

# *Evaluación de una celda de combustible de electrolito polimérico con ánodo de Pt-Sn operando con $H_2$ , mezcla $H_2$ -CO, propano y metano.*

Recibido para evaluación: 27 de Julio de 2005  
Aceptación: 26 de Sept de 2005  
Entrega de versión final: 02 de Dic de 2005

Carlos Monsalve <sup>1</sup>  
Bibian Hoyos <sup>2</sup>

## RESUMEN

En este trabajo se probó una celda de combustible de membrana de intercambio protónico, con ánodo de Pt-Sn (en relación 90:10) operada con  $H_2$ , mezcla  $H_2$ -CO, propano y metano a una presión de 10 psi y temperaturas de 30, 50 y 70° C. Se encontró buena tolerancia del catalizador a la presencia de CO en la corriente de hidrogeno, incluso con actividad catalítica para la oxidación de CO. En el caso de CO puro, propano y metano la actividad catalítica fue muy baja. Esto muestra que el catalizador aquí estudiado no es adecuado para esos combustibles.

**PALABRAS CLAVES:** Celda de combustible, ánodo de Pt-Sn, envenenamiento con CO, propano, metano.

## ABSTRACT

In this work it was tested a proton Exchange membrane fuel cell with a Pt-Sn anode (in a 90:10 ratio) fed with  $H_2$ , a  $H_2$ -CO mixture, propane and methane under a pressure of 10 psi and temperatures of 30, 50 y 70° C. It was found good catalyst tolerance to the CO presence in the hydrogen current, even with catalytic activity to the CO oxidation. For the pure CO, propane and methane cases, the catalytic activity was too low. This results show that the Pt-Sn catalyst it is not appropriated for those fuels.

**KEYWORDS:** Fuel cell, Pt-Sn anode, CO poisoning, propane, methane.

<sup>1</sup> Ingeniero Químico,  
Facultad de Minas,  
Universidad Nacional  
de Colombia,  
Sede Medellín.

<sup>2</sup> Profesor Asociado,  
Escuela de Procesos y  
Energía, Universidad  
Nacional de Colombia,  
Sede Medellín.  
bahoyos@unalmed.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son una opción atractiva frente a los dispositivos convencionales de generación de energía eléctrica que están limitados a las bajas eficiencias del ciclo de Carnot. La transformación de energía en celdas de combustible, además de tener intrínsecamente mayor eficiencia, presenta la ventaja adicional de no contar con partes móviles, producir poco ruido y (en el caso de las celdas con electrolito polimérico) trabajar a bajas temperaturas, lo que las hace ideales para aplicaciones residenciales y para dispositivos móviles.

Desde el punto de vista ambiental, las celdas de combustible cuentan con la ventaja adicional de ser menos nocivas ya que generan menor cantidad de contaminantes para producir la misma cantidad de energía y adicionalmente, a la temperatura de operación de estas celdas, no se producen sustancias tóxicas del tipo NOx comúnmente encontradas en las reacciones de combustión que emplean aire como agente oxidante.

Las primeras investigaciones en celdas de combustible empleaban hidrógeno puro como combustible y platino como catalizador. Algunas dificultades que aparecen para la comercialización de este tipo de celdas son el alto costo de producción de hidrógeno, problemas de seguridad para el almacenamiento y se sabe que la producción de hidrógeno puro tiene un balance energético negativo.

Una alternativa para la producción de hidrógeno es mediante el reformado de combustibles fósiles y alcoholes, produciéndose una mezcla de hidrógeno, CO<sub>2</sub> y CO. La cual, luego del proceso de purificación, aún permanece con cantidades intolerables de CO que desactivan rápidamente el platino (envenenamiento), especialmente a las bajas temperaturas a las que operan las celdas de combustible de membrana de intercambio protonico (CCMIP). Aún cantidades tan pequeñas como 10 ppm de CO, disminuyen dramáticamente el desempeño de la celda (Gasteiger y col., 1995a).

Se han presentado diversas alternativas para afrontar el problema del envenenamiento con CO, entre las que se cuentan la adición de una pequeña cantidad de oxígeno en la corriente del combustible, método que ha mostrado ser efectivo (Divisek y col., 1998), pero no deja de ser peligroso. Otra opción completamente carente de riesgo es el empleo de catalizadores bimetalicos que tengan la capacidad de catalizar la reacción de oxidación de CO. Es así como se han realizado estudios con mezclas Pt-Ru (Gasteiger y col., 1995a,b; Ciureanu y col., 1999), Pt-Sn (Gasteiger y col., 1995c) y muchas otras mezclas bimetalicas del tipo Pt-M (Grgur y col., 1998; Leng y col., 2002).

