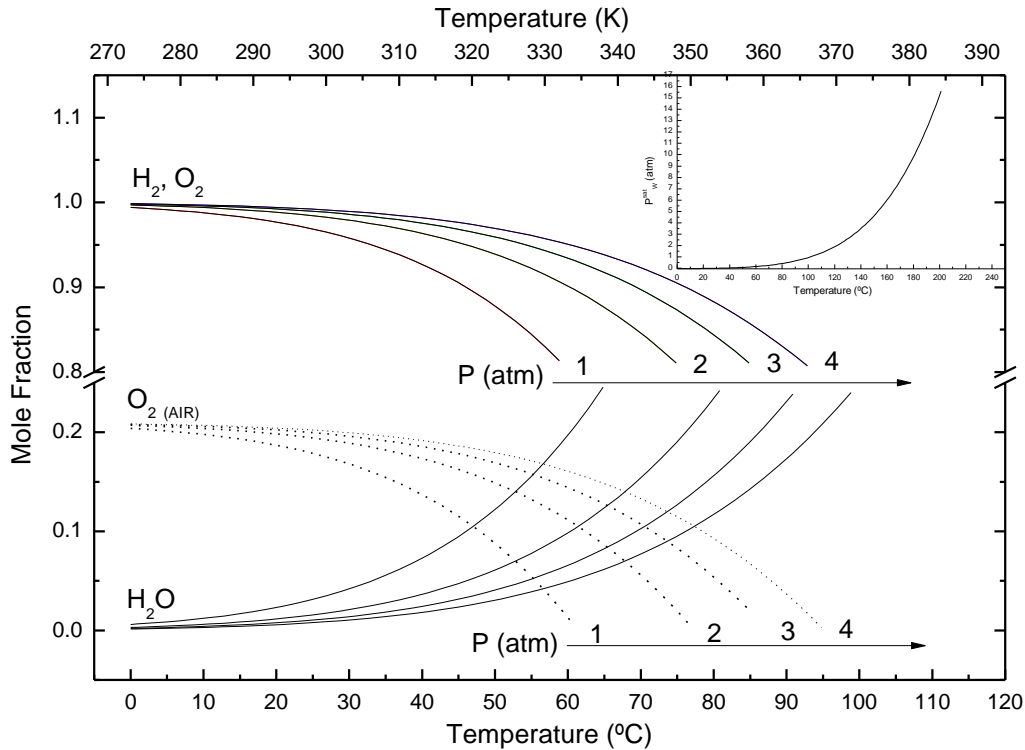


Figura 2. En condiciones de completa Humedad, las fracciones molares de los reactivos es dependiente de la temperatura y la presión. En la esquina se muestra la presión de saturación del vapor de agua.

Se ha reportado en la literatura, que la incorporación de materiales inorgánicos en la matriz de Nafion puede mejorar las propiedades mecánicas, retención de agua y conductividad protónica, además de poder trabajar a altas temperaturas. Adjemian, Yang y Shao [8,9,10] observaron que las membranas compositas (SiO_2 , ZrO_2 and $ZrO_2 - PWA$ respectivamente), pueden retener agua a altas temperaturas y bajas humedades relativas ($> 70\%$).

El objetivo del presente trabajo es determinar el desempeño de las membranas compositas (SBA - 15 and SBA - 16) bajo condiciones de baja humedad relativa (22.9 %) y altas temperaturas (120 °C).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las membranas

Las membranas se prepararon por el método reportado en el grupo [11], la cual se mezcló Nafion al 5 % con un 3 % en peso de los óxidos metálicos. La mezcla se homogenizó en un baño ultrasónico, después la mezcla se puso en una estufa a una temperatura de 80 °C durante 30 minutos para evaporar todo el solvente. Después, las membranas compuestas se les aplicó un proceso de activación reportado en la literatura [12,13] el cual consiste en (i) poner la membrana en un baño de peróxido de hidrógeno al 3 % durante 1 hr, después es enjuagado con agua desionizada, (ii) las membranas se colocan en otro baño con H₂SO₄ al 0.5 M durante 1 hr, enjuagando después las membranas con agua desionizada, por último, (iii) las membranas compuestas se colocaron en un baño con agua durante 1 hr para remover el ácido excedente y se dejó reposar durante 24 hr.

