

EVALUACIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO CON ÁNODOS Pt-M (M= Sn, Ru e Ir) PARA LA OXIDACIÓN DE H₂ Y CO

PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS EVALUATION WITH Pt-M (M= Sn, Ru and Ir) ANODES FOR H₂ AND CO OXIDATION

BIBIAN HOYOS

Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Medellín. bahoyos@unal.edu.co

CARLOS MONSALVE

Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas, Medellín

ANA RESTREPO

Escuela de Procesos y Energía, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín

Recibido para revisar Septiembre 18 de 2007, aceptado Diciembre 06 de 2007, versión final Marzo 10 de 2008

RESUMEN: Se evaluó el desempeño de celdas de combustible de electrolito polimérico alimentadas con hidrógeno, CO y una mezcla H₂-(2%)CO, utilizando oxígeno en el cátodo. Para la oxidación de los combustibles, se probaron seis catalizadores: Pt, Pt₈₅Ru₁₅, Pt₅₀Ru₅₀, Pt₉₀Ir₁₀, Pt₅₀Ir₅₀ y Pt₉₀Sn₁₀. Como catalizador en el cátodo se usó platino puro. Todos los catalizadores fueron soportados en carbón Vulcan XC-72R ®. La composición de los catalizadores preparados fue verificada en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) y las pruebas de desempeño de las celdas construidas se realizaron mediante curvas corriente-potencial. Los resultados muestran que la técnica de preparación de los electrodos produce mezclas catalíticas con composiciones muy cercanas a las nominales. Las mezclas catalíticas Pt-Ir son las que presentan el desempeño más bajo para las condiciones evaluadas en este trabajo. La mezcla Pt₉₀Sn₁₀ presentó un desempeño similar al del platino a bajas corrientes cuando la celda de combustible fue alimentada con hidrógeno puro y superó el desempeño de los demás catalizadores cuando la celda se alimentó con H₂/(2%)CO. El electrodo Pt₉₀Sn₁₀ pierde actividad catalítica cuando se emplea CO puro.

PALABRAS CLAVE: Celdas de combustible, catalizadores bimetálicos, electro oxidación.

ABSTRACT: The performance of proton exchange membrane fuel cells fed with hydrogen, CO and a hydrogen – (2%) CO mixture, using oxygen in the cathode was evaluated. Six catalysts were tested for the fuels oxidation: Pt, Pt₈₅Ru₁₅, Pt₅₀Ru₅₀, Pt₉₀Ir₁₀, Pt₅₀Ir₅₀ y Pt₉₀Sn₁₀. Cathode catalyst was pure Pt. All catalyst were supported on Vulcan XC-72R ® carbon. The catalyst compositions were verified using a scanning electron microscope (SEM) and the performance tests were carried out through current – potential curves. The results showed that the preparation method produces catalyst compositions very close to those expected. Pt-Ir catalytic mixture show the lowest performance under the conditions followed in this work. Pt₉₀Sn₁₀ mixture presented a performance similar to Pt at low current values when the fuel cell was fed with pure hydrogen and it showed the best performance among the other catalysts when the cell was fed with H₂/(2%)CO. The Pt₉₀Sn₁₀ electrode lost its catalytic activity when pure CO is used.

KEY WORDS: Proton –Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), bimetallic catalyst, electrooxidation.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la tendencia mundial al incremento acelerado del consumo de energía, la contaminación ambiental y el aumento de los precios de los combustibles ha motivado la búsqueda de fuentes alternativas de energía más limpias, eficientes y económicas. Entre estas nuevas tecnologías, se cuentan las celdas de combustible de hidrógeno como una opción promisoría por su alta eficiencia y bajos niveles de emisión de sustancias contaminantes. Adicionalmente, esta es una tecnología compacta, que produce poco ruido y puede trabajar a temperaturas cercanas a la del ambiente, por lo que puede ser fácilmente implementada para aplicaciones residenciales o en la industria automovilística.

