

## Pilas a combustible y tecnología del hidrógeno en la Argentina

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

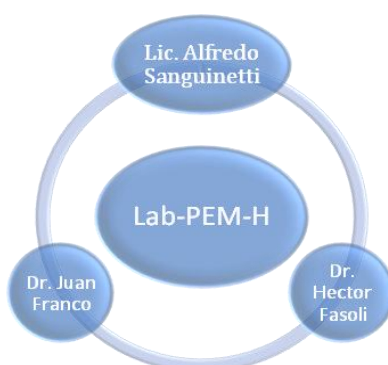
<sup>1</sup> Departamento de Investigación y Desarrollo en Energías Renovables (Convenio Escuela Superior Técnica del Ejército – Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa).

<sup>2</sup> Escuela Superior Técnica del Ejército Grl Manuel N. Savio.

<sup>3</sup> Pontificia Universidad Católica Argentina de los Buenos Aires.

### Introducción

Las pilas a combustible constituyen la alternativa más adecuada para el empleo de formas renovables de energía empleando el vector hidrógeno. (1) En el año 1997 surge un proyecto sobre "Sistemas Autónomos Viento-Hidrógeno" entre la Escuela Superior Técnica del Ejército General Manuel Nicolás Savio (EST) y dos empresas alemanas para llevar adelante el desarrollo y la transferencia de este tipo de tecnología. Como consecuencia del proyecto, a finales de 1997, el Dr. H.J. Fasoli (HF) viaja a Alemania para estudiar el sistema Aerogenerador-Electrolizador-Pila a combustible y durante un mes y medio aproximadamente focaliza su estudio en la detección de hidrógeno por cromatografía gaseosa. A su regreso, se pone a trabajar en realizar la ingeniería inversa de pilas pequeñas (alcalinas y membrana de electrolito polimérico) y la construcción de dispositivos didácticos para enseñanza. Durante ese mismo año, el Dr. J.I. Franco (JF) trabajaba en la obtención de Nasicon, un electrolito que conduce por un solo ión, el sodio. A partir de 2001 tres de los autores de este trabajo comenzaron a trabajar de manera asociada en pilas a combustible de electrolito polimérico (HF y AS) y electrolizadores de electrolito sólido Nasicon (JF). Estos trabajos dieron lugar a un convenio entre la EST y el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF) estableciéndose el primer laboratorio argentino dedicado en forma exclusiva a la investigación y desarrollo de pilas a combustión a hidrógeno con membrana de electrolito polimérico (PEM). (Figura 1).



**Figura 1.** Primeros integrantes del grupo de investigación.

---

<sup>1</sup>María José Lavorante

### **Pilas a combustible y tecnología del hidrógeno en la Argentina**

Departamento de Investigación y Desarrollo en Energías Renovables (Convenio Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa – Escuela Superior Técnica del Ejército Grl Manuel N. Savio).

San Juan Bautista de La Salle 4397, B1603ALO. Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina

Tel: 4709-8100 ext 1472

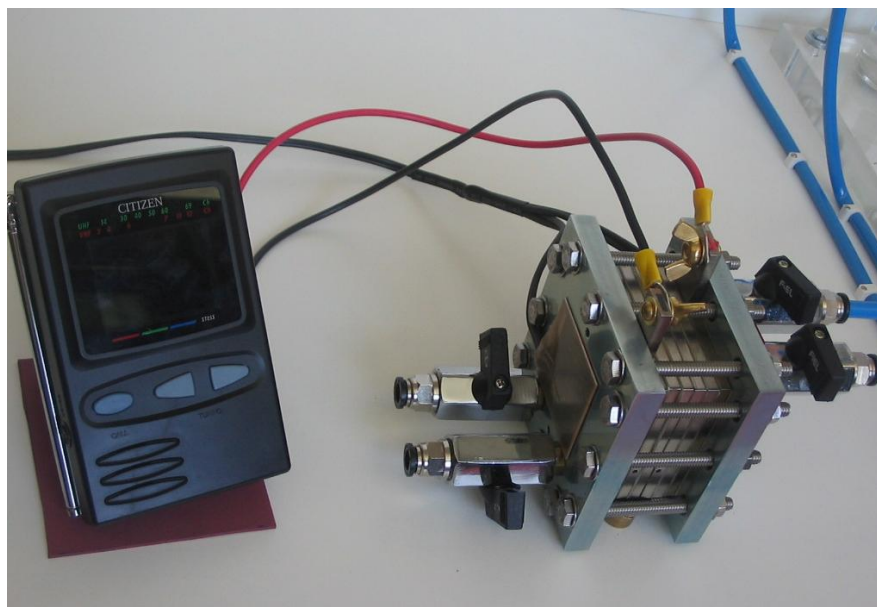
El 29 de diciembre de 2004 se firma un convenio entre el Ejército Argentino y las empresas ENARSA y Aeropuertos Argentina 2000 con el objetivo de desarrollar, para mayo de 2006 una pila de 1 W y para mayo del siguiente año una batería o stack de 5 W. (Figura 2) (2, 3 y 4).



