

Oxidación de H₂ y CO en una celda de combustible con ánodo de platino-estaño

Oxidation of H₂ and CO in a fuel cell with a Platinum-tin Anode

Javier González¹, Carlos Sánchez², Bibian Hoyos³, Carlos Monsalve⁴, Gonzalo Trujillo⁵

RESUMEN

En este trabajo se describe la construcción y evaluación de una celda de combustible con un ánodo bimetálico de Pt – Sn soportado en carbón, como catalizador para la oxidación de hidrógeno puro, CO puro y una mezcla de 2% (v/v) de CO en H₂. Tanto el cátodo como el ánodo se construyeron con una estructura compuesta de una capa difusiva y una capa catalítica. La capa difusiva se fabricó con una tela de grafito y la capa catalítica contiene el platino y el estaño soportados sobre carbón. Para evaluar el desempeño de la mezcla catalítica, se construyó una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), con un novedoso diseño de placas interdigitadas distribuidoras de gas. Los reactivos se suministraron a temperatura ambiente y a una presión de 3 psig para el ánodo y de 5 psig para el cátodo, al cual se le suministró oxígeno puro. La carga de catalizador en el ánodo fue de 0.57 mg/cm² en platino y de 0.08 mg/cm² en estaño, mientras que la carga catalítica en el cátodo se mantuvo en 0.85 mg/cm² de platino puro. Se encontró que esta mezcla catalítica presenta tolerancia al CO.

PALABRAS CLAVES: celda de combustible, ánodo de platino-estaño, tolerancia al CO.

ABSTRACT

This report describes the construction and evaluation of a fuel cell with a bi-metallic anode of Pt-Sn supported on carbon, as catalysts for oxidation of pure hydrogen, pure CO and a 2% CO in H₂ mixture. Both, cathode and anode were made with a structure composed by a diffusive layer and a catalytic layer. The diffusive layer was made with a carbon cloth while the catalytic layer contained the platinum and tin supported on carbon. To test the performance of the catalytic mixture, a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) was developed with an original design for the gas distribution plates. The reactants were feed to ambient temperature and 3 psig in the anode side, while 5 psig pure oxygen was used in the cathode. The anode catalytic load was 0.57 mg/cm² of platinum and 0.08 mg/cm² of tin. The catalytic load in cathode was 0.85 mg/cm² of pure platinum. It was found that this catalytic mixture is tolerant to CO presence.

KEY WORDS: fuel cell, platinum-Tin anode, CO tolerance.

Recibido: Junio 15 de 2004

Aceptado: Agosto 10 de 2004

1. Introducción

Las celdas de combustible (CC) serán una alternativa eficiente y limpia al uso de combustibles en motores de combustión interna para la generación de energía en equipos estacionarios o móviles en un futuro cercano. Al ser cerca de dos veces más eficientes que las máquinas de combustión interna y no producir sustancias contaminantes como CO, HC o NO_x tienen grandes ventajas am-

bientales, ya que con menos combustible producen la misma cantidad de energía.

Entre las grandes ventajas que presentan las celdas de combustible están, además de su gran eficiencia y la baja emisión de contaminantes, el no tener partes móviles, trabajar a bajas temperaturas, ser una tecnología compacta y ser poco ruidosas. Por lo cual, pueden ser implementadas en zonas residenciales donde otro tipo

¹ Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: jgonzale@unalmed.edu.co

² Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: cisanche@unalmed.edu.co

³ Profesor asociado. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: bahoyos@unalmed.edu.co

⁴ Estudiante de maestría en ingeniería química. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: cemonsal@unalmed.edu.co

⁵ Estudiante de maestría en ingeniería química. Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín. e-mail: gtrujil@unalmed.edu.co

de equipos para la producción de energía no pueden ser utilizados (Orozco y Orrego, 1996; McLean y otros, 2000).

