

COMPORTAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE METANOL EN RÉGIMEN TRANSITORIO

María F. García

Ana S. Pilla

Marta M.E. Duarte (*)

mduarte@ciba.edu.ar Carlos E. Mayer (*) Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión, Depto.
de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur

(*) Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

Resumen: Se analiza la operación de una pila de combustible de metanol/aire con electrolito polimérico (DMFC), con recirculación cerrada del anolito a través de un tanque de almacenamiento. Cuando la pila se descarga a corriente constante, alejada de la corriente límite de la reacción del ánodo, se observa una disminución lineal con el tiempo de la concentración en el tanque. A tiempo cero, se detecta una alta concentración inicial de CO₂ en el aire del cátodo, que se incrementa al aumentar la concentración de metanol en el anolito, debido al crossover del combustible a través de la membrana. La cantidad de CO₂ en la corriente de aire que sale del cátodo es importante, y tanto este término como el crossover disminuyen al disminuir la concentración de metanol en el anolito. Se utiliza un modelo derivado del análisis de reactores electroquímicos para relacionar los cambios de la concentración de metanol en el tanque de almacenamiento y a la salida de la celda con la cantidad consumida en la reacción, y el flujo de metanol a través de la membrana. Palabras claves: Metanol, DMFC, Régimen transitorio

BEHAVIOR OF A METHANOL FUEL CELL IN TRANSITORY REGIME

Abstract: The operation of a polymeric electrolyte methanol/air fuel cell connected to a storage tank with anolyte batch recycle is analyzed. When the cell is discharged at constant current, far below the anode reaction limiting current density, the concentration in the tank is found to decrease with time following a lineal variation. At zero time, a high CO₂ concentration is detected in the air leaving the cathode compartment, which increased when higher methanol concentration is used in the anode compartment. This effect is associated to the crossover of methanol through the membrane. The amount of CO₂ in the air outlet is important, and both this quantity and the crossover flux decrease when methanol concentration diminish in the anolyte. A model derived from electrochemical reactor analysis, that correlates methanol concentration changes in the storage tank, and methanol concentration at the anodic compartment exit with the amount consumed in the cell reaction and the flow through the membrane is developed.

Keyword: Methanol, DMFC, transitory regimen

1. INTRODUCCION

Una celda de combustible con alimentación directa de metanol y electrolito polimérico (DMFC: direct methanol fuel cell) es un sistema electroquímico que genera electricidad basado en la oxidación de metanol CH_3OH y la reducción de oxígeno O_2 (Liebhafsky y otros, 1968; Bockris y otros, 1969; Blomen y otros, 1993). Generalmente está compuesta de dos placas de grafito donde están maquinados los canales de flujo de los reactantes y que además actúan como colectores de corriente (Gottesfeld y otro, 1997). Del lado del ánodo se alimenta una solución acuosa de metanol. Al cátodo se alimenta oxígeno o aire. La zona central de la pila es la membrana de intercambio protónico o electrolito polimérico. Los electrodos o capas catalíticas están aplicados sobre ambos lados de la misma, constituyendo lo que se denomina conjunto membrana-electrodo (en inglés MEA membrane electrode assembly). Las reacciones que ocurren en la celda son

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Reacción total:



En este sistema ocurren numerosos procesos y fenómenos simultáneos (Wang, 2004) que afectan la operación de la celda, como ser la distribución de la solución de metanol en los canales de flujo del compartimiento anódico, la remoción del CO_2 formado en el ánodo, el transporte del metanol, del agua y CO_2 en la capa de difusión del ánodo, la oxidación electroquímica del metanol en la capa catalítica del ánodo, el transporte de reactivos y productos en la membrana de electrolito polimérico, la oxidación en el cátodo del metanol que ha permeado a través de la membrana ("crossover") y la distribución, transporte y reacción del oxígeno en el cátodo. No todos estos fenómenos tienen igual importancia en la operación de una celda. El "crossover" de metanol se debe a la alta permeabilidad al mismo que presentan las membranas perfluorsulfónicas comúnmente utilizadas; los mecanismos de transporte involucrados son la difusión y el arrastre electro-osmótico (Ren y otros, 2000a); la consecuencia es la reacción del metanol en el platino del cátodo, lo que se manifiesta en el deterioro de la performance de la celda y una sustancial pérdida de la eficiencia del combustible debido a este improductivo consumo de metanol. La mayoría de los estudios experimentales se han efectuado en estado estacionario, con circulación continua de los reactantes (Casalegno y otros, 2008; Argyropoulos y otros, 2003); o en celdas pasivas sin circulación del anolito (Bae y otros, 2006; Ziegler y otros, 2004). La operación con recirculación cerrada permite evaluar la operación de la celda a medida que cambia la concentración en el reservorio. En este trabajo se estudia esta forma de operación y los resultados se analizan utilizando un modelo que relaciona los cambios de la concentración de metanol en el tanque de almacenamiento con la cantidad consumida en la reacción de la celda y el flujo a través de la membrana.

2. EXPERIMENTAL

Se analizó la operación de una pila de combustible de metanol con electrolito polimérico. Se utilizó una pila de ElectroChem Inc. con 25 cm^2 de área de electrodo. El MEA contenía una carga catódica de 1 mg de Pt.cm^{-2} (20% en peso de Pt/C) y el ánodo 1 mg de $\text{Pt} + 0,5 \text{ mg}$ de Ru.cm^{-2} (20% en peso de Pt/C y 10% en peso de Ru/C). La membrana era Nafion® 117. Al compartimiento anódico se alimentó una solución de metanol que se recirculó a través de un tanque de almacenamiento en un circuito cerrado, con un caudal de 2 ml min^{-1} controlado con una bomba peristáltica. Al compartimiento catódico se alimentó aire atmosférico, con un caudal de 1000 ml min^{-1} . Los ensayos se efectuaron a una corriente constante de 100 mA y una temperatura de 50°C . Mediante cromatografía gaseosa se determinaron las concentraciones de metanol y de CO_2 . Se utilizó un cromatógrafo Varian 3700, con detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de Porapak Q.

Se midieron las concentraciones de metanol en el tanque de almacenamiento (C_1) y a la salida del compartimento anódico (C_2). Para determinar la concentración de dióxido de carbono (CCO_2) se tomaron muestras a la salida del compartimento catódico. Las muestras se extrajeron cada dos horas durante la operación continua de la pila. El esquema completo de circulación indicando las respectivas concentraciones se muestra en la Fig. 1.

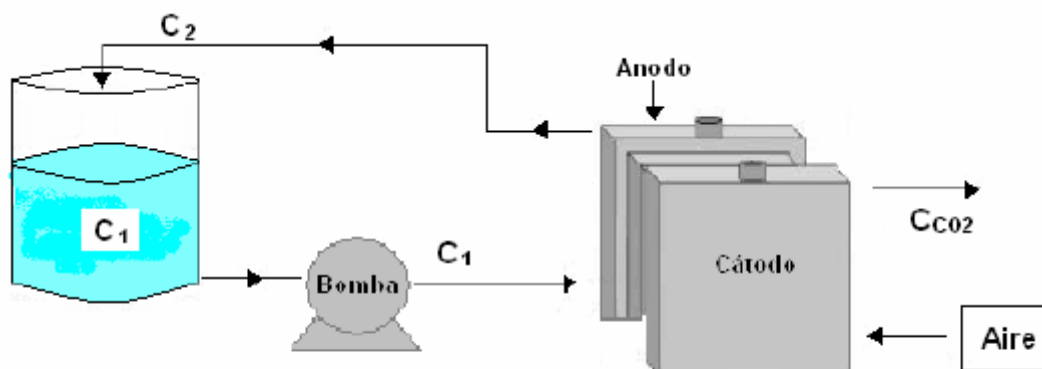


Figura 1: Esquema de operación de la celda DMFC con reciclo del anolito

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Variación de la concentración de metanol