**Figura 2.** Instituciones y empresas que formaban parte del convenio.

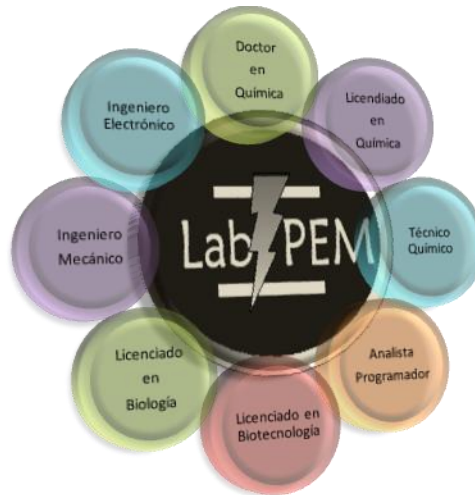
Entre 2005-2007 se desarrolló con éxito una pila de 1,4 W y una batería de 10 W, superando los requerimientos exigidos por el convenio.

Hacia fines de 2006 se construye un sistema energético integrado por un electrolizador alcalino, un sistema de humidificación de gases y una batería o stack de seis elementos con el propósito de alimentar dispositivos portátiles en el Laboratorio de Energías Alternativas de la Base Esperanza de la Antártida. Esto permitió realizar un estudio exhaustivo del comportamiento de la batería bajo condiciones de funcionamiento continuo (Figura 3) y fue el primer aporte de la Argentina, y uno de los primeros del mundo, en el empleo de tecnologías del hidrógeno en el continente antártico (5).



**Figura 3.** Stack (EA-5) y televisor color portátil enviado al Laboratorio de Energías Alternativas de la Base Esperanza de la Antártida.

Actualmente el equipo de trabajo ha crecido, son 12 sus integrantes y es interdisciplinario (Figura 4).



**Figura 4.** Formación de los profesionales que integran el grupo interdisciplinario.

Se trabaja en distintas áreas para aprovechar las máximas potencias alcanzadas (actualmente en  $10^2$  W). Las áreas de trabajo son (Figura 5):