Especialmente adecuadas para aplicaciones portátiles son las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP), las cuales utilizan un electrolito polimérico, son muy compactas y trabajan a temperaturas inferiores a 100° C.

El hidrógeno, principal combustible de este tipo de celdas, es un elemento altamente explosivo, por lo que se hace difícil manipularlo y distribuirlo. Esto hace preferible generarlo en el sitio en el cual va a ser usado, y una manera práctica y económica de lograrlo es mediante el reformado de combustibles fósiles o alcoholes, proceso en el cual se genera no sólo hidrógeno, sino también CO₂ y CO, los cuales permanecen en el gas generado en pequeñas cantidades incluso después de un proceso de purificación. Esto trae consecuencias negativas para el rendimiento de la celda de combustible ya que el catalizador más ampliamente usado en las celdas de hidrógeno es el platino, el cual pierde su actividad catalítica por envenenamiento a concentraciones de CO tan bajas como 10 ppm (Divisek *et al.*, 1998; Gasteiger *et al.*, 1995c, Christoffersen *et al.*, 2001).

Para evitar este envenenamiento se ha estudiado la utilización de mezclas de Pt con Re, Mo, Sn y Ru, entre otros (Grgur *et al.*, 1998; Ciureanu *et al.*, 1999; Leng *et al.*, 2002) con el fin de promover la oxidación del CO a CO₂ y de esta manera liberar sitios activos del platino para la reacción de oxidación de H₂.

De los catalizadores anteriores el más estudiado ha sido el de Pt-Ru, para el que se han realizado incluso estudios mediante teoría de funcionales de densidad (Christoffersen *et al.*, 2001) y también se han propuesto mecanismos para la reacción de oxidación del CO en la superficie de este catalizador (Christensen *et al.*, 2004)

El objetivo de este trabajo es evaluar el desempeño de celdas de combustible de electrolito polimérico con ánodos de Pt-Ru, Pt-Ir y Pt-Sn alimentadas con hidrógeno, CO y una mezcla H₂-(2%)CO, utilizando oxígeno como alimentación en el cátodo.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la oxidación de los combustibles en los ánodos, se probaron seis catalizadores: Pt, Pt₈₅Ru₁₅, Pt₅₀Ru₅₀, Pt₉₀Ir₁₀, Pt₅₀Ir₅₀ y Pt₉₀Sn₁₀. Como catalizador en el cátodo se usó platino puro. Todos los catalizadores fueron soportados en carbón Vulcan XC-72R ®.

El soporte de carbón se mezcló durante una hora en ultrasonido con solución acuosa de sales de los metales H₂PtCl₆.6H₂O (Merck), RuCl₃.3H₂O (Merck), SnCl₂ y Na₂IrCl₆.6H₂O (Erbo). Se emplearon cargas del 10 y 30% en peso de platino (con relación a la cantidad de carbón empleada) para los ánodos y cátodos, respectivamente. La cantidad del segundo metal (Ru, Ir y Sn) se adicionó según la relación deseada entre los metales.

Como agente reductor se utilizó formiato de sodio 0.5M con un 30% en exceso, con el fin de garantizar una completa reducción de los metales sobre el carbón. Los catalizadores así preparados se lavaron con abundante agua destilada y se secaron a 70 °C.

La composición de los catalizadores preparados fue verificada mediante un análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) en un analizador asociado a un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM- JEOL JSM 5910 LV).

Los electrodos de la celda de combustible se construyeron con una estructura conformada por una capa difusiva y una capa catalítica. Su elaboración se realizó siguiendo el procedimiento descrito por González *et al.*, (2004). Tanto el cátodo como el ánodo fueron construidos sobre tela de carbón Toray® con un área geométrica de

4.84 cm². La capa catalítica, aunque de diferente composición, es semejante en la cantidad de masa para cada electrodo. La capa difusiva fue fabricada a partir de carbón y teflón® cuyo peso por electrodo fue de 3.0 mg/cm².