En la Fig. 2 se muestra la variación de la concentración en el tanque de almacenamiento (C_1/C_0) y a la salida del compartimento anódico (C_2/C_0) relativas a la concentración inicial, C_0 , en función del tiempo. La concentración en el tanque disminuye linealmente durante toda la duración del ensayo. En cambio la concentración a la salida de la celda sigue una relación lineal para las concentraciones más altas, pero se aparta de la linealidad y se aproxima a una tendencia exponencial para concentraciones bajas. Este efecto es consecuencia de la variación de la concentración a lo largo del compartimento anódico debida a la reacción sobre el electrodo, que

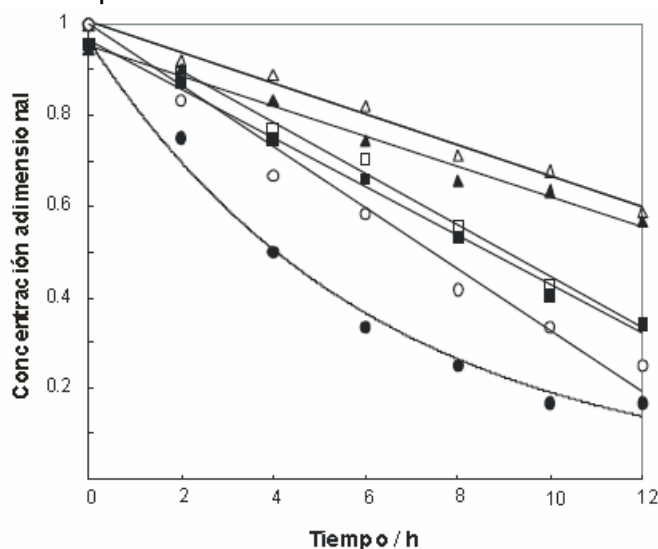


Figura 2: Variación de la concentración de metanol: (C_1/C_0), para concentraciones iniciales de $C_0 = (\bigcirc)$ 0.1 M, (\square) 0.5 M y (Δ) 1 M y (C_2/C_0), con $C_0 = (\bullet)$ 0.1 M, (\blacksquare) 0.5 M y (\blacktriangle) 1 M

origina limitaciones al transporte de masa que no son apreciables en el caso de concentraciones mayores.

Observando en la figura la curva de C_2/C_0 para $C_0 = 0.1$ M se ve que durante la segunda mitad del ensayo las concentraciones se encuentran por debajo del 30 % del valor inicial. Para clarificar las tendencias observadas en los cambios de concentraciones en el sistema, se definió una conversión global (XG) que relaciona el cambio de concentración en el tanque de almacenamiento variable en el tiempo con respecto a la concentración inicial, es decir

$$X_G = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \quad (4)$$

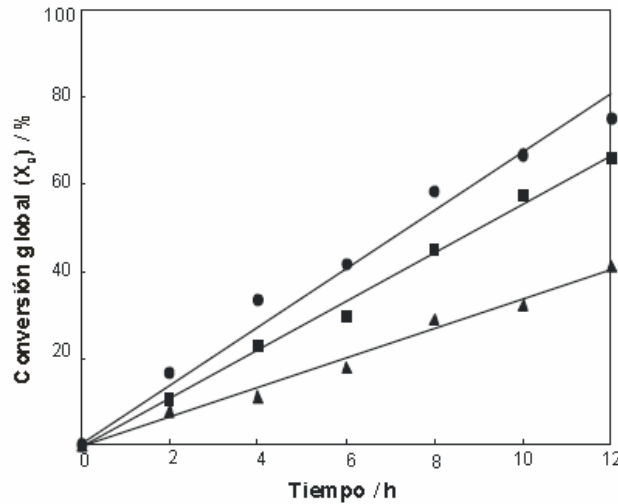


Figura 3: Conversión global en el tanque de almacenamiento, X_G , para $C_0 =$ (●) 0.1 M, (■) 0.5 M y (▲) 1 M