2.2 Evaluación en celda de combustible

Las membranas fueron enviadas a Ion Power Inc., esto para realizar la carga de catalizador la cual fue de 0.3 mg Pt/C para ánodo y cátodo. Se utilizó como difusor de gas, tela de carbón teflonizada. Las pruebas se llevaron a cabo en una celda de 5 cm² (electrochem) conectada a una estación de prueba Electrochem Compucell fuel cell test system. Las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación en la celda de combustible.

Temperatura de la Celda (°C)	Humedad Relativa (%) RH)	Estequiometría de los Gases	
		H ₂	O ₂
80	100	1.5	2
	22.9	1.5	2
100	22.9	1.5	2
120	22.9	1.5	2
140	22.9	1.5	2

Después de las mediciones de desempeño se selecciono la temperatura de 120 °C para llevar a cabo un ciclo de degradación y una humedad relativa de 22.99 %. Este ciclo consiste en 3 pasos de demanda de corriente (alto, medio y bajo) seleccionados de la curva de descarga, los cuales coinciden con los puntos de activación, caída ohmica y difusión. Se monitoreo el voltaje del sistema en función del número de ciclo. Cada ciclo tiene un tiempo total de 1.5 min. El cual esta representado en la figura 3.

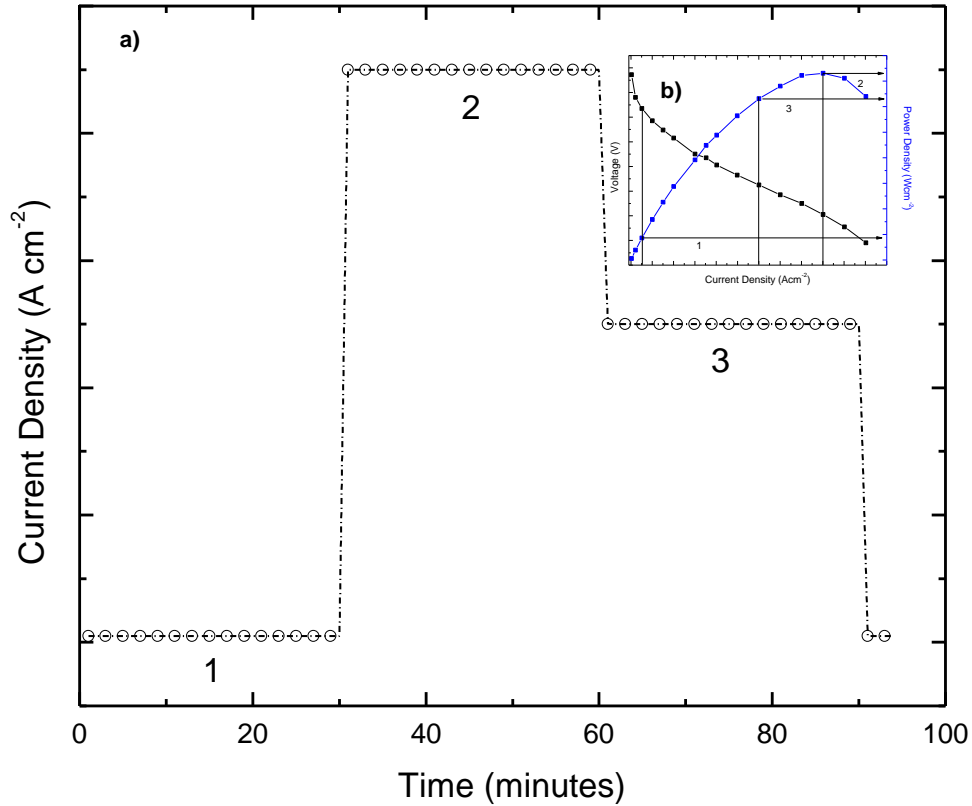


Figura 3. (a) Esquema del ciclo de degradación y (b) Curva de descarga con los puntos de alta, media y baja corriente.