Las celdas de combustible que utilizan hidrógeno han sido estudiadas desde hace largo tiempo y están muy desarrolladas, pero un serio problema se presenta debido a que no es fácil ni económico alimentar la celda con hidrógeno puro. Por lo que es necesario utilizar como alternativa de menor costo el hidrógeno proveniente de una operación de reformado, de la cual el hidrógeno está siempre acompañado con una pequeña cantidad de CO, incluso después de ser purificado.

Infelizmente a concentraciones tan bajas como 10–100 ppm, el CO se adsorbe fuertemente sobre el platino (catalizador de los electrodos) ocasionando una disminución de los sitios activos libres para la reacción de hidrógeno (Divisek y otros, 1998; Gasteiger y otros, 1995). Por esto, en la actualidad se han realizado investigaciones tendientes a encontrar la manera de evitar el envenenamiento por CO. Se ha explorado la utilización de mezclas de Pt con Re, Mo, Sn, Ru, entre otros (Götz y otros, 1998; Grgur y otros, 1998; Ciureanu y otros, 1999).

En algunos de los estudios mencionados anteriormente, se concluye que la mezcla de Pt–Sn es un catalizador promisorio para la oxidación de mezclas H₂-CO, pero estos estudios se centran en la obtención de los parámetros cinéticos y el comportamiento electrodinámico del catalizador en pequeña escala.

En este trabajo se presenta el diseño, construcción y caracterización de una celda de combustible de intercambio protónico con una mezcla de Pt–Sn como catalizador en ánodo. La celda es apta para ser alimentada con hidrógeno puro, mezclas H₂-CO y con CO puro. El objetivo es analizar la tolerancia de la celda a la presencia de CO en la corriente de alimentación al ánodo.

2. Experimentación

Elaboración de los catalizadores

Para la preparación de la mezcla Pt-Sn/C que se utiliza como catalizador en el ánodo, se suspendieron 0.2 gramos de carbón grafitizado (Vulcan XC72) en 12 ml de agua en un baño sometido a ultrasonido, manteniendo la temperatura en 80 °C y con agitación constante.

A la suspensión de carbón se adicionaron lentamente volúmenes apropiados de soluciones de ácido hexacloroplatínico en agua y cloruro estañoso en HCl 1.0 M, y la mezcla se mantuvo en agitación constante con ultrasonido por espacio de una hora con el fin de lograr completa impregnación del carbón con las sales de platino y de estaño. La carga de platino se ajustó para un 10% en peso.

En la preparación de los cátodos se realizó el mismo procedimiento de los ánodos, solo que se utilizaron 0.4 g de

carbón con la posterior adición del ácido hexacloroplatínico de manera que la carga de platino se ajustara al 10% en peso.

Para la reducción de las sales metálicas se seleccionó el formiato de sodio como agente reductor. La suspensión de carbón con las sales de platino y estaño se mantuvo a una temperatura entre 80 y 90°C con agitación constante y la adición gota a gota de una solución 0.5 M de formiato de sodio hasta que la cantidad adicionada fuera ligeramente mayor que la cantidad estequiométrica requerida para la completa reducción de los metales platino y estaño. Por último, la mezcla fue filtrada, lavada copiosamente con agua destilada caliente hasta que el filtrado no mostrara presencia de cloruros al adicionarle un par de gotas de nitrato de plata y secada en estufa a 120°C.

Análisis de composición

Para determinar la cantidad de estaño presente en el electrodo preparado, se tomaron 0.1 gramos de carbón con catalizador y se disolvieron en ácido clorhídrico 6.0 M durante cinco horas a una temperatura de 70°C, de manera tal que el estaño presente en el catalizador se disuelva completamente. A continuación se filtró la mezcla catalizador-ácido y se enjuagó recogiendo el filtrado y el agua de enjuague, y se realizó el análisis del estaño disuelto en un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 2380.

El análisis de composición reveló un contenido de estaño de 1.4% en el catalizador.

