

## MEJORAS EN EL SISTEMA AUTÓNOMO DE GENERACIÓN DE ENERGÍA INSTALADO EN LA BASE ESPERANZA DE LA ANTÁRTIDA

J. Franco<sup>1</sup>, H. Fasoli<sup>2</sup>, A. Sanguinetti<sup>2</sup>, M. Lavorante<sup>3</sup>

Laboratorio de Pilas de Combustión PEM a Hidrógeno (Lab-PEM-H)

(Convenio Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa-Escuela Superior Técnica del Ejército)

Juan Bautista de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Prov. de Buenos Aires, Argentina

Tel. (54) (11) 4709-8100 – correo electrónico: jfranco@citefa.gov.ar; hfasoli@citefa.gov.ar

**RESUMEN:** Un sistema autónomo alimentado con una batería a combustible hidrógeno con tecnología propia estuvo funcionando en la Base Esperanza de la Antártida desde enero de 2007 hasta mayo de 2008, cuando volvió al continente para su reciclado. Describimos aquí la detección del origen de fallas, las mejoras introducidas y los resultados obtenidos en su funcionamiento nuevamente en la Base Esperanza a partir de octubre de 2008 hasta la fecha.

**Palabras clave:** pila de combustible, batería a combustible, hidrógeno, energías alternativas, Antártida.

### INTRODUCCIÓN

Las baterías a combustible (en inglés “*fuel cell stacks*”) que se consideran más promisorias para funcionar a temperatura ambiente están basadas en electrolito polimérico Nafion<sup>®</sup> a cuyas propiedades intrínsecas – electrolito sólido, conductor protónico, super ácido, intercambiador iónico (Mauritz y Moore, 2004, y referencias allí citadas – debe sumarse la ventaja general de las pilas a hidrógeno, las que provocan muy baja o nula contaminación ambiental durante su funcionamiento (Kordesh y Simader, 1996). La producción óptima de energía depende del control de una serie de variables tales como temperatura (Park y Li, 2006), flujo de los gases reaccionantes (Dohle et al., 2003), estequiometría, presión y humedad (Jiao y Zhou, 2008; Andraeus y Scherer, 2004; Hyum y Kim, 2004), los cuales influyen también sobre el envejecimiento del electrolito (Knights et al., 2004). La optimización se logra usualmente adicionando al dispositivo electroquímico un conjunto de equipos cuyo gasto energético debe restarse de la energía producida. La utilización del sistema por el público no especializado debe ser muy simple si deseamos que esta tecnología sea utilizada en la vida cotidiana; el trabajo de Rodatz et al. (2004) puede considerarse uno de los más representativos en ese sentido ya que analiza bajo condiciones prácticas los aspectos operativos de baterías de electrolito polimérico (PEM).

Recientemente Franco et al. (2010) presentaron el desarrollo con tecnología propia de una batería denominada EA-5 utilizando electrolito polimérico (PEM) y el funcionamiento de un sistema experimental completo que fue probado en la Base Esperanza del Ejército Argentino en la Antártida. El sistema fue construido de forma simple de manera de disminuir los gastos energéticos de componentes periféricos, aunque la batería no trabaje en condiciones de rendimiento óptimo. Esto facilitó la operación del conjunto por parte de personal no especializado, con un mínimo de entrenamiento en su operación y mantenimiento, lo que constituye un indicio de la dirección que puede seguirse al desarrollar sistemas energéticos autónomos para puntos aislados (Fasoli y Franco, 2004) y es, a nuestro entender, la primera referencia de un sistema de estas características construido con el concepto de “conecte y use” (“*plug and play*”). Al mismo tiempo, la experiencia sirvió para probar el comportamiento de la batería durante períodos de funcionamiento prolongado y también bajo ciclos de reposo de duración variable, dependientes de las circunstancias que se dieron en la Base.

El sistema experimental que se puso en funcionamiento puede representarse mediante la siguiente secuencia, donde FC corresponde a la batería de pilas a combustible y TV se refiere a una carga que en este caso está representada por un televisor portátil (CITIZEN modelo STO551R):



La alimentación de la fuente de VCC proviene de un sistema de generación a partir de energía eólica que opera en la base; el hidrógeno y el oxígeno se generan en un electrolizador alcalino construido por nosotros. Otros detalles fueron descriptos en el trabajo mencionado más arriba (Franco et al, 2010).