En la literatura conocida, las pruebas de desempeño para celdas de combustible alimentadas con metano y el propano, son mucho menores que las reportadas para hidrógeno y metanol. Los escasos estudios encontrados sobre el desempeño de celdas alimentadas con metano, se limitan a su uso en celdas de combustible de óxido sólido, SOFC (Park y col., 1999).

Por otra parte, aunque el propano es un combustible con una densidad energética mucho más alta que la del metanol, de bajo costo y fácil adquisición, son realmente pocos los estudios encontrados sobre su oxidación en celdas de combustible (Savado y col., 2001). Es de destacar que no se conocen estudios de la oxidación de metano y propano en catalizadores de Pt-Sn ni del efecto que tiene la temperatura en el desempeño de celdas de com-

bustible alimentadas con estos gases.

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la temperatura en el desempeño de celdas de combustible de electrolito polimérico con ánodos de Pt-Sn alimentadas con metano, propano, hidrógeno, CO y una mezcla H<sub>2</sub>-CO, utilizando oxígeno como alimentación en el cátodo.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

La celda de combustible empleada para este trabajo está constituida fundamentalmente por los catalizadores soportados en carbón (ánodo y cátodo), electrolito polimérico (membrana de Nafion® 117), platos distribuidores de gases (de grafito conductor) y placas de cobre colectoras de electricidad. Según el diseño desarrollado por Gutiérrez y otros, 2005.

Para la elaboración de los catalizadores se empleó la metodología descrita por González y otros (2004). Para el ánodo se mezclan cantidades apropiadas de carbón Vulcan® XC-72 con solución de ácido cloroplátnico de manera que el catalizador quede con una relación C:Pt 90:10 y se adiciona una solución de cloruro estañoso para que la relación Pt:Sn sea 90:10. Esta mezcla se deja por una hora en ultrasonido para lograr la impregnación de los catalizadores con el carbón y posteriormente se adiciona gota a gota una solución 0.5 M de formiato de sodio para reducir los metales. Los catalizadores así preparados se enjuagan con abundante agua destilada y se secan en estufa a 70 °C. Igualmente para el cátodo se emplea el mismo procedimiento sólo que la relación C:Pt es 70:30.

Los electrodos desarrollados para este trabajo están compuestos de una capa de difusión y una capa catalítica. Para la capa de difusión se mezcla carbón Vulcan® XC-72 con agua destilada, alcohol isopropílico y una suspensión de teflón® de manera que la cantidad de teflón® en la capa de difusión sea del 20%. Esta suspensión se pone en ultrasonido por una hora y luego se esparce en capas delgadas sobre una tela de carbón lavada con acetona de manera que la cantidad de carbón agregado en la capa difusiva sea de 3,0 mg/cm<sup>2</sup>. Las capas difusivas se secan posteriormente en estufa a 70° C por 24 h y luego se realiza el sinterizado del teflón® a 350° C por 30 minutos.

Para la capa catalítica se mezcla el catalizador con agua destilada, alcohol isopropílico y solución de Nafion® en cantidad tal que la capa catalítica tenga un 30% de polímero conductor de iones. Esta mezcla se homogeniza en ultrasonido y se esparce sobre la capa difusiva de manera que la cantidad de platino en el electrodo sea de 0.5 mg/cm<sup>2</sup> en los ánodos y 1.5 mg/cm<sup>2</sup> en los cátodos.

La membrana de Nafion® 117 se preparó siguiendo el procedimiento descrito por Pyle y col. (1993) el cual consiste en sumergir la membrana en baños de agua destilada, soluciones de peróxido de hidrógeno al 3% y ácido sulfúrico 0.5 M a 80 °C por espacio de una hora en cada uno. Posteriormente se remueve la humedad superficial dejando secar la membrana a temperatura ambiente.

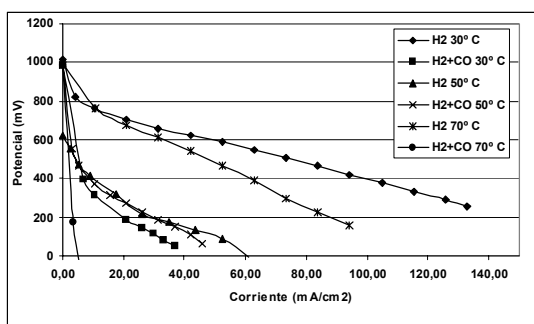
Una vez se ha pretratado la membrana, se realiza un precalentamiento a 100°C por 30 minutos y luego se prensa el ensamble electrodo-membrana-electrodo (EME) a 135°C y 50 psi por 90 segundos, seguido de un enfriamiento rápido de la prensa.