Construcción de los electrodos

Los electrodos de la celda de combustible construida en este trabajo tienen una estructura conformada por una capa difusiva y una capa catalítica. Su elaboración se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Passalacqua y otros (2001), con unas ligeras modificaciones, como se describe a continuación:

Inicialmente se fabrica una capa difusiva que es la encargada de distribuir homogéneamente el gas reactivo al interior del electrodo y eliminar el calor y los productos de la reacción.

Sobre un disco de tela de carbón con un área geométrica de 10.4 cm² se esparce una pasta preparada mezclando 0.12 g de carbón grafitizado (Vulcan) con 1.0 ml de alcohol isopropílico, 1.0 ml de agua destilada y un 30% de teflón en suspensión si el electrodo es un ánodo o 10% de ese mismo teflón si el electrodo se utilizará como un cátodo. Después de aplicar esta pasta, la capa difusiva se deja secar durante cuatro horas a 120°C. Posteriormente, se prensa a 100 kgf/cm² y 350°C con el fin de lograr la sinterización del teflón.

La capa catalítica de los ánodos se preparó esparciendo una suspensión compuesta de 0.060 g de carbón con

catalizador preparado como ya se ha descrito, con 0.40 ml de etanol absoluto, 0.20 ml de glicerina y una solución que contiene un 10% de nafion. La glicerina cumple la función de formadora de poros y se remueve con agua caliente después de prensado el electrodo. Esta manera de preparación busca mantener una carga constante de platino en los ánodos en cerca de 0.57 mg/cm^2 y de estaño en 0.08 mg/cm^2 .

Los cátodos se preparan de manera similar, sólo que la cantidad de carbón adicionado es 0.09 g para mantener la cantidad de catalizador en 0.85 mg/cm^2 .

El nafion en el interior del electrodo, al igual que en la membrana, cumple el papel de conductor protónico, su presencia en el electrodo favorece el contacto catalizador-membrana, lo que permite un uso más eficiente del catalizador. (Passalacqua y otros, 2001; Qi y Kaufman, 2003).

Después de aplicar la capa catalítica, el electrodo ya completo se pone nuevamente a secar durante cuatro horas a 120°C y se prensa a 100 kgf/cm^2 a una temperatura inferior a 130°C ya que el nafion se degrada a temperaturas superiores.

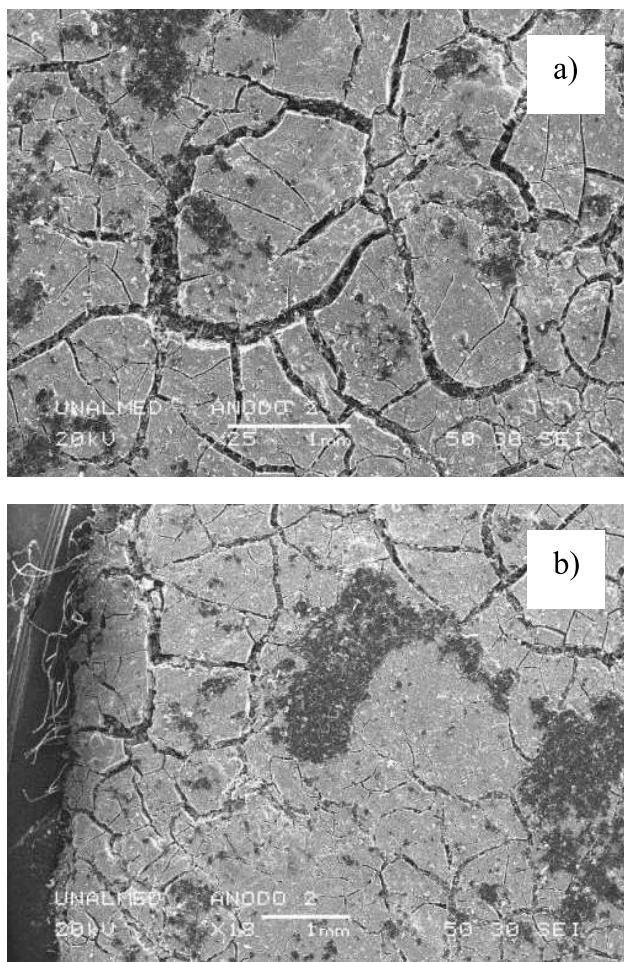


Figura 1. Imagen SEM del ánodo en (a) el centro del electrodo a 25x y (b) un borde del mismo a 18x.