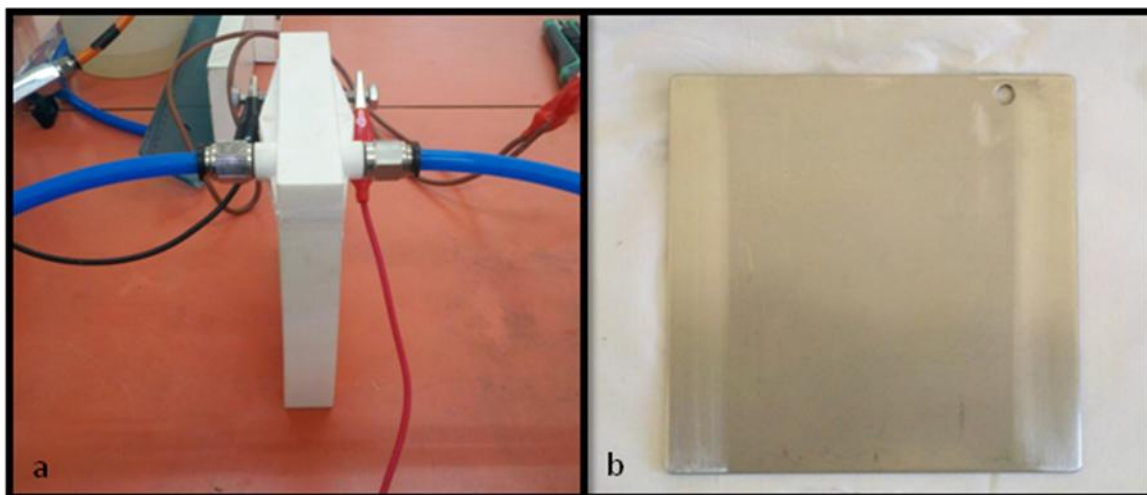


**Figura 5.** Áreas de trabajo dentro del grupo.

\*Generación a partir de energía eólica y fotovoltaica, y en sistemas híbridos que aprovechen ambas fuentes de energía.

### Metodología

Tanto las pilas y baterías (FC) como los electrolizadores alcalinos (EA) son diseñados y construidos en nuestros laboratorios; los conjuntos membrana electrodo (EMA) de las FC son elaborados por nosotros a partir de los materiales comerciales vírgenes; los electrodos de los EA son construidos a partir de metales comerciales, los que son tratados química y electroquímicamente también en nuestro laboratorio (ver Figura 6).



**Figura 6.** a) Prototipo de electrolizador monopolar alcalino; b) electrodo de acero inoxidable 316 L con tratamiento químico de picado que se emplea en los electrolizadores.

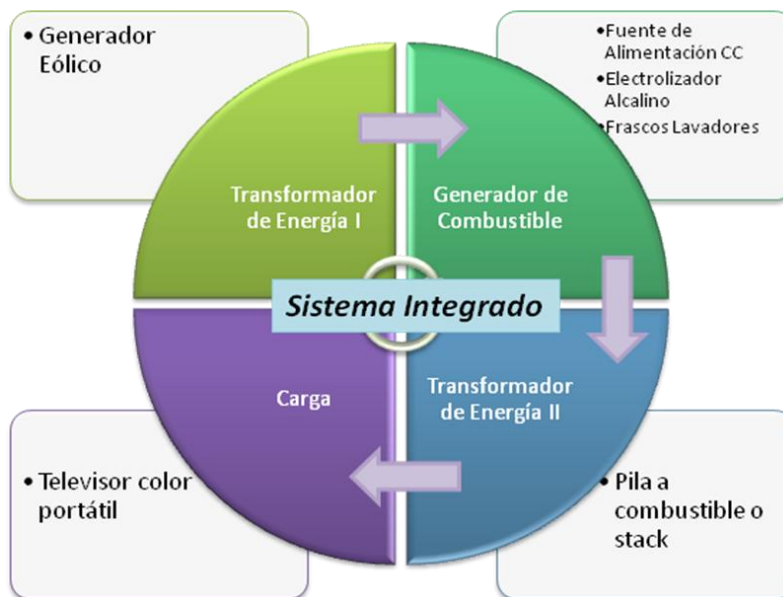
Todos los prototipos son caracterizados en el laboratorio mediante curvas de descarga de potencial en función de la corriente. Las primeras FC fueron enviadas, como parte del convenio, a la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado, Provincia de Santa Cruz, Argentina. Allí se sometían a distintas experiencias en donde se analizaba y evaluaba su comportamiento y luego pasaban a formar parte de equipos educativos utilizados en la capacitación en Energías Renovables realizada en dicha planta experimental.

La incorporación de mejoras tecnológicas en las pilas a combustible desarrolladas por el laboratorio, permitió alcanzar mayores potencias, lo que trajo como consecuencia directa la necesidad de diseñar y construir un sistema que permitiera probar el comportamiento de las baterías o stacks durante períodos de funcionamiento prolongado así como también bajo ciclos de reposo de duración variable. Es decir, poder estudiar el sistema bajo las condiciones reales de operación, si lo que se pretende es hacer uso de una fuente renovable de energía como son la energía eólica o la solar.