3. RESULTADOS

La figura 4. Muestra los resultados de las membranas compositas (SBA – 15 y SBA – 16) comparadas con un electrodo comercial de Nafion (E – tek 0.3 mg Pt/C) a 80° C y una humedad relativa del 100 %. Se observa que la membrana compuesta de SBA – 16 tiene el mejor desempeño comparado con Nafion y SBA – 15.

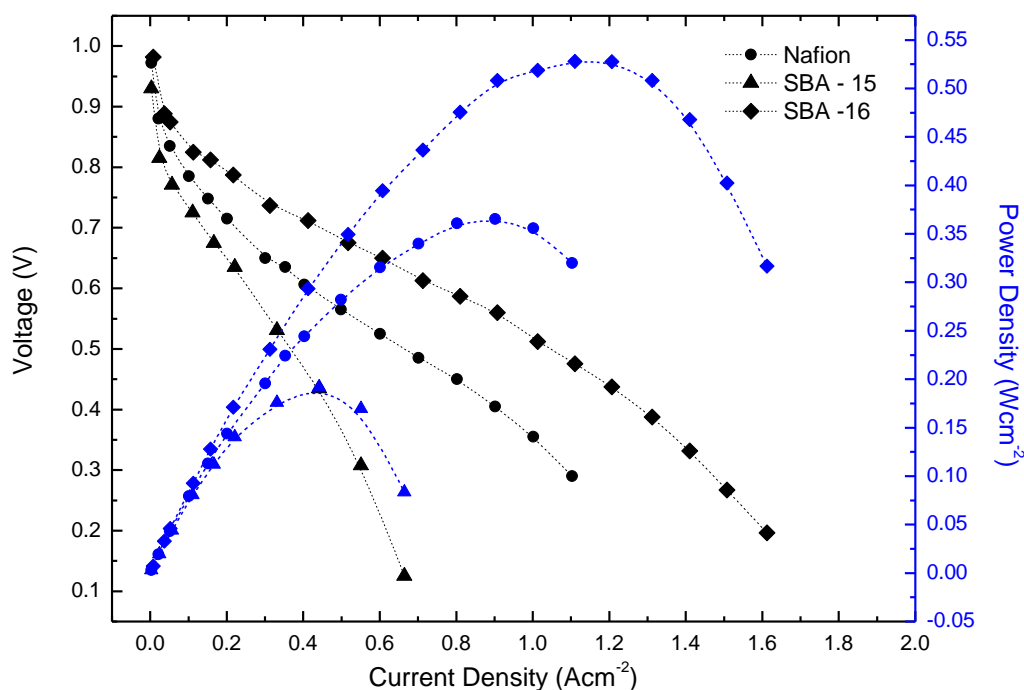


Figura 4. Curvas de descarga y potencia de las membranas compositas a una $T_{\text{cell}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 100%.

Figura 5 a muestra los resultados obtenidos a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 22.9 %. La membrana compoista SBA – 16 tiene un comportamiento parecido como a una humedad relativa de 100% siendo un poco independiente de la humedad relativa. La membrana de Nafion tiene una caída de corriente al voltaje más alto de 1 A cm^{-2} y una caída de voltaje de 0.15 V. Esto es debido a que el desempeño del Nafion es dependiente de la cantidad de agua dentro de la matriz. SBA – 15, no se ve muy afectada con el descenso de la humedad relativa.

Cuando la temperatura del sistema aumenta ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ figura 5 b) manteniendo la humedad relativa (22.9 %). La membrana de Nafion muestra un comportamiento similar como a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, dando la probabilidad de poder trabajar a esta temperatura. La membrana de SBA – 16 tiene un ligero decremento de corriente, y la membrana de SBA – 15 mantiene el mismo comportamiento. Esto se ve reflejado en las potencias mostradas en la tabla 2. Donde se puede observar que entre estas dos temperaturas no existen cambios tan

significativos. A 120 °C (Figura 5 c) las membranas de Nafion y SBA – 15 tienen una pérdida de potencia de 50 %, mientras que la membrana de SBA -16 solo tiene una pérdida de 20 % en potencia.