Morfología

Para poder apreciar la estructura final de los electrodos construidos, se observó la superficie de éstos en un microscopio de barrido electrónico JEOL JSM 5910LV (Figuras 1 y 2). Se tomaron imágenes con aumentos entre 18x y 2.500x en varias zonas de cada uno de los ánodos para comprobar la homogeneidad entre ellos.

En la Figura 1 se muestra que el ánodo tiene una superficie altamente agrietada pero de una estructura homogénea.

La Figura 2 muestra la gran porosidad del electrodo lo cual permite una distribución más homogénea del catalizador y un mejor contacto entre el hidrógeno y el catalizador. Se aprecia además que la porosidad es homogénea a lo largo del ánodo.

Construcción del EME

Antes de proceder a la elaboración del EME, la membrana de intercambio protónico se debe tratar para remover las impurezas que pueda contener. Para realizar el tratamiento de la membrana se siguió el procedimiento descrito por Pyle y otros (1993) el cual consiste en sumergir la membrana en baños de agua destilada, soluciones de peróxido de hidrógeno al 3% y ácido sulfúrico 1.0 M a 80°C por espacio de una hora en cada uno.

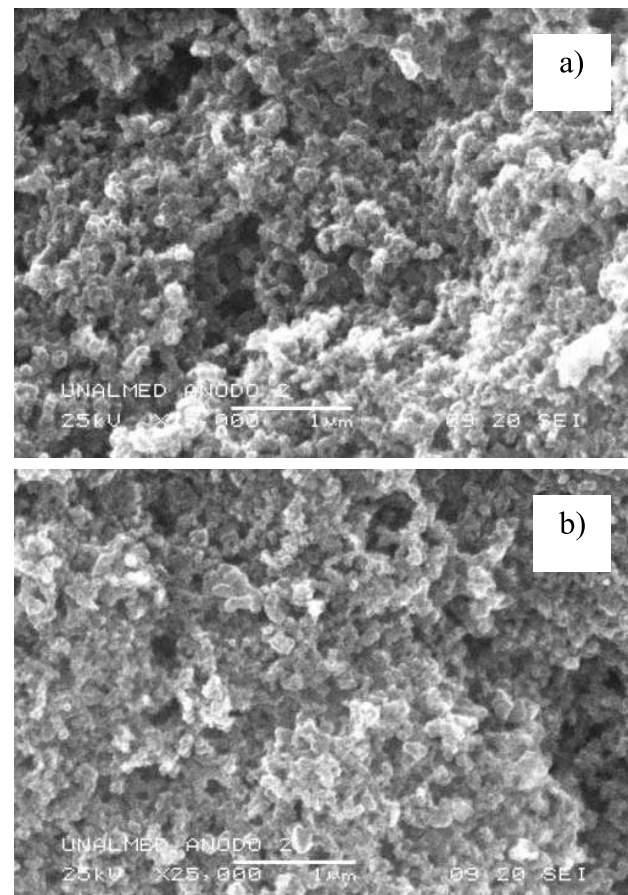


Figura 2. Imagen SEM del ánodo en (a) el centro y (b) un borde. Aumento de 25.000x.

Los electrodos previamente preparados se prensan a la membrana a una temperatura de 130°C y una presión de 2.2 MPa por tres minutos.

Construcción de la celda de combustible

Para la realización de este trabajo se diseñó y construyó una celda de combustible de intercambio protónico (PEMFC) (Figura 3 y Tabla 1).