También se definió una conversión de celda (XC) que relaciona los cambios de concentración entre la entrada y la salida del compartimento anódico a un tiempo dado debido a los procesos que ocurren en la celda,

$$X_c = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \quad (5)$$

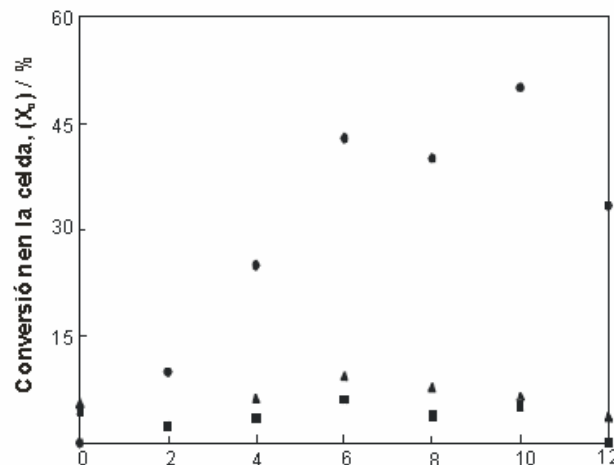


Figura 4: Conversión de metanol en la celda, X_c , para $C_0 =$ (●) 0.1 M, (■) 0.5 M y (▲) 1 M

Los cambios en las conversiones global y de celda, en el tiempo se muestran en la Fig. 3 y 4, respectivamente. La conversión global de metanol aumenta con el tiempo, en todos los casos sigue una tendencia lineal luego de la primera hora de operación, y alcanza valores de 75, 67 y 40 % para concentraciones iniciales de metanol de 0.1, 0.5 y 1.0 M, respectivamente, al cabo de 12 horas. En cambio, la conversión de celda se mantiene aproximadamente constante para los valores mayores de concentraciones, entre 5 y 6 %; pero para 0.1 M la conversión aumenta a lo largo del tiempo hasta valores aproximadamente de 45 %. En el compartimiento catódico se detectó una importante concentración de CO₂, aún antes del pasaje de corriente a través de la celda. Este fenómeno es consecuencia del pasaje de metanol a través de la membrana y su posterior oxidación espontánea sobre el catalizador del cátodo. La Tabla 1 muestra el porcentaje en volumen de CO₂ para las distintas concentraciones iniciales de metanol, indicando el rango de valores medidos durante la operación de la celda. La cantidad de CO₂ es más alta cuando mayor es la concentración en el anólito lo que causa un mayor flujo de crossover (Ren y otros, 2000a; Ren y otros, 2000b).

3.2 Modelo semiempírico de la operación de la celda de metanol en estado transitorio

Se presenta un modelo que relaciona las concentraciones, CCO₂, C₁ y C₂ con los parámetros operativos cuando la celda trabaja a corriente constante. El tratamiento aplicado en este trabajo es de uso común en el análisis de reactores electroquímicos (Pickett, 1979; Walsh, 1993). Los balances de masa para este sistema deben considerar que:

- en el compartimiento anódico, el metanol alimentado se consume por la reacción que ocurre en el ánodo y por el crossover a través de la membrana.
- en el compartimiento catódico, el CO₂ que se detecta en la corriente de salida proviene exclusivamente del metanol que difunde del ánodo atravesando la membrana y oxidándose sobre el catalizador del cátodo.
- la membrana inicialmente está saturada con la solución de metanol y su concentración varía a lo largo de la operación.
- todo el CO₂ formado en la reacción anódica sale con la solución del ánodo, no hay difusión hacia el cátodo.
- La corriente de salida del cátodo incluye una alta proporción de humedad proveniente no solo de la reducción del oxígeno, Ec. (2), sino también de los procesos de transporte a través de la membrana.
- Se considera que el metanol que llega al cátodo se oxida completamente. Esta suposición es razonable debido a que no se detectó metanol en la corriente de salida del cátodo. Teniendo en cuenta los fenómenos descritos anteriormente, se formularon los balances de materia de metanol y CO₂ para predecir los resultados experimentales. Dado que el reciclo ES cerrado, la concentración debe variar en el tiempo. Sin embargo, como el tiempo de residencia en el reservorio es mucho mayor que el tiempo de residencia en el compartimiento anódico de la celda, se adoptó una aproximación de estado pseudo- estacionario (Goodridge, 1995). Esto implica que el cambio de concentración que ocurre durante el pasaje a través de la celda debida a la reacción anódica es mucho mayor que el cambio en el tiempo y permite asumir que la celda funciona en estado estacionario. Con esta suposición, entre la entrada y la salida del compartimiento anódico se puede establecer el siguiente balance:

$$Q(C_1 - C_2) = \frac{I}{zF} + N_{cros} \quad (6)$$

donde Q es el caudal volumétrico del anólito, I la corriente, z el número de electrones intercambiados en la reacción, F la constante de Faraday y N_{cros} el flujo molar de metanol a través de la membrana. En el compartimiento catódico se plantea un balance de masa para el CO₂, considerando que todo el metanol que llega al cátodo se transforma íntegramente en CO₂, es decir:

$$N_{CO_2,s} = N_{CO_2,e} + N_{cros} + N_m \quad (7)$$

$N_{CO_2,s}$: es la cantidad de moles de CO_2 por unidad de tiempo en la corriente de salida Del compartimiento catódico. $N_{CO_2,e}$: es la cantidad de moles de CO_2 en el aire alimentado al compartimiento catódico, que en este caso se considera cero N_{cros} : es la cantidad de CO_2 que se forma por la reacción del metanol que proviene Del crossover N_m : es un término que tiene en cuenta que inicialmente la membrana está saturada con El anolito y por lo tanto puede haber una cierta cantidad inicial de metanol que no se computa en El término del flujo de crossover. Lo llamaremos flujo residual de metanol desde la membrana El tanque de almacenamiento se modela como un reactor tanque agitado con volumen de solución, V_s , donde el siguiente balance puede escribirse para el metanol:

$$V_s \frac{dC_1}{dt} = Q(C_2 - C_1) \quad (8)$$

Combinando la Ec. (6) y Ec. (8) se obtiene una expresión que da la variación de la concentración en el tanque que depende de dos cantidades conocidas V_s e I .

$$V_s \frac{dC_1}{dt} = -\left(\frac{I}{zF} + N_{cros}\right) \quad (9)$$

Integrando la expresión anterior, con la condición $C_1=C_0$ para $t=0$, se obtiene la ecuación:

$$C_1 = -\frac{\left(\frac{I}{zF} + N_{cros}\right)}{V_s} t + C_0 \quad (10)$$

Esta expresión predice una disminución lineal de la concentración en el tanque con el tiempo, la pendiente de la recta depende de la corriente aplicada (I), del volumen de solución en el tanque (V_s) y del crossover de metanol a través de la membrana (N_{cros}). Esto coincide con los resultados experimentales obtenidos tal como se discutió al considerar la Fig. 2. Esto nos permite suponer que el término de flujo N'_{cros} de la Ec. (7) se mantiene constante y se puede determinar de las pendientes de los ajustes lineales de los datos experimentales. Si ahora consideramos el balance de CO_2 en el compartimiento del cátodo, Ec. (7), debemos evaluar tres términos: N'_{cros} , se assume que $N'_{cros}=N_{cros}$ dado que la relación de CO_2 formado en la Ec. (3) a metanol es igual a uno. $N_{CO_2,s}$ flujo molar de CO_2 a la salida del cátodo, se puede calcular a partir de la concentración medida experimentalmente y considerando comportamiento de gas ideal, de acuerdo a La siguiente expresión:

$$N_{CO_2,s} = \frac{PQ_{CO_2}}{RT} \quad (11)$$

donde $Q_{CO_2} = y_{CO_2} Q_{aire}$ (Q_{CO_2} , Q_{aire} caudales volumétricos, y_{CO_2} fracción molar) N_m flujo residual de metanol desde la membrana, se evaluaba de la Ec. (7).