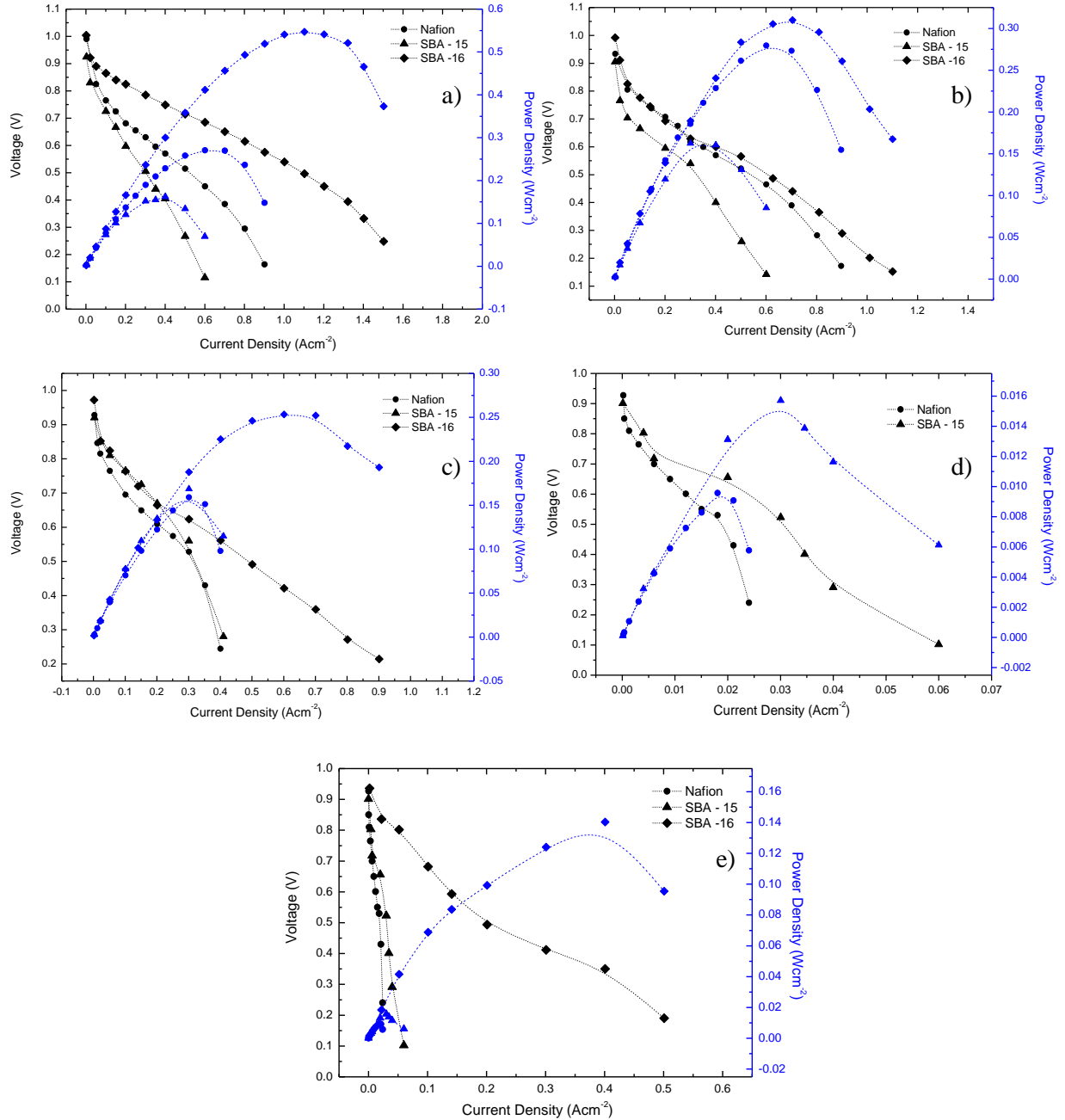


Figura 5. Curvas de descarga y potencia de las membranas compositas a una humedad relativa del 22.9% y temperatura de a) 80, b) 100, c)120, d)140, e)140 °C.