Durante las 2278 horas de funcionamiento continuo acumuladas desde el 3 de enero de 2007 hasta el 25 de mayo de 2008 la batería entregó 4,2 kWh. Los resultados son consistentes con las 2000 horas de funcionamiento sin pérdida de potencia informados por Ballard (citado por Haile, 2003) para pilas de combustión con membrana de intercambio iónico. A partir de

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF).

<sup>2</sup> Escuela Superior Técnica, Instituto de Enseñanza Superior del Ejército (EST-IESE).

<sup>3</sup> Becaria de doctorado. Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Universidad Católica Argentina.

ese momento se detectó una disminución abrupta del voltaje disminuyendo su potencial en carga de 4,7 V a 2,4 V y su potencial en circuito abierto (OCV) de 6,0V a 4,8 V.

En este trabajo se describen los fenómenos relacionados con esta falla, el reciclado del sistema y las características de la nueva batería así como la estabilidad, duración y climatización del conjunto en el ambiente del Laboratorio de Energías Renovables en Base Esperanza del Comando Antártico de Ejército.

## METODOLOGÍA Y RESULTADOS

### *Detección de las fallas.*

La batería EA-5 llegó al Lab-PEM-H de Villa Martelli en agosto de 2008, procedente de la Base Esperanza. Como es habitual en estos traslados, el “stack” arribó cuidadosamente embalado en un recipiente adiabático (Figura 1), luego de haber cumplido 2278 horas de funcionamiento (Franco et al., 2010). El Informe elaborado por el Laboratorio de Energías Renovables en Base Esperanza señalaba una caída repentina en el valor de potencial eléctrico (insuficiente para la operación de la carga) y la segregación de un líquido oscuro a la salida del compartimiento catódico (Figura 2).

Luego de comprobarse el estado de funcionamiento detallado en el Informe, el “stack” fue cuidadosamente desarmado siguiendo el protocolo inverso al de su ensamblaje y la secuencia fue fotografiada; las fotografías de la Figura 3 muestran únicamente la separación de la primera placa bipolar (a) y cinco de los seis conjuntos membrana-electrodo (EMA) (b).

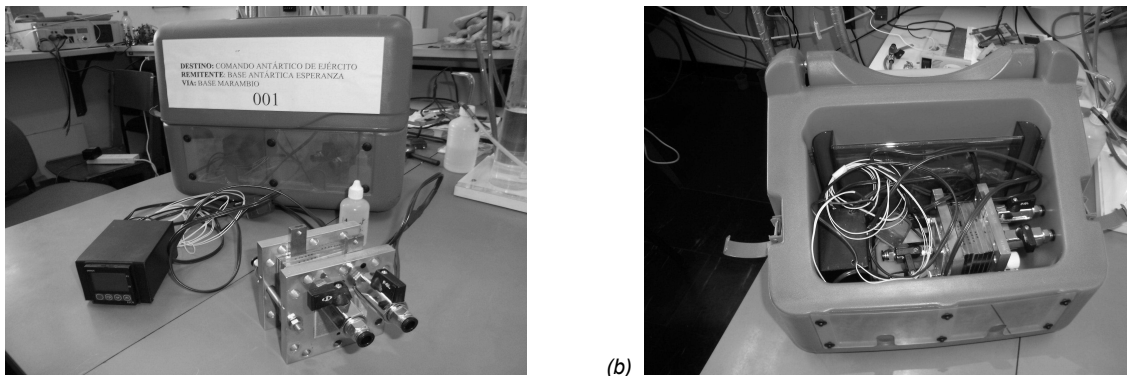


Figura 1: (a) Batería EA-5 y control de temperatura delante del recipiente adiabático en el que viajaron desde la Base Esperanza. (b) Equipos ya embalados en el recipiente adiabático.

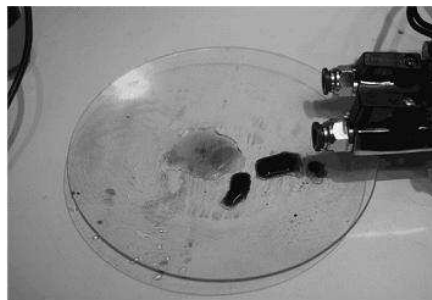


Figura 2: Exudación de líquido del interior de la batería EA-5.