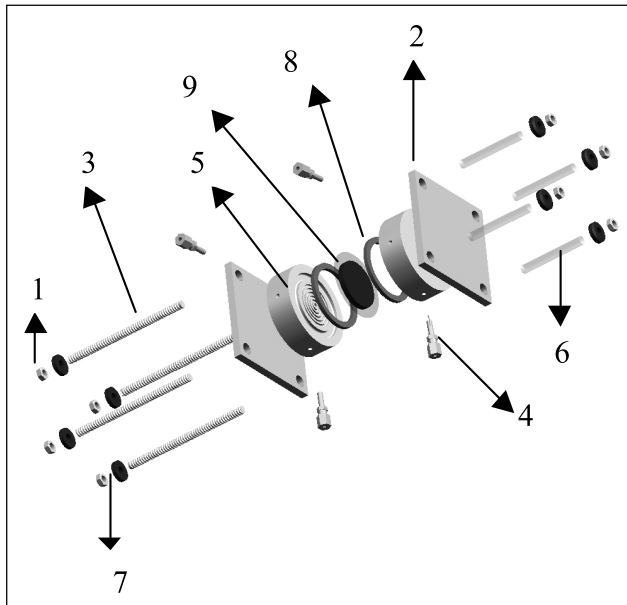


Figura 3. Partes de la celda de combustible

Tabla 1. Partes de la celda de combustible construida.

Pieza	Descripción	Material
1	Tuerca 1/4"-20 unc	Acero
2	Placa	Cobre
3	Tornillo 1/4"-20 unc	Acero
4	Racor 3/16" unc	Latón
5	Placa distribuidora de gas	Grafito
6	Manguera plástica	Aislante
7	Arandela	Metálica
8	Empaque	Caucho
9	Ensamble electrodo-membrana "EME"	

Las placas distribuidoras diseñadas y construidas para este trabajo constan de una serie de canales interdigitados circulares maquinados de forma concéntrica sobre un delgado bloque de grafito (Figura 4). Este diseño tiene como propósito fundamental lograr el mayor contacto de los reactivos con los electrodos, con el objeto de darle tiempo a los procesos de transporte y reacción de los gases hacia y en los sitios catalíticos.

Todo el conjunto de empaques, placas distribuidoras y EME, ajusta en medio de las dos placas de cobre, las cuales se unen a través de tornillos debidamente aislados eléctricamente que permiten el ajuste de la celda (Figura 5).

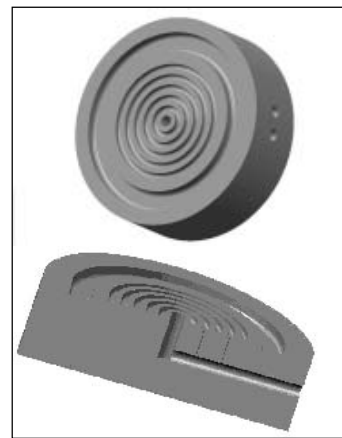


Figura 4. Placas distribuidoras de gas.

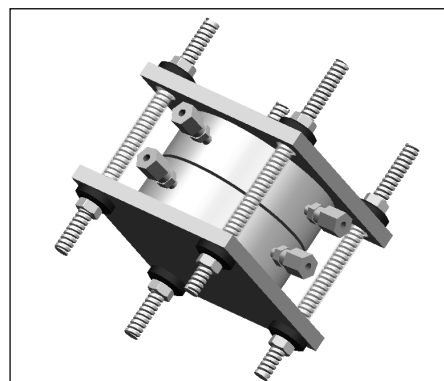


Figura 5. Celda de combustible ensamblada

La celda ensamblada fue sometida, antes de ponerse en funcionamiento, a pruebas de hermeticidad, sumergiéndola en una cubeta de agua.