La tinta de las capas catalíticas se preparó mediante la mezcla del catalizador preparado, Nafion®, alcohol isopropílico y agua destilada. La adición de Nafion se realizó de tal manera que la relación Nafion/catalizador soportado alcanzara el 33% en peso. Los volúmenes de alcohol y agua destilada adicionados a la mezcla fueron de 15 y 30 ml por cada gramo de catalizador soportado, respectivamente. La homogenización de la tinta se hizo sometiendo la mezcla a agitación en ultrasonido durante 30 minutos y su aplicación se realizó con pincel sobre la capa difusiva.

La cantidad de catalizador usada en cada electrodo se determinó de tal manera que en cada uno de ellos el platino presente alcanzara los 0.5 mg/cm² para los ánodos y 1.5 mg/cm² para los cátodos.

Como electrolito polimérico se usaron membranas de Nafion® 117 de 5.5 cm de diámetro, las cuales fueron tratadas por inmersión 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.

La membrana tratada se colocó concéntricamente entre los electrodos construidos y el ensamble se prensó a 135 °C y 365 psi, durante 5 minutos.

La celda de combustible empleada para este trabajo está construida según el diseño desarrollado por Gutiérrez *et al.*, (2005). Como platos distribuidores de gases se emplearon discos de grafito con canales interdigitados como se muestra en la figura 1.

Para lograr una mejor conductividad entre los discos de grafito y los terminales, se usaron placas de cobre en cada plato distribuidor. En la figura 2 se observa una imagen de la celda ensamblada.

Las pruebas de desempeño de las celdas construidas se realizaron en una estación de pruebas para celdas de combustible (Electrochem Inc ®). 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 garantizar las condiciones de humedad necesarias para el buen funcionamiento de la celda.

El desempeño de las celdas construidas se evaluó a tres diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C). La presión de los gases en ánodo y cátodo se mantuvo constante a lo largo de los experimentos en 10 psi.

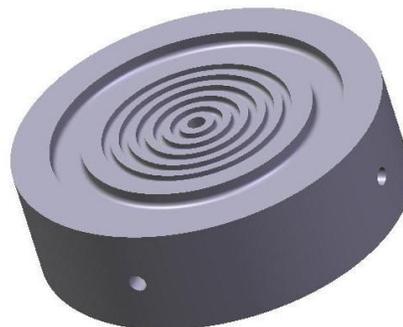


Figura 1. Plato distribuidor usado para las pruebas
Figure 1. Distributor plate used in test

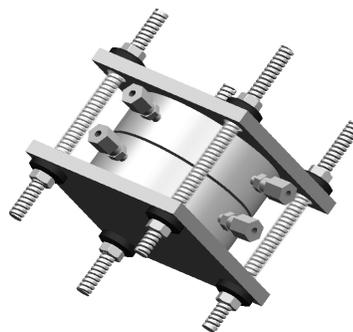


Figura 2. Esquema de la celda de combustible
Figure 2. Sketch of the fuel cell

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros obtenidos en el microscopio de electrónico de barrido para los catalizadores Pt₈₅/Ru₁₅ y Pt₉₀/Ir₁₀, respectivamente. En la tabla 1 se presentan las composiciones en peso y atómicas porcentuales obtenidas a partir del mismo análisis. Los resultados obtenidos para ambos catalizadores fueron muy cercanos a los valores nominales esperados de los cuales se partió para hacer la preparación, lo cual muestra que el método utilizado es adecuado para los fines propuestos. Con el fin de establecer cual de los ánodos empleados resultó ser mejor catalizador para cada

combustible a un nivel de temperatura dado, las curvas de polarización se agruparon por combustible para cada nivel de temperatura.

En la figura 5 se puede observar que el mayor valor de densidad de corriente obtenido al usar hidrógeno como combustible para la celda se obtuvo al operar ésta a 30 °C usando platino como catalizador en el ánodo. El electrodo Pt₉₀Sn₁₀ presentó un desempeño similar al electrodo de platino para corrientes bajas y para corrientes más altas los electrodos Pt₉₀Sn₁₀ y Pt₈₅/Ru₁₅ presentan un desempeño equivalente. También se observa que las mezclas Pt-Ir presentan un desempeño inferior al de las otras mezclas.