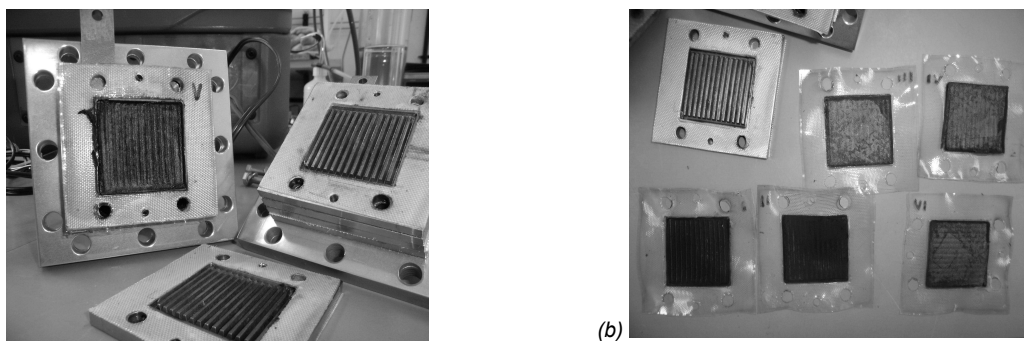


Figura 3: (a) Placas bipolares de la batería EA-5 desarmada; (b) Vista de los EMA de cinco de los seis elementos del “stack”.

Se procedió a continuación a la inspección cuidadosa de todas las partes, especialmente ambos lados de los EMA. Se detectó oscurecimiento de la membrana de Nafion, particularmente en algunos de los orificios de paso de gases; el color y la apariencia eran consistentes con la de estar quemada. En uno de los ángulos del recuadro que forma el EMA se observó una

pequeña perforación, la que se repite en todos los elementos (Figura 4). El aspecto de la perforación y su ubicación, similar a un pequeño corte justo en el pliegue donde el EMA es oprimido contra el vértice del canal externo de la placa bipolar, fue indicativo de una rotura mecánica, tal vez favorecida por el envejecimiento del material. A través de estas perforaciones entraron en contacto el hidrógeno y el oxígeno, en presencia del catalizador; esto produjo la combustión directa sobre la membrana. La caída de potencial eléctrico sucede porque la reacción deja de producirse electroquímicamente para ocurrir en forma química directa (reacción en cadena).

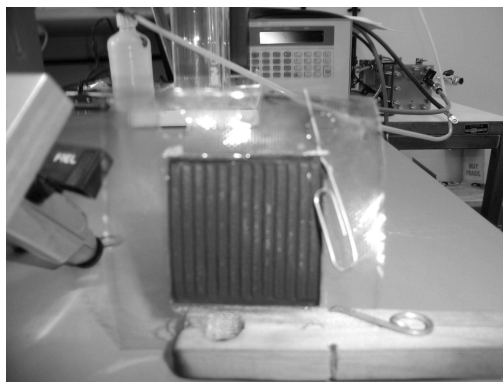


Figura 4: EMA perforado (atravesado por el alambre de un sujetapapeles para su mejor visualización).

Detectado el origen de la falla se procedió a la solución del problema, a la introducción de mejoras en el conjunto de la batería y al reciclado de los componentes utilizables (este “stack” se denominó R-EA-5).

#### Modificaciones en las placas bipolares y colectores metálicos.

Como es bien sabido (Wang et al., 2006), la oxidación superficial de las placas metálicas de titanio produce el aumento de la resistencia interna de la batería a causa del incremento en la resistencia superficial de contacto entre el titanio y el grafito.

Debido a que el espesor de esta capa aumenta con el tiempo, la resistencia interna de la batería también aumenta con el tiempo. La resistencia de contacto es función de la naturaleza de las fases, de la presión del contacto, de la superficie, de la temperatura, etc. Para contactos permanentes el requerimiento para una buena conducción duradera es que la deformación del primer contacto sea plástica y que las áreas de contacto no estén expuestas al oxígeno (R. Holm, 1967).

Para prevenir este fenómeno en el titanio, Wang et al. (2006) modificaron su superficie utilizando dióxido de iridio y platino; en tanto Rao y Pushpavanam (2001) depositaron platino por reducción química (“electroless”) con el mismo propósito. En nuestro caso se procedió a modificar la superficie de las placas bipolares mediante el empleo de oro. Esta modificación contribuye a disminuir el potencial de contacto con la capa de difusión gaseosa de carbono que se intercala entre el EMA y la placa metálica.