Para ello se diseñó y construyó un sistema deliberadamente simple para que pueda ser manipulado por personal no especializado con un mínimo de entrenamiento en su operación, mantenimiento y bajo el criterio "conecte y use".

Inicialmente en el sistema integrado podían visualizarse cuatro partes. La primera se denomina el **transformador de energía I** constituido por un generador eólico. El generador eólico tiene la función de transformar la energía del viento en corriente alterna para luego ser utilizada en una fuente de alimentación de corriente continua. La fuente de alimentación junto con un reactor electroquímico y dos frascos lavadores, conforman la segunda parte del sistema integrado llamada **generador de combustible**. La fuente de corriente continua permite que el electrolizador descomponga el agua en dihidrógeno y dióxígeno en forma separada y regule la humectación de los gases haciéndolos pasar por sendos frascos lavadores que contienen agua destilada. La

tercera parte del sistema es nuevamente, un **transformador de energía II** (de química a eléctrica) constituido solamente por la pila a combustible o stack. El stack genera corriente continua galvánica. Por último se encuentra la parte de la **carga** que esta constituido por un dispositivo, en nuestro caso particular, un televisor color portátil, CITIZEN STO551R (6 V; 2,5 W), que se alimenta de la energía eléctrica generada por la pila a combustible. En la Figura 7 se muestra un esquema del sistema integrado.



**Figura 7.** Partes del primer sistema integrado propuesto, diseñado y construido.

Con el objetivo de estudiar simultáneamente el funcionamiento del sistema e ir introduciéndole mejoras se instaló un sistema integrado en la Base Esperanza de la Antártida Argentina y uno idéntico en nuestro laboratorio de Villa Martelli, provincia de Buenos Aires, Argentina.

El sistema integrado enviado a la Base Esperanza se puso en funcionamiento en enero del 2007, por personal militar capacitado en nuestro laboratorio; el funcionamiento del equipo es seguido por un sistema de adquisición de datos controlado desde una PC. Los datos obtenidos se envían mediante correo electrónico al laboratorio para realizar un análisis de los resultados obtenidos. Los parámetros registrados por el sistema son: tensión, corriente, temperatura y potencial de la batería a lo largo del tiempo. (6)

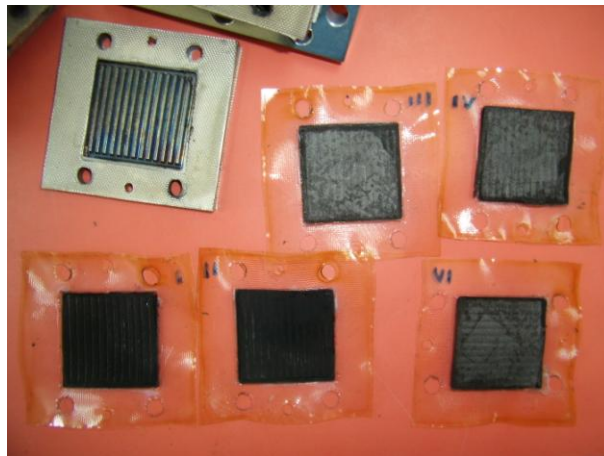
Luego de haber alimentado la carga durante 2278 hs se detectó por parte del personal de la base a cargo del sistema, una caída repentina en el valor del potencial eléctrico entregado por el stack. Los valores de potencial obtenidos eran insuficientes para la operación de la carga, hasta el momento propuesta. También se observó la segregación de un líquido oscuro a la salida del compartimiento catódico del stack. Como consecuencia de estos hechos, el stack se envió de regreso al laboratorio de Villa Martelli para realizar un análisis detallado de sus partes (ver Figura 8). Del análisis minucioso realizado se detectó:

Un **oscurecimiento de la membrana de Nafion® 117** particularmente en algunos de los orificios de paso de gases, poseían una apariencia como quemados.

En uno de los ángulos del recuadro, donde el EMA es oprimido contra el vértice del canal externo de la placa bipolar, se observó una **pequeña perforación** que se repetía **en todos los elementos**, lo que era indicativo de una rotura mecánica favorecida por el envejecimiento del material. La pequeña perforación, permitió el contacto del hidrógeno y oxígeno que en presencia del catalizador

trajo como consecuencia la combustión directa sobre la membrana. La reacción que se vio favorecida por estas condiciones era química en lugar de electroquímica, lo que se veía traducido en la práctica como una caída abrupta del potencial eléctrico.