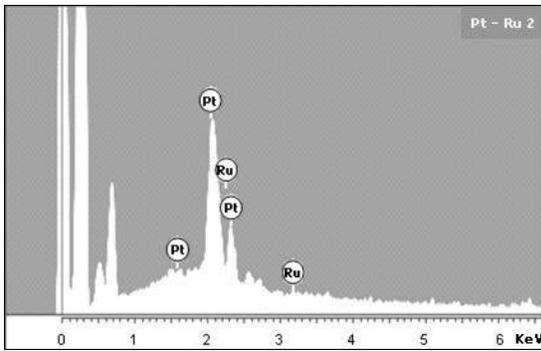


Figura 3. Espectro EDX para el Pt₈₅/Ru₁₅
 Figure 3. EDX spectrum for Pt₈₅/Ru₁₅

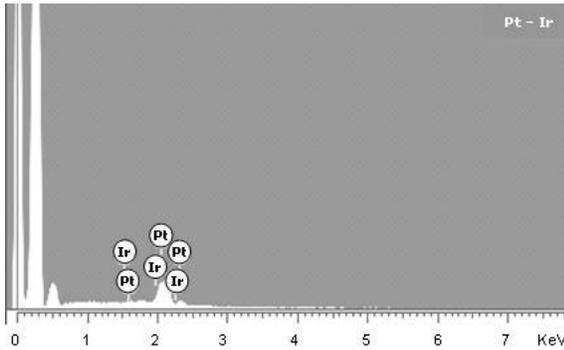


Figura 4. Espectro EDX para el Pt₉₀/Ir₁₀
 Figure 4. EDX spectrum for Pt₉₀/Ir₁₀

Tabla 1. Composiciones de las mezclas Pt₈₅/Ru₁₅ y Pt₉₀/Ir₁₀ obtenidas

Table 1. Pt₈₅/Ru₁₅ and Pt₉₀/Ir₁₀ obtained compositions

Mezcla	% Peso Pt	% Atómico Pt
Pt ₈₅ /Ru ₁₅	83.59	72.53
Pt ₉₀ /Ir ₁₀	92.72	92.62

En las figuras 6 y 7 se muestra los resultados obtenidos con las celdas alimentadas con la mezcla H₂/(2% CO). Aquí nuevamente se observa que los electrodos Pt-Ir presentan el desempeño más bajo, seguido de los electrodos Pt-Ru. El catalizador Pt₉₀Sn₁₀ es el que presenta el mejor desempeño, seguido del electrodo de platino puro. También se nota un leve aumento en la corriente obtenida cuando se incrementa la temperatura de 30 a 50°C.