Activación del EME

Cuando se prueba una celda de combustible de membrana polimérica, ésta no alcanza su mejor desempeño inmediatamente. Es necesario un periodo de pre-condicionamiento o de inicio. Durante este periodo, el desempeño de la celda normalmente se incrementa gradualmente. Dependiendo del tipo de EME empleado, el pre-condicionamiento puede tomar varios días o incluso semanas para ser llevado a cabo. Esto no solo consume una gran cantidad de hidrógeno sino que disminuye la producción de energía inicial.

En publicaciones recientes (Qi y Kaufman, 2002 y 2003) se han mostrado diversos métodos de activación del EME y se reporta que la mejor manera de activarla es operándola a altas presiones y temperaturas y humidificando el hidrógeno y el oxígeno. Este procedimiento es especialmente efectivo con EMEs que contienen baja carga catalítica. Es por ello que en este trabajo la activación se llevó a cabo suministrando al cátodo aire a 20psi y al ánodo hidrógeno a 15psi durante dos horas. Ambos gases se humidificaron y se alimentaron a la celda a 70°C.

La Figura 6 muestra el desempeño de la celda de combustible antes y después de la activación. Todas las densidades de corriente en el presente trabajo están referidas al área geométrica del electrodo la cual es de 10.41 cm^2 .

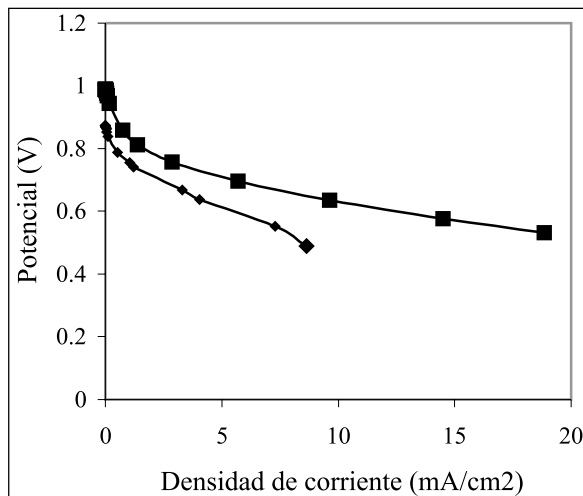


Figura 6. Efectos de la activación en el desempeño de la celda de combustible: (◻) antes de la activación y (○) después de la activación.

La activación en esta celda mejora ostensiblemente su rendimiento, obteniéndose en la celda activada una corriente igual a aproximadamente dos veces a aquella obtenida con la celda sin activar, lo cual se traduce en potencias de más del doble para la celda activada. No se sabe exactamente cuál es el mecanismo por medio del cual esta activación mejora el desempeño de la celda, pero se presume que es debido a que el calor, la presión y la humedad abren los poros que pueden estar taponados y humectan el naftion de manera que se constituye en un elemento activo de la celda.

Pruebas de desempeño

La Figura 7 muestra la curva de polarización de la celda de combustible operando con hidrógeno puro, con una mezcla de 2% de CO en H_2 y con CO puro. Se observa una gran caída de potencial al trabajar con el hidrógeno contaminado con CO, aunque se generan densidades de corriente apreciables y mucho mayores que en el caso en el cual la celda se alimenta con CO puro.

El desempeño de esta celda para el CO puro es muy pobre, pero se alcanza a apreciar la producción de una pequeña cantidad de corriente, aunque el potencial cae muy rápidamente.