A temperaturas mayores (140 °C) las membranas de Nafion y SBA – 15 caen dramáticamente hasta un 94 % (Figura 5 d) comparado con la temperatura anterior, mientras que la SBA – 16 cae un 48 % (figura 5 e).

La membrana de SBA – 16 muestra un mejor comportamiento que las membranas de Nafion y SBA -15. Esto puede ser atribuido a la estructura de los materiales, la membrana de SBA – 15 presenta una forma hexagonal mesoporosa con un área superficial de $932 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mientras que el SBA – 16 ofrece una estructura cúbica mesoporosa con un área superficial de $625 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Tabla 2. Parámetros obtenidos del desempeño para las membranas compuestas a diferentes temperaturas.

Membrana Temperatura (°C)	R ($\Omega \text{ cm}^2$)				E _{OCV} (V)				W _{Max} (W cm^{-2})			
	80	100	120	140	80	100	120	140	80	100	120	140
Nafion	0.36	0.355	0.32	1.42	0.99	0.93	0.93	0.92	0.27	0.28	0.15	0.009
SBA - 15	0.65	0.91	0.74	1.52	0.93	0.9	0.92	0.9	0.16	0.21	0.14	0.015
SBA – 16	0.22	0.28	0.48	1.25	1.01	0.99	0.97	0.94	0.54	0.31	0.25	0.13

El ciclo del El del llevo de se de degradación un cabo un 120°C y una humedad relativa de 22.9%. La membrana de Nafion (figura 6 a) cae conforme pasa el tiempo, cayendo hasta una potencia de 0.029 W cm^{-2} seis veces menos que la potencia inicial. La membrana de SBA – 15 (Figura 6 b) aumenta su potencia conforme aumentan los ciclos de carga y descarga, hasta llegar a una potencia de 0.24 W cm^{-2} , después este desempeño cae hasta 0.192 W cm^{-2} , dando como resultado un crossover y una falla en el electrodo.

La membrana de SBA 16 (Figura 6 c) tiene un comportamiento similar, la diferencia es que este MEA soporto 1000 ciclos, 250 ciclos menos que el SBA – 15, antes de que se presentara la falla. En la tabla 3 se resume el comportamiento que tuvieron las membranas compuestas con el tiempo.

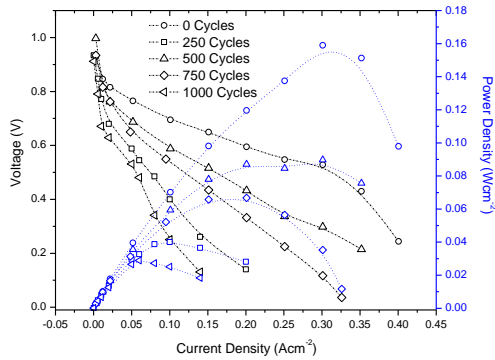
Tabla 3. Parámetros obtenidos a diferentes ciclos de monitoreo.

Membrane	Nafion			SBA - 16			SBA - 15		
Cycle	R	OCV	W_{Max}	R	OCV	W_{Max}	R	OCV	W_{Max}
0	0.384	0.928	0.16	0.446	0.972	0.252	0.197	0.935	0.127
250	0.412	0.997	0.09	0.964	0.958	0.349	0.309	0.936	0.162
500	0.466	0.934	0.067	1.672	0.945	0.379	0.373	0.954	0.179
750	0.626	0.934	0.04	0.843	0.973	0.263	0.316	0.975	0.212
1000	1.241	0.912	0.029	1.987	0.973	0.171	0.373	0.995	0.241
1250							0.565	0.9633	0.192