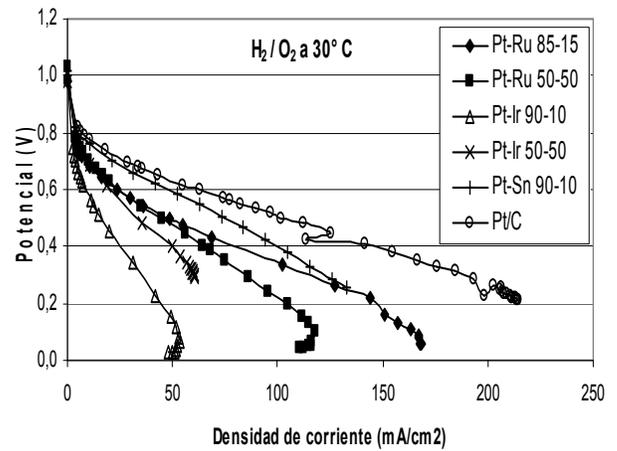


Figura 5. Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con H₂ y O₂

Figure 5. Anode performance in fuel cells feed with H₂ and O₂

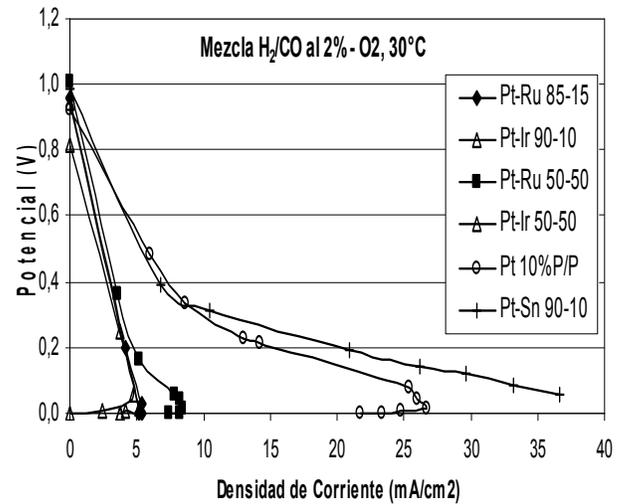


Figura 6. Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con H₂/(2% CO) y O₂ a 30°C

Figure 6. Anode performance in fuel cell feed with H₂/(2% CO) and O₂ at 30°C

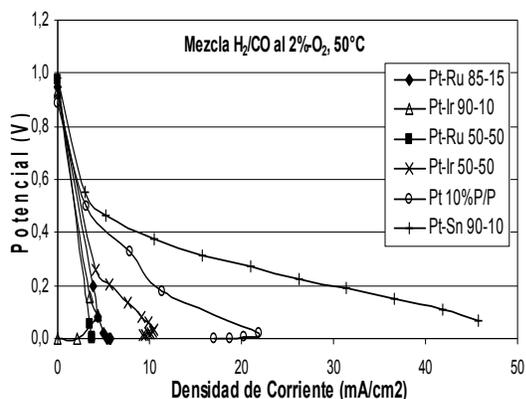


Figure 7. Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con H₂/(2% CO) y O₂ a 50°C
Figure 7. Anode performance in fuel cells feed with H₂/(2% CO) and O₂ at 50°C

En las figuras 8 y 9 se observa que cuando las celdas son alimentadas con CO puro, las corrientes obtenidas son bajas y en general son los electrodos de Pt, Pt₅₀Ru₅₀ y Pt₅₀Ir₅₀ los que muestran una mayor densidad de corriente. Sin embargo, para este combustible, el efecto de aumentar la temperatura de 50 a 70°C produce un aumento significativo en la densidad de corriente obtenida, causado probablemente por la disminución en la energía de adsorción del CO en Pt cuando se aumenta la temperatura.

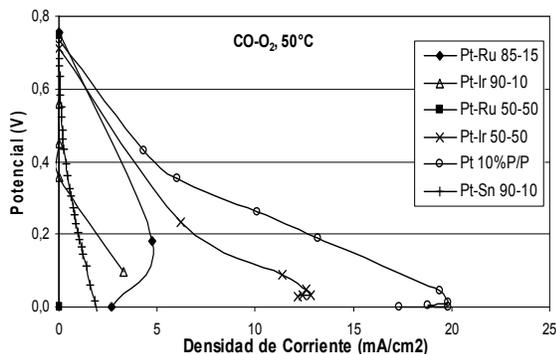


Figura 8. Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con CO y O₂ a 50°C
Figure 8. Anode performance in fuel cells feed with CO and O₂ at 50°C

Comparando las curvas de desempeño obtenidas (figuras 5, 6 y 7), se puede ver que cuando se tiene la presencia de CO en una corriente rica en hidrógeno, el efecto del estaño como acompañante del platino en el ánodo produce un aumento en la corriente que se obtiene de la celda

(comparado con la obtenida utilizando platino solamente). El hecho de que la mezcla catalítica Pt₉₀Sn₁₀ no presente un buen desempeño cuando se emplea CO puro (figuras 8 y 9), es un indicio claro de que estos electrodos pierden actividad catalítica bajo estas condiciones, debido al envenenamiento del catalizador cuando se tienen altas concentraciones de CO.