Para evitar que ocurra nuevamente este hecho y mejorar la resiliencia del contacto entre la membrana y los electrodos se incorporó tetrafluorsulfonato de tetrabutilamonio que cumplía la función de plastificante permitiendo así, una mejor adhesión mecánica del EMA. (7)



**Figura 8.** Conjuntos membrana electrodo del stack EA-5 luego de ser analizados. (7)

Las mejoras tecnológicas introducidas en el sistema que se encontraba en el laboratorio de Villa Martelli fueron aplicadas a este dispositivo, entre las que se contaban con:

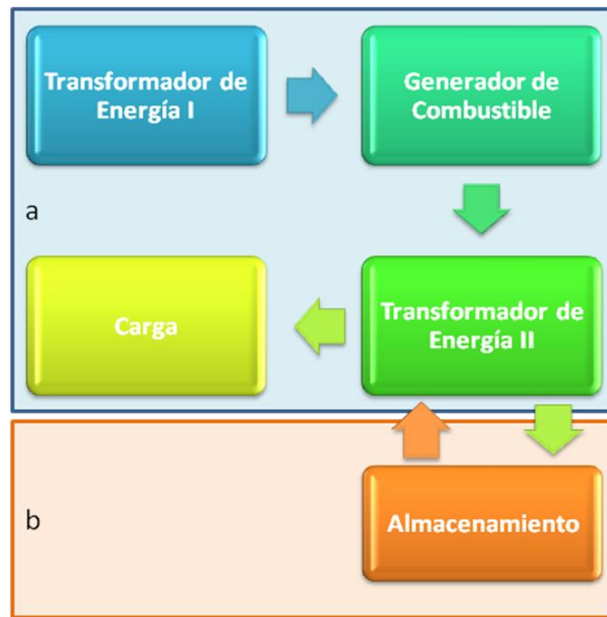
**Aplicación** de un **baño de oro sobre las placas bipolares** de titanio con el objetivo de disminuir el potencial de contacto que se genera en la capa de difusión gaseosa de carbono (conocida como "gas diffusion layer") que se encuentra entre la placa bipolar y el EMA.

Los resultados obtenidos durante el funcionamiento del dispositivo permitieron **reducir a la mitad, la concentración de catalizador** (de 1 mg a 0,5 mg de platino por centímetro cuadrado). El exceso colocado tenía como objetivo prevenir defectos o variaciones en el funcionamiento del stack si se producía pérdida del mismo.

El único componente que requirió reemplazo fue el conjunto membrana electrodo de cada elemento individual lo que representaban solamente el 1,7% de la masa total del stack.

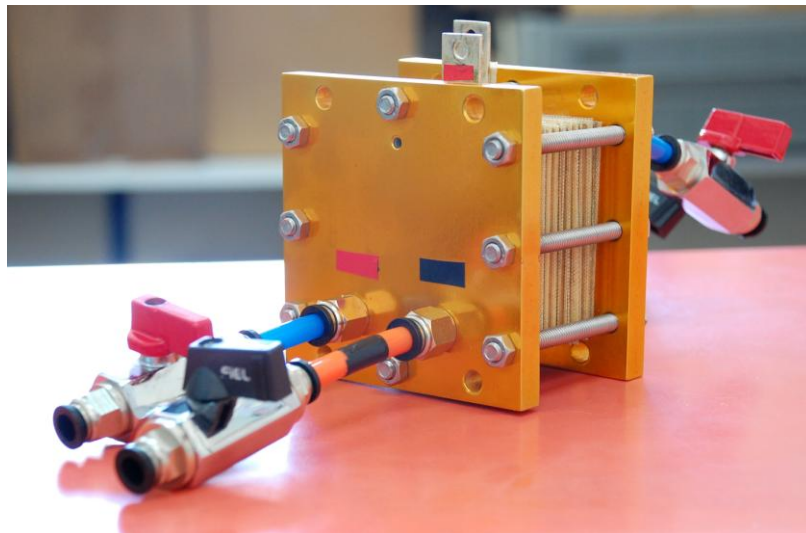
Nuevos avances en la investigación permitieron incorporar al sistema integrado en la base Esperanza una quinta parte, identificada como almacenamiento, la que cuenta con un **depósito de almacenamiento** de combustible y comburente (Figura 9).