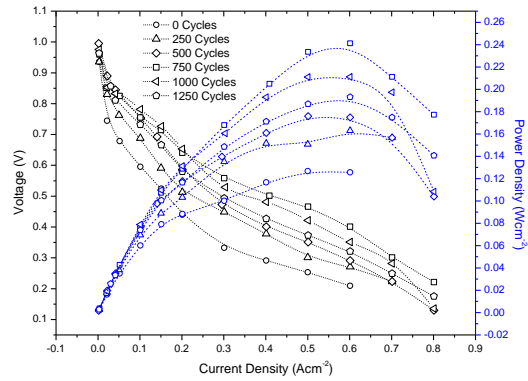
$$R = \Omega \text{ cm}^2; OCV = V; W_{Max} = W \text{ cm}^{-2}$$

Las membranas compositas se muestran como una solución alterna para poder trabajar a altas temperaturas. Se necesitan unas mejoras para que estas membranas funcionen de manera óptima.

a)



b)



c)

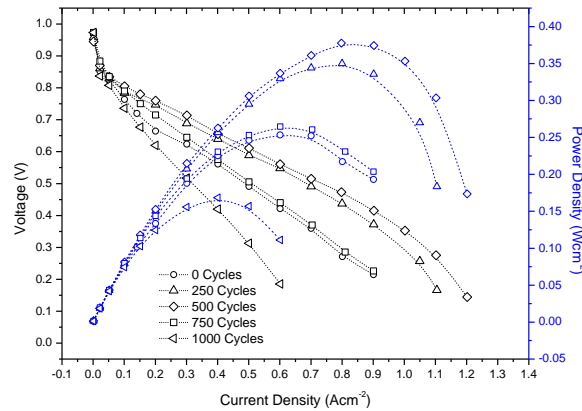


Figura 6. Curvas de descarga y potencia cada 250 ciclos a una $T_{cell} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del 22.9% para a) Nafion, b) SBA - 15, c) SBA - 16

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que las membranas compuestas de SBA – 15 y 16 son candidatas para mejorar las propiedades del Nafion. En las pruebas de desempeño a diferentes temperaturas, la membrana de SBA – 16 mostró los mejores desempeños comparados con una membrana de Nafion comercial. En las pruebas de degradación, el MEA de SBA – 15 mostró mejor estabilidad y mas duración que las otras dos membranas con una mejora en su resistencia y desempeño, siendo un excelente candidato para trabajar a altas temperaturas.

5. AGRADECIMIENTOS

C. Guzmán y A. Alvarez agradecen al CONACYT por la beca otorgada para sus estudios de doctorado. L.G. Arriaga y C. Guzmán gratefully agradecen el apoyo otorgado a CONACYT a travez de Fomix-Zacatecas 81728.

5. REFERENCIAS

- [1] M. Winter, R. J. Brodd, Chem. Rev., 104 (2004) 4245.
- [2] G. Alberti, M. Casciola, L. MAssinelli, B. Bauer, J. Membr. Sci. 185 (2001) 73.
- [3] C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J. Benziger, J. Membr. Sci. 237 (2004) 145.
- [4] P. Costamagna, C. Yang, A.B. Bocarsly, S. Srinivasan, Electrochim. Acta 47 (2002) 1023.
- [5] K.T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, J. Power Sources 109 (2002) 356.
- [6] K.T. Adjemian, S.J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A.B. Bocarsly, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A256.
- [7] Mérida W. PhD. Thesis. University of Victoria 2002.
- [8] Z.G. Shao, P. Joghee, I.M. Hsing, J. Membr. Sci. 229 (2004) 43.
- [9] A. Saccà, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini, E. Passalacqua, J. Power Sources 163 (2006) 47.
- [10] S.K. Das, A.Reis, K.J. Berry., J. Power Sources (2009), doi:10.1016/j.jpowsour.2009.04.021.
- [11] A.Alvarez, Ph. D. Thesis. CIDETEQ.
- [12] Q. Li, R. He, J.A. Gao, J. O. Jensen, N. Bjerrum, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1599.
- [13] R. Jiang, H.R. Kunz, J.M. Fenton, Electrochim. Acta 51 (2006) 5596.