3. Conclusiones

Los electrodos de baja carga catalítica y de muy poco espesor construidos en este trabajo mostraron un desempeño aceptable. Es notable que la tolerancia de la celda se man-

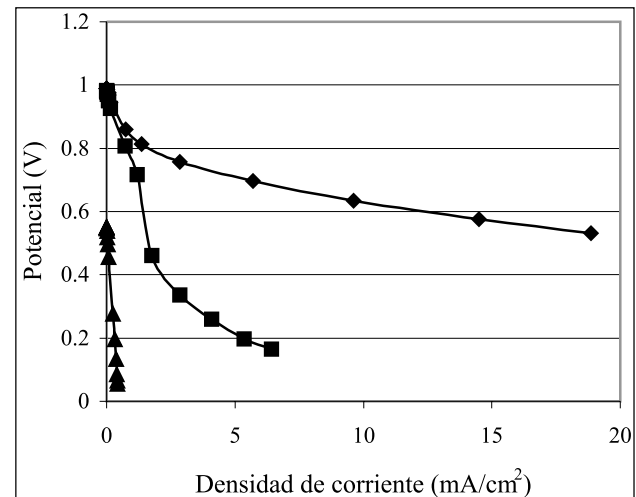


Figura 7. Desempeño de la celda con diferentes mezclas hidrógeno-CO para el ánodo: (◻) Hidrógeno puro, (○) Hidrógeno con 2% de CO y (◻) CO puro.

tenga para niveles tan altos como 2% de CO, lo cual es un indicativo de la robustez de la celda y deja claramente abierta la posibilidad de utilizar hidrógeno proveniente de procesos de reformado en los cuales el contenido de CO se puede llevar a valores inferiores a 150 ppm.

El proceso de fabricación presentado en este trabajo permite obtener celdas de combustible con un tamaño pequeño y una baja carga de platino. Este método de construcción además de su bajo costo con respecto a otros, también entrega electrodos de altísima porosidad, como lo revelan las pruebas morfológicas.

El método de activación empleado fue altamente efectivo y llevó a que la densidad de corriente prácticamente se duplicara después del proceso de activación. Ésta demuestra ser una forma rápida y efectiva de lograr que la celda de combustible esté en su punto de máximo desempeño.

Aunque el catalizador de Pt-Sn muestra tolerancia aceptable al CO, la actividad para catalizar la reacción de oxidación del CO puro es muy baja y por lo tanto no logra aprovecharse el potencial del CO como combustible.

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.

Bibliografía

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

2. Gasteiger, H. A., N. Markovic and P. N. Ross., "H₂ and CO Electro oxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrodes Studies of CO/H₂ Mixtures at 62°C", *J. Phys. Chem*, 99, 16757-16767, 1995.
3. Gotz, M. and H. Wendt, "Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformed gas", *Electrochim, Acta* 43, 3637-3644, 1998.
4. Grgur, B., N. Markovic and P. N. Ross. Electro oxidation of H₂, CO and H₂/CO mixtures on a well-characterized Pt-Re bulk alloy electrode and comparisons with other Pt binary alloys", *Electrochim, Acta* 43, 3631-3635, 1998.
5. Mclean, N., M. Jilali and T. Whale, "Application of micro-scale techniques to fuel cell systems design", 10th Canadian hydrogen conference, 17-20, 2000.
6. Orozco, F. y J. E. Orrego, "Estudio de la cinética electroquímica de oxidación de metanol. Electrodo para una celda de combustible", tesis Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín, 1996.
7. Passalacqua, E., F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti and L. Giorgi, "Nafion content in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance", *Electrochim, Acta* 46, 799-805, 2001.
8. Pyle, W., A. Spivak, R. Cortez; and J. Healy, "Making electricity with hydrogen", *Home power* 35, 1-5, 1993.
9. Qi, Z. and A. Kaufman, "Activation of low temperature PEM fuel cells", *J. Power Sources*, 111, 181-184, 2002.
10. Qi, Z. and A. Kaufman, "Quick and effective activation of proton-exchange membrane fuel cells", *J. Power Sources*, 114, 21-31, 2003.
11. Cuireanu, M., H. Wang, and Z. Qi, "Electrochemical impedance study of membrane-electrode assemblies in PEM fuel cells. II. Electrooxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on Pt/Ru based gas-diffusion electrodes", *J. Phys. Chem. B.*, 103, 9645-9657, 1999.