Las pruebas de corriente contra potencial de las celdas construidas se obtuvieron usando una estación de pruebas (Electrochem® Inc.)

a temperaturas de operación de 30, 50 y 70° C. Previo a la entrada de los gases a la celda se conectaron un par de humidificadores, los cuales fueron alimentados con agua destilada de forma permanente con el fin de mantener condiciones de humedad dentro de la celda. El flujo de gases alimentados al ánodo se controló en 220 sccm y al cátodo (aire) en 559 sccm. La presión de operación de la celda fue de 10 psi en ambos electrodos.

### 3. RESULTADOS

Los resultados de operar la celda a diferentes temperaturas tanto con H<sub>2</sub> puro como con H<sub>2</sub> en presencia de 2% de CO se muestran en la figura 1. Se observa claramente una gran disminución en el desempeño de la celda al operar con hidrógeno contaminado con CO, aunque el desempeño no cae a cero, lo que indica que el catalizador no se envenena completamente.



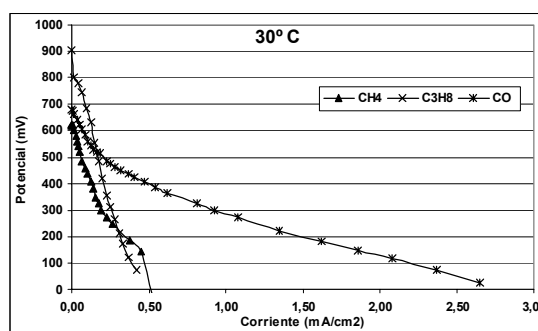
**Figura 1.** Curvas de desempeño para la celda operando con H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> + 2% CO a diferentes temperaturas

En la Figura 1 se aprecia que los potenciales de circuito abierto (PCA) para la celda operando con H<sub>2</sub> y con la mezcla de H<sub>2</sub> -CO son muy cercanos entre sí, siendo sólo 20 o 30 mV menor el de la mezcla de H<sub>2</sub> -CO. Sin embargo, al circular corriente por la celda, el potencial cae bruscamente para la mezcla de H<sub>2</sub> -CO aunque la caída no es total, lo que demuestra que la mezcla Pt-Sn es capaz de catalizar la reacción de oxidación de H<sub>2</sub> en presencia de CO.

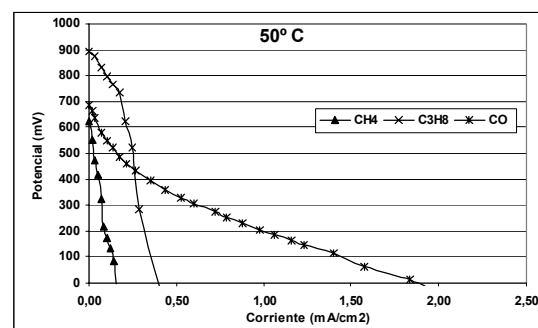
Un detalle sorprendente de la Figura 1 es el poco efecto que tiene la temperatura sobre el desempeño de la celda de combustible trabajando con la mezcla de H<sub>2</sub> con CO y la variabilidad del desempeño de esta en el caso de H<sub>2</sub> puro. Una posible explicación es la tendencia de la membrana a perder agua al elevar la temperatura, haciéndose necesario introducir los gases a la celda completamente humidificados.

Las Figuras 2 a 4 muestran las curvas de desempeño para la celda en presencia de CO puro, metano y propano. Como primer detalle importante se aprecia que a medida que se aumenta la temperatura, el desempeño de la celda disminuye, signo inequívoco de la deshidratación de la membrana.

Los resultados indican que el desempeño de la celda con los combustibles metano y propano es muy bajo, siendo inclusive muy inferior al desempeño de la misma celda con CO puro, el cual es un agente que envenena fuertemente el platino.



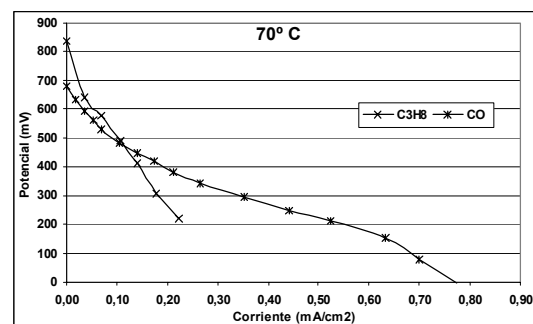
**Figura 2.** Curvas de desempeño de la celda operando con metano, propano y CO puro a 30°C



**Figura 3.** Curvas de desempeño de la celda operando con metano, propano y CO puro a 50°C

Se puede apreciar también que el potencial de circuito abierto de la celda operando con propano es más de 200 mV mayor que el de los otros combustibles mientras que el PCA para el metano es siempre el más bajo aunque muy similar al del CO puro. Sin embargo, al operar la celda, el desempeño del CO es mucho mayor que para los demás combustibles, obteniéndose incluso cinco veces más corriente, excepto a bajos valores de corriente en los cuales el desempeño del propano es mejor que el del CO en todos los casos.