#### Obtención de nuevos EMA.

Los EMA se prepararon como fue descrito con anterioridad (Casanova et al., 2003; Sanguinetti et al., 2007) pero la concentración del catalizador empleado (Franco et al., 2010) se redujo a la mitad, pasándose de 1 mg a 0,5 mg de platino por  $\text{cm}^2$ . Esta disminución se debe a que, en vista de los resultados obtenidos, consideramos innecesario el refuerzo original empleado en el EA-5 para prevenir defectos de funcionamiento por pérdida del catalizador.

Asimismo se mejoró la resiliencia del contacto entre la membrana y los electrodos mediante el agregado de tetrafluorsulfonato de tetrabutilamonio como plastificante, dado que este compuesto forma con el Nafion sódico un eutéctico de temperatura del orden de 200 °C (Wilson et al., 1995), favoreciendo de esta manera la adhesión mecánica del EMA.

La Figura 5 muestra la curva de potencia versus corriente (P-I) de la batería R-EA-5. En la Tabla 1 se comparan los valores de potencial a circuito abierto (OCV), potencia máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) e intensidad de corriente a la potencia máxima ( $I_{P_{\text{m}}}$ ) de esta batería y la de su predecesora EA-5 (Franco et al., 2007). Se observa que el potencial a circuito abierto de esta batería es algo inferior al de su predecesora, sin embargo los fenómenos de polarización son menores. Por ello, tanto la potencia máxima ( $P_{\text{máx}}$ ) entregada por la batería como la intensidad de corriente a la potencia máxima ( $I_{P_{\text{m}}}$ ) son considerablemente mayores para la R-EA-5. La estabilidad en el tiempo y la durabilidad serán factores determinantes para comprobar si las mejoras propuestas son efectivas.

Propiedad	Unidad	EA-5	R-EA-5
Potencial a circuito abierto, OCV (V)	V	5,98	5,50
Potencia máxima, $P_{\text{máx}}$	W	10,2	12,9
Corriente a $P_{\text{máx}}$ , $I_{P_{\text{m}}}$ (A)	A	3,2	5,2

Tabla 1: Comparación de parámetros de funcionamiento de las baterías EA-5 y R-EA-5.

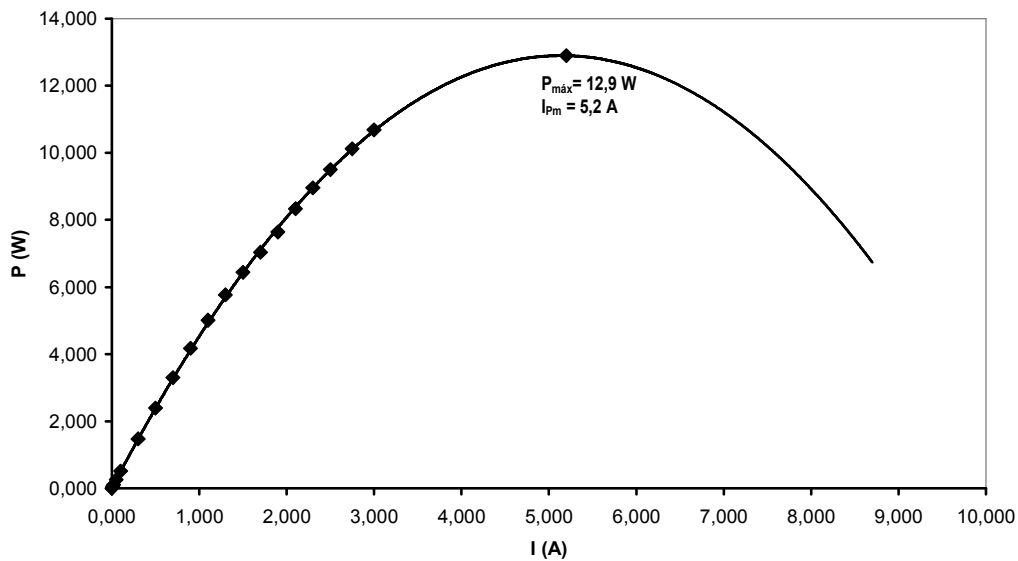


Figura 5: Curva de potencia ( $P$ ) en función de la corriente ( $I$ ) para la batería R-EA-5. El máximo se obtuvo por extrapolación.