### Sistema Integrado II



**Figura 9.** Partes del nuevo sistema integrado.

Direccionando al proyecto en el desarrollo de mayores potencias, se ensamblaron 18 elementos, con el objetivo de poner en funcionamiento una netbook. De este proyecto surge el stack denominado CITEST-B18.40 con una potencial máxima de 39.6 watt a 5.5 amperios, durante el mes de noviembre de 2010 (Figura 10).



**Figura 10.** Stack CITEST-B18.40.



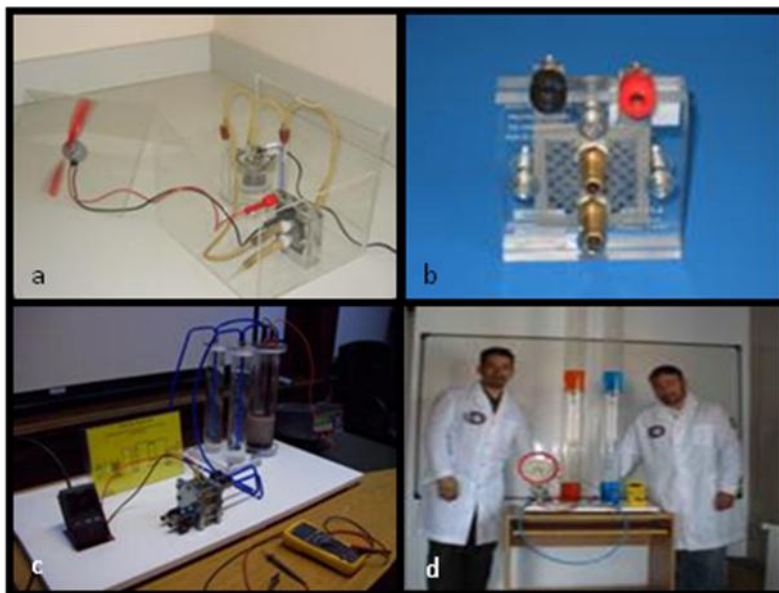
### **Resultados obtenidos y esperados**

De las investigaciones realizadas y los resultados obtenidos se han solicitado dos patentes de invención ante el Instituto Nacional de la Propiedad Industrial (I.N.P.I.):

- "Un procedimiento para la elaboración de electrodos de pilas a combustible y tintas aptas para esa función " (Boletín N° 502, 13 de agosto de 2007).
- "Un sistema para la producción y separación de gases en un electrolizador de agua alcalino de placas bipolares para uso didáctico y para su empleo en el laboratorio" (Boletín N° 520, 11 de margo de 2009).

Desde el inicio del proyecto se realizó transferencia de tecnología:

- En agosto de 2004 se transfirió un equipo demostrativo a la Planta Experimental de Hidrógeno de Pico Truncado. Este equipo estaba compuesto por un electrolizador alcalino, una pila a combustible PEM de 10 mW y un motor eléctrico que era alimentado por la pila (Figura 11.a).
- En junio de 2006 se entregó a la Planta Experimental de Hidrógeno una pila a combustible de 1 V, 1,4 W (Figura 11.b).
- En diciembre de 2006 se envió el sistema integrado a la base Esperanza en la Antártida que se puso en funcionamiento en enero de 2007 (Figura 11.c).
- En marzo de 2009 se entregó a la Dirección del Antártico del Ejército Argentino un reloj a hidrógeno con un sistema de almacenamiento de gases (Figura 11.d)



**Figura 11.** a) Equipo demostrativo; b) pila a combustible PEM 1.4 W; c) sistema integrado y d) reloj a hidrógeno.

- En junio de 2010, a la Fundación Hidrógeno de Santa Cruz se el entregó una batería de 6 V, 10 W a temperatura ambiente con un manual para su correcto uso y mantenimiento.
- En ese mismo mes (junio de 2010), se transfirió a la UTN-Regional Paraná una pila a combustible de 1 V - 1.2 W junto con un manual de funcionamiento y mantenimiento. (Figura 12.a)
- Se ganó una licitación internacional por la que se solicitaba una batería de 6 V- 10 W para el laboratorio de Biohidrógeno del Servicio de Investigación y Desarrollo de la Armada Argentina (SIID), para esa misma fecha, también. (Figura 12.b).