Un resumen de los valores obtenidos para las diferentes concentraciones, se muestran en La Tabla 1. Los valores de $N_{CO_2,s}$ y N_m corresponden a las condiciones iniciales. La cantidad de CO_2 en la corriente de aire que sale del cátodo es importante, y tanto este término como el flujo de metanol por crossover disminuyen al disminuir la concentración de metanol en el anolito. Esto se debe a que los gradientes de concentración son menores, lo que reduce la velocidad de los procesos de transporte a través de la membrana. La magnitud del término N_m es comparable AL crossover, lo que indica que en los estados iniciales de operación de una pila, principalmente cuando opera a bajas densidades de corriente, habrá una cantidad sustancial de metanol en La solución que satura la membrana hacia el cátodo. Aunque puede existir cierta permeación de CO_2 desde el ánodo, esa contribución debería ser insignificante en las condiciones usadas aquí.

Tabla 1. Parámetros de crossover calculados de los resultados experimentales

C_0 M	$I/zF \times 10^4$ /mol h ⁻¹	$N_{\text{cros}} \times 10^5$ /mol h ⁻¹	$N_{\text{CO}_2, \text{s}} \times 10^3$ /mol h ⁻¹	C_{CO_2} /%	$N_m \times 10^3$ /mol h ⁻¹	$J_{\text{cros}} \times 10^8$ /mol cm ⁻² s ⁻¹
1	6.2	390	9.1	0.4-0.2	5.1	4.3
0.5	6.2	330	4.5	0.2-0.1	1.2	3.7
0.1	6.2	1.5	2.7	0.12-0.07	2.7	0.016

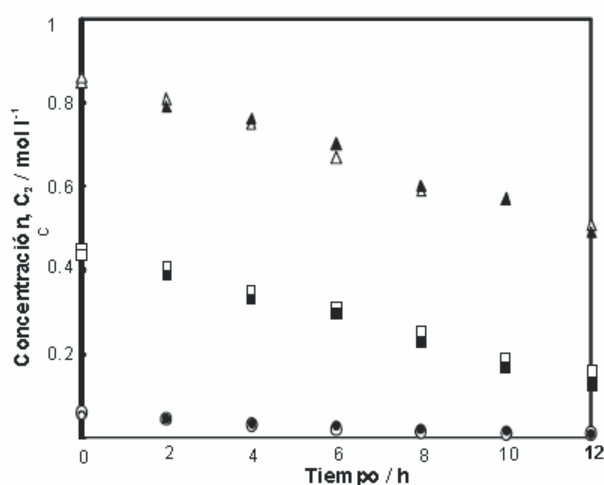


Figura 5: Comparación de los datos experimentales de la concentración de metanol a la salida del compartimiento anódico, C_2 , para $C_0 =$ (●) 0.1 M, (■) 0.5 M y (▲) 1 M, y los calculados a partir del modelo para $C_0 =$ (○) 0.1 M, (□) 0.5 M y (△) 1 M

J_{cros} , el flujo de crossover expresado como mol cm⁻² s⁻¹ aparece en la última columna de La tabla. Estos valores son más bajos que los reportados por Ren y otros (2000), trabajando a 80°C, pero están en el orden de los valores dados por Rivera y otros, (2008), para una DMFC a 40 C operando a bajas densidades de corriente. La Fig. 5 compara la concentración, C_2 , determinada experimentalmente a la salida Del compartimiento anódico de la celda con los valores calculados a partir del modelo propuesto. Se observa que el modelo predice en forma aceptable los resultados experimentales