No obstante, comparando esas curvas de desempeño con las obtenidas en la Figura 1, se aprecia que las corrientes obtenidas con CO son sólo un 4% de la corriente obtenida con la mezcla de H<sub>2</sub> -CO. Esto indica que a pesar de la actividad catalítica mostrada por el electrodo de Pt-Sn a la oxidación de CO, esta es demasiado baja para los requerimientos de una celda de combustible.



**Figura 4.** Curvas de desempeño de la celda operando con propano y CO puro a 70°C

#### 4. CONCLUSIONES

Se encontró cierta tolerancia del catalizador Pt-Sn en el ánodo de la celda a la presencia de CO en la corriente de hidrógeno. En el caso de CO puro, propano y metano la actividad catalítica fue muy baja lo que no hace la mezcla Pt-Sn un catalizador viable para la oxidación de estos combustibles.

El propano se presenta como un combustible promisorio para celdas de combustible de intercambio protónico debido a su alto potencial de circuito abierto por lo que se deben realizar más investigaciones con otros posibles catalizadores para este combustible.

Se debe hacer más énfasis en el control de la humedad en la celda de combustible si se quiere mejorar el desempeño de esta ya que a altas temperaturas los problemas relacionados con el manejo del agua en la celda contrarrestan los beneficios catalíticos obtenidos llegando incluso a disminuir el desempeño de la celda

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la financiación de SENA-COLCIENCIAS (código del proyecto: 1118-06-12474) y de la Universidad Nacional de Colombia – sede Medellín

#### REFERENCIAS

Ciureanu M., Wang H., Qi Z. Electrochemical impedance study of membrane-electrode assemblies in PEM fuel cells. II. Electrooxidation of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CO mixtures on Pt/Ru based gas-diffusion electrodes. *Journal of physics chemistry B*. Vol 103. 9645 – 9657. 1999

Divisek J., Oetjen H., Peinecke V., Schmidt V., Stimming U. Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels. *Electrochimica Acta*. Vol 43. 3811 - 3815. 1998.

Gasteiger H., Markovic N., Ross P. H<sub>2</sub> and CO electrooxidation on a well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of pure gases including temperature effects. *Journal of physics chemistry*. Vol 99. 8290 – 8301. 1995a

Gasteiger H., Markovic N., Ross P. H<sub>2</sub> and CO electrooxidation on a well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru. 2. Rotating disk electrode studies of CO/H<sub>2</sub> mixtures at 62° C. *Journal of physics chemistry*. Vol 99. 16757 – 16767. 1995b

Gasteiger H., Markovic N., Ross P. Electrooxidation of CO and CO/H<sub>2</sub> mixtures on a well – characterized Pt<sub>3</sub>Sn electrode surface. *Journal of physics chemistry*. Vol 99. 8945 - 8949. 1995c

González J., Sánchez C., Hoyos B., Monsalve C., Trujillo G. Oxidación de H<sub>2</sub> y CO en una célula de combustible con ánodo de Pt-Sn. *Ingeniería e investigación*. No 55. 35 – 40. 2004

Grgur B., Markovic N., Ross P. Electrooxidation of H<sub>2</sub>. CO and H<sub>2</sub>/CO mixtures on a well – characterized Pt – Re bulk alloy electrode and comparisons with other Pt binary alloys.. *Electrochimica acta*. Vol 43. 3631 –3635. 1998.

Gutiérrez, O. y otros. Construcción y evaluación de una celda de combustible de intercambio protónico. *Dyna*. Año 72, No. 145,

pp. 1-11, 2005.

Leng Y., Wang X., Hsing I. Assessment of CO-tolerance for different Pt-alloy anode catalyst in a polymer electrolyte fuel cell using ac impedance spectroscopy. *Journal of electroanalytical chemistry*. Vol 528. 145 – 152. 2002.

Park, S. Radu, C. Vohs, J. M. Gorte, R. J. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I. Methane oxidation. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 146 (10) (1999) 3603-3605.

Pyle, W., A. Spivak, R. Cortez; and J. Healy. Making electricity with hydrogen.. *Home power* 35, 1-5 1993.

Savado, O. Varela, F. J. Low-temperature direct propane polymer electrolyte membranes fuel cells (DPFC). *Journal of New Materials for electrochemical systems*. Vol. 4 (2001) 93-97.