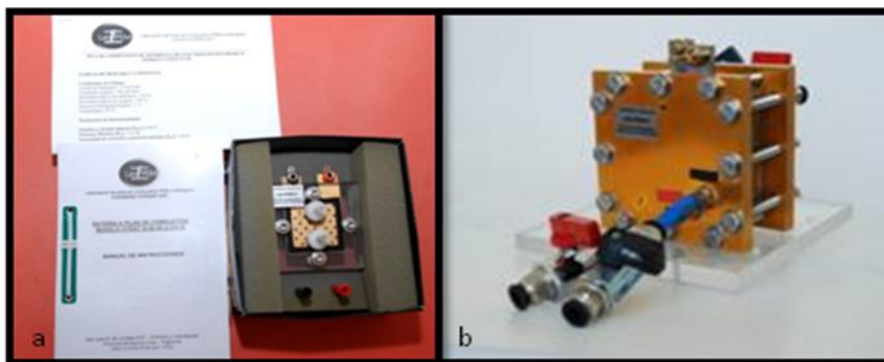


Figura 12. a) Pila a combustible de 1.2 W transferida a la UTN-Regional Paraná; b) Batería de 10 W.

Desde el 3 de enero del 2007 hasta el 25 de mayo del 2008 el prototipo enviado a la Base Esperanza tuvo 2278 horas acumuladas de funcionamiento, cuando sufrió una repentina caída en el valor del potencial eléctrico (por la causa que se comentó más arriba). Luego de las modificaciones realizadas se determinaron propiedades características que se presentan en la tabla I a saber: potencial a circuito abierto (OCV), potencia máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) e intensidad de corriente a la potencia máxima ( $I_{Pm}$ ) del stack reciclado (denominado R-EA-5) y su predecesora (EA-5).

**Tabla I.** Potencial a circuito abierto (OCV), potencia máxima ( $P_{m\acute{a}x}$ ) e intensidad de corriente a potencia máxima ( $I_{Pm}$ ) de los stacks R-EA-5 y EA-5.

Propiedad	EA-5	R-EA-5
OCV (V)	5,98	5,50
$P_{m\acute{a}x}$ (W)	10,20	12,90
$I_{Pm}$ (A)	3,20	5,20

El stack R-EA-5 presenta un potencial inferior a circuito abierto que la EA-5, aunque los fenómenos de polarización son menores. Este último hecho conlleva a que tanto la potencia máxima como la intensidad de corriente a la potencia máxima sean considerablemente mayores.

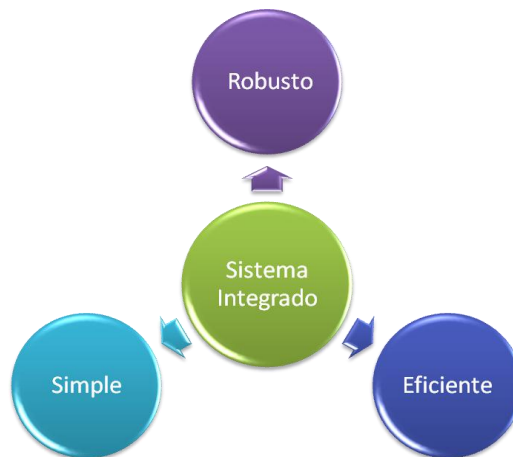
El prototipo reciclado, vuelve a la base el 14 de octubre del 2008 y hasta abril del 2012 trabajó durante 2485 horas más y continúa (6). Es decir, que hasta esa fecha, el stack acumuló 4763 hs de funcionamiento. Se espera que en esta nueva campaña el dispositivo funcione la mayor cantidad de horas posibles del día.