4. CONCLUSIONES

La descarga de una pila de combustible en régimen transitorio, con reciclo cerrado Del anolito, permite analizar el comportamiento de la celda en un rango amplio de concentraciones en un único ensayo, dado que con una combinación adecuada de condiciones (baja densidad de corriente y bajo caudal de la solución de metanol) es posible lograr conversiones entre 40 y 75 % en ensayos relativamente cortos (12 horas). Cuando el sistema se descarga a corriente constante, se obtiene una disminución lineal de La concentración de metanol en el tanque de almacenamiento.

A tiempo cero, se detecta una alta concentración inicial de CO₂ en el aire del cátodo, que se incrementa al aumentar la concentración de metanol en el anolito, debido al crossover del combustible a través de la membrana. La cantidad de CO₂ en la corriente de aire que sale del cátodo es importante, y tanto este término como el crossover disminuyen al disminuir la concentración de metanol en el anolito. Utilizando un modelo derivado de los balances de masa de metanol en la celda y en el reservorio, es posible estimar un valor promedio del flujo de crossover a través de la membrana. Para una concentración inicial de 1 M, el valor calculado es de 4.3×10^{-8} mol cm⁻² s⁻¹.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CIC y SECYT-UNS por el aporte financiero. M.F.G. agradece la beca otorgada por CIC.

Los autores son únicos responsables del trabajo.

REFERENCIAS

- Argyropoulos P., Scott K., Shukla A., Jackson C., 2003. A semi-empirical model of the direct methanol fuel cell performance – Part I. Model development and verification. *J. Power Sources*, vol. 123, n. 2, pp. 190-199.
- Bae B., Kho B.K, Lim T.H, Oh I.H., Hong S.A & Ha H.Y, 2006. Performance evaluation of passive DMFC single cells. *J. Power Sources*, vol. 158, n. 2, pp. 1256-1261
- Blomen L.J.M.J. & Mugerwa M.N., 1993. *Fuel Cells Systems*, Plenum, New York.
- Bockris J. O'M. & Srinivasan S., 1969. *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, McGraw-Hill, New York.
- Casalegno A. & Marchesi R., 2008. DMFC anode polarization: Experimental analysis and model validation. *J. Power Sources*, vol. 175, n. 1, pp. 372-382
- Goodridge F., Scott K., (1995). *Electrochemical Process Engineering*, Plenum Press. New York, p.163.
- Gottesfeld S. & Zawodzinski T.A., 1997. *Polymer Electrolyte Fuel Cells*. En: Alkire R.C., Gerischer H., Kolb D.M., Tobias C. W., eds., *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 5, pp. 291-296. Wiley-VCH, Weinheim.
- Liebhafsky H.A. & Cairns E.J., 1968. *Fuel Cells and Fuel Batteries*, John Wiley & Sons, New York.
- Pickett D.J., 1979. *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Ren X., Springer T.E. & Gottesfeld S., 2000a. Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol cell performance. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n. 1, pp.92-98
- Ren X., Springer T.E., Zawodzinski T.A. & Gottesfeld S., 2000b. Methanol transport through Nafion membranes – Electro-osmotic drag effects on potential step measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n.2, pp. 466-474.
- Rivera H., Lawton J.S., Budil D.E., Smotkin E.S., 2008. Effect of sorbed methanol, current, and temperature on multicomponent transport in Nafion-based direct methanol fuel cells. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, n. 29, pp. 8542-8548.
- Walsh F., 1993. *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Romsey.
- Wang C.Y., 2004. Fundamental models for fuel cell engineering. *Chem. Rev.*, vol. 104, n. 10, pp. 4727-4766
- Ziegler C., Schmitz A., Tranitz M., Fontes E., Schumacher J.O., 2004. Modeling planar and self-breathing fuel cells for use in electronic devices. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n. 12, pp. A2028-A2041