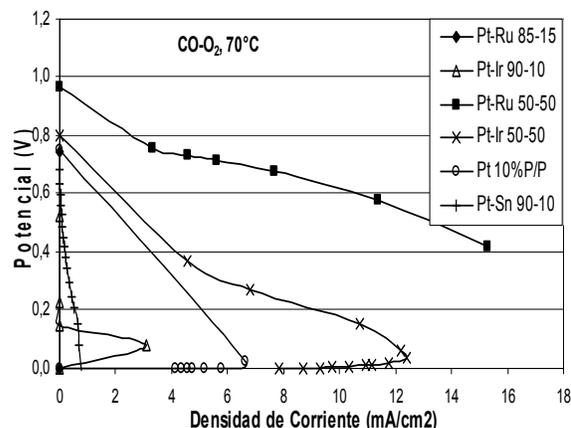


Figura 9. Desempeño de los ánodos en celdas alimentadas con CO y O₂ a 70°C
Figure 9. Anode performance in fuel cells feed with CO y O₂ a 70°C

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que la técnica de preparación de los electrodos produce mezclas catalíticas con composiciones muy cercanas a las nominales esperadas de la formulación con la que se parte en su preparación. Esto muestra que el método utilizado es adecuado para los fines propuestos.

Las mezclas catalíticas Pt-Ir son las que, en general, muestran el desempeño más bajo para las condiciones evaluadas en este trabajo.

Cuando la celda de combustible se alimenta con hidrógeno puro, la mezcla Pt₉₀Sn₁₀ presenta un desempeño similar al del platino a bajas corrientes y esta mezcla supera el desempeño de los demás catalizadores cuando la celda se alimenta con la mezcla H₂/(2%)CO. El electrodo Pt₉₀Sn₁₀ pierde actividad catalítica cuando se emplea CO puro.

REFERENCIAS

- [1] CHRISTENSEN P. A., JIN JIA-MEI, LIN WEN-FENG, HAMNETT A. Identification of CO Adsorbed at Ru and Pt Sites on a Polycrystalline Pt/Ru Electrode and the Observation of Their Oxidation and Free Interchange under Open Circuit Conditions. *Journal of physics chemistry B*. Vol 108. 3391-3394. 2004.
- [2] CHRISTOFFERSEN E., LIU P., RUBAN A., SKRIVER H. L., NØRSKOV J. K. Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study. *Journal of Catalysis* Vol 199. 123–131. 2001.
- [3] CIUREANU M., WANG H., QI Z. 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. *Journal of physics chemistry B*. Vol 103. 9645 – 9657. 1999.
- [4] 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.
- [5] GASTEIGER H., MARKOVIC N., ROSS P. H₂ 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.
- [6] GASTEIGER H., MARKOVIC N., ROSS P. H₂ and CO electrooxidation on a well-characterized Pt, Ru and Pt-Ru. 2. Rotating disk electrode studies of CO/H₂ mixtures at 62° C. *Journal of physics chemistry*. Vol 99. 16757 – 16767. 1995b.
- [7] GASTEIGER H., MARKOVIC N., ROSS P. Electrooxidation of CO and CO/H₂ mixtures on a well – characterized Pt₃Sn electrode surface. *Journal of physics chemistry*. Vol 99. 8945 - 8949. 1995c.
- [8] GONZÁLEZ J., C. SÁNCHEZ, B. HOYOS, C. MONSALVE, Y G. TRUJILLO, Oxidación de H₂ y CO en una celda de combustible con ánodo de platino-estaño, *Revista Ingeniería e investigación*: 55, 35-40 (2004).
- [9] GUTIÉRREZ, O., R. PAREJA, C. MONSALVE, G. TRUJILLO, B. HOYOS, C. SÁNCHEZ, Y J. GONZÁLEZ, Construcción y evaluación de una celda de combustible de intercambio protónico, *Dyna*: 72(145), 1-11 (2005).
- [10] GRGUR B., MARKOVIC N., ROSS P. Electrooxidation of H₂, CO and H₂/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.
- [11] 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.