*Pruebas de funcionamiento en la Base Esperanza.*

La batería R-EA-5 regresó a la Base Esperanza y se puso en funcionamiento nuevamente el 14 de octubre de 2008. Desde entonces, las exigencias operativas de todas las actividades de la base permitieron que durante la campaña antártica 2009-2010 el sistema funcionara entre dos y diez horas diarias cumpliendo, hasta el 5 de junio de 2010, 960 horas. La Figura 6 muestra la representación del potencial de la batería R-EA-5 trabajando en idénticas condiciones de carga que la EA-5 (Franco et al., 2010).

La operación del “stack” se realizó también a diferentes temperaturas entre 25 y 5 °C. Es de destacar la estabilidad de la nueva batería: el potencial se mantiene sin variaciones a través del tiempo aún a baja temperatura ambiente. Algunas variaciones observables coinciden con períodos de reinicio del funcionamiento luego de procesos de mantenimiento rutinario, por ejemplo purgado de la batería con nitrógeno o recarga de agua en el electrolizador, que puede producir momentáneamente cambios en las concentraciones de hidrógeno y oxígeno (Franco et al., 2010).

Es importante observar que el sistema en su conjunto funciona en estado estacionario; cualquier perturbación produce cambios abruptos observables; el estado estacionario se restablece en general rápidamente.

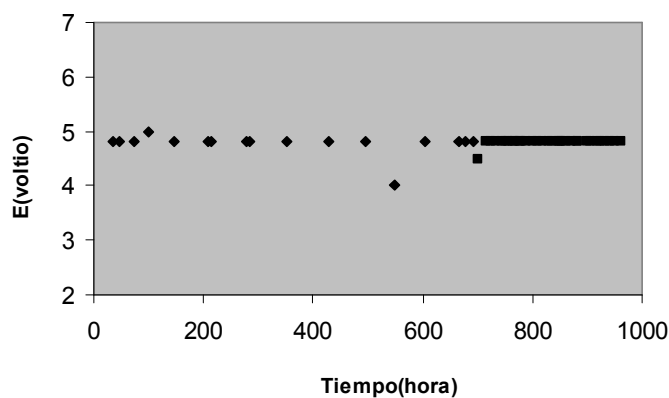


Figura 6: Estabilidad en el tiempo ( $E$  vs tiempo) para la batería R-EA-5. Los puntos indicados con rombos corresponden a mediciones a 25 °C, los restantes a 13 °C.

*Análisis técnico y económico del proceso de reciclado.*

Después de casi 2300 horas de funcionamiento de la batería EA-5, el único componente que requiere reemplazo para el reciclado y nueva puesta en operación de la R-EA-5 es el conjunto membrana electrodo de cada elemento individual. Es interesante calcular entonces qué porcentaje de la batería es reciclable en relación a su masa total, su volumen y su costo de construcción (es decir el costo de los materiales reemplazados y mano de obra con respecto al costo total de los materiales y

mano de obra de la batería original). La Tabla 2 muestra esos valores, que indican claramente las enormes ventajas de este tipo de dispositivos en comparación con baterías empleadas con propósitos similares.

Propiedad evaluada	Porcentaje reciclable
Masa	98,3
Volumen	98,5
Costo	95,0

Tabla 2: Porcentajes referidos a masa, volumen y costo reciclables de la batería EA-5.

## CONCLUSIONES

Se detectaron y corrigieron fallas en una batería de pilas de combustión a hidrógeno desarrollada con tecnología propia que operó durante un tiempo comparable al que se informa en la bibliografía internacional.

Después de casi cuatro años de construida, los únicos elementos que requirieron reemplazo fueron los EMA. Aprovechamos estas tareas de mantenimiento para introducir modificaciones en los electrodos y en los colectores de corriente, las que produjeron mejoras en la estabilidad del potencial entregado por la batería.

Por otra parte, la fracción de batería reciclada puede considerarse poco significativa, lo que se traduce en un bajo costo de reciclado. Esto suma una ventaja adicional a este tipo de tecnologías a las ya específicas relacionadas con su funcionamiento: elevada densidad de potencia y mínimo efecto sobre el ambiente.

## AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores (ML) agradece a la Fundación YPF la beca de doctorado “José Estensoro”, por medio de la cual participó de este trabajo.

## REFERENCIAS

- Andreas B. y Scherer G. (2004). Proton-conducting polymer membranes in fuel cells-humidification aspects. *Solid State Ionics* 168, 3-4, 311-320.
- Casanova J., Fasoli H. J., Sanguinetti A. R. y Franco J. I. (2003). Caracterización electroquímica del electrolito de una pila de combustión. *Memorias de las Jornadas SAM-CONAMET-Simposio Materia, San Carlos de Bariloche*, 1304-1306.
- Dohle H., Jung R., Kimiaie N., Mergel J. y Müller M. (2003). Interaction between the diffusion layer and the flow field of polymer electrolyte fuel cells: experiments and simulation studies. *Journal of Power Sources* 124, 2, 371-384.
- Fasoli H. J. y Franco J. I. (2004). Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire: plan para el desarrollo energético individual, en “Hidrógeno y la nueva energía”, editores: Dubois, R., Perazzo, R. y Triaca, W., 1ª edición, pp. 97-108, Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales y Academia Nacional de Ingeniería, Buenos Aires.
- Franco J. I., Fasoli H. J., Sanguinetti A. R., Grosmann I., D’Atri M.V., Pavon C., (2007)). Primera batería (“stack”) de pilas de combustión PEM a hidrógeno con tecnología propia. II Congreso Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía (HYFUSEN), trabajo 02-02, Posadas, Misiones, Argentina.
- Franco J. I., Sanguinetti A. R., Colángelo G. E. Y Fasoli H. J. (2010). Funcionamiento y Estabilidad en el Tiempo de un Sistema Energético con Batería PEM a Combustible y sus Componentes Periféricos. *Información Tecnológica (CIT)* 21, 5, en prensa.
- Haile S.M. (2003). Fuel cells materials and components. *Acta Materialia* 51, 19, 5981-6000.
- Holm R. (1967). *Electronic Contacts*, 4ª edición, pp. 164-165, Springer-Verlag, Berlín.
- Hyun D. y Kim J. (2004). Study of external humidification method in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 126, 1-2, 98-103.
- Jiao K. y Zhou B. (2008). Effects of electrode wettabilities on liquid water behaviours in PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 175, 1, 106 -119.
- Knights S., Colbow K., St-Pierre J. y Wilkinson D. (2004). Aging mechanisms and lifetime PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources* 127, 1-2, 127-134.
- Kordesh K. y Simader G. (1996). *Fuel Cells and their applications*, 1ª edición, pp. 12-13, VCH Publishers, New York.
- Mauritz K. Y Moore R. (2004). State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* 104, 4535-4585.

- Park, J. y Li X. (2006). Effect of flow and temperature distribution on the performance of a PEM fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 162, 1, 444-459.
- Rao C. R. y Pushpavanam M. (2001). Electroless deposition of platinum on titanium substrates. *Materials Chemistry and Physics* 68, 4, 62-65.
- Rodatz, P., Büchi F., Onder C. y Guzzella L. (2004). Operacional aspects of a large scale PEFC stack Ander practical conditions, *Journal of Power Sources* 128, 2, 208-217.
- Sanguinetti, A. R., Fasoli H. J. y Franco J. I. (2007). Un procedimiento para la elaboración de electrodos para pilas de combustible y tintas aptas para esa función, CITEFA-EST (cesionarios), P 070103580, Boletín de Patentes de la Argentina, Año X, N° 502, 5/11/08
- Wang S. H., Peng J. y Lui W. B. (2006). Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells. *J. Power Sources* 160, 1, 485-489.
- Wilson M. S., Valerio J. A. Y Gottesfeld S. (1995). Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta* 40, 3, 355-363.

#### **ABSTRACT**

An autonomous system powered by a hydrogen fuel cell stack was running at Base Esperanza (Antarctica) since January 2007 until May 2008, when it returned to the continent for recycling. It is described in this work the evidence of detection of failures and the improvements introduced to our own technology. Results obtained for de recycled stack once again at Base Esperanza are also shown (october 2008 to date).

**Keywords:** Fuel Cells, Fuel Cell Stack, Hydrogen, Alternative Energy, Antarctica.