El depósito de almacenamiento (ver Figura 13) permitió aprovechar prácticamente al máximo la energía total generada y poder disponer de ella en forma continua dependiendo de las oscilaciones y discontinuidades de la fuente primaria de energía seleccionada. Se logra suministrar según la demanda combustible y comburente al stack, equilibra la presión de ambos gases e impide retroceso de aire si llega a haber flujo insuficiente proveniente del electrolizador.



**Figura 13.** Depósito de almacenamiento.

El sistema integrado instalado en la base Esperanza de la Antártida, nos permitió comprobar su robustez, simplicidad y eficiencia (Figura 14). Robustez ya que no sufrió daño al ser trasladado hasta la instalación en donde iba a operar: "el laboratorio de Energías Alternativas de la Base Esperanza", así como las inclemencias del clima del emplazamiento. La simplicidad ya que permite ser operado por personal de la base no especializado y con un mínimo de entrenamiento. Por último, su eficiencia que permitió su funcionamiento durante casi 5000 horas, entre enero de 2007 y mayo de 2012.



**Figura 14.** Características del Sistema Integrado.

El stack CITEST-B18.40 conectado a un convertidor a 220 V (C.A.) alimentó a:

- Una lámpara de bajo consumo.
- Cargadores de baterías de teléfonos celulares.
- Cámaras fotográficas.
- Ordenadores portátiles con pantalla de 10 pulgadas.

La figura 15 muestra, por último, la potencia obtenida desde el 2003 hasta el 2012, esperando para el 2013 obtener una potencia máxima de 300 W.

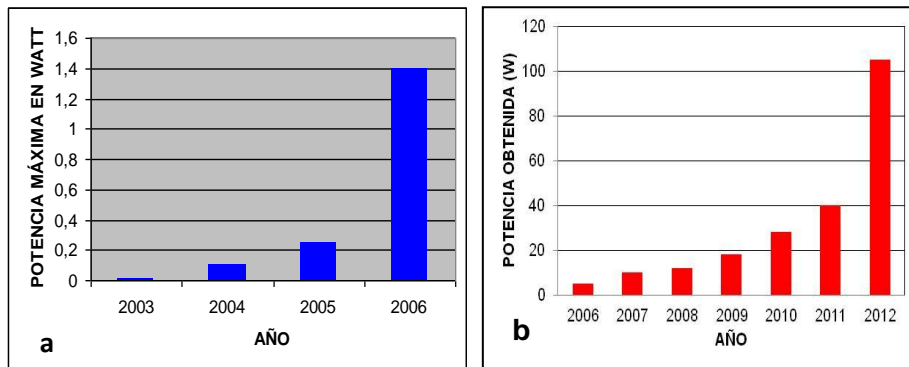


Figura 15. a) Potencia alcanzada por la pila desde el 2003 hasta el 2006, b) potencia alcanzada desde el 2006 al 2012.

### Referencias.

- (1) Fasoli H.J. y Franco J.I. (2004) Pilas de combustión PEM hidrógeno-aire: plan para el desarrollo energético individual (R. Dubois, P. Perazzo y W. Triaca, editores), en Hidrógeno y la Energía del Futuro, Ac. Nac. Cs. Ex. Fis. Nat. y Ac. Nac. Ing., Serie de Publicaciones Nro 1, 97.
- (2) Fuel Cell Works, [www.fuelcellworks.com](http://www.fuelcellworks.com), Enarsa to develop hydrogen fuel cells batteries. 30-12-2004 última visita 14-2-2005.
- (3) Fuel Cell Today, [www.fuelcelltoday.com](http://www.fuelcelltoday.com), Enarsa to develop hydrogen fuel cells – Argentina. 30-12-2004 última visita 17-2-2005.
- (4) Franco J.I., Sanguinetti A.R., Gabino E.C. 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 21, 5, 125-133.
- (5) Franco J.I., Sanguinetti A.R., Fasoli H.J. y Lavorante M.J. (2010). Tecnología Argentina en la ingeniería de pilas de combustible a hidrógeno con electrolito polimérico. Actas del Congreso Internacional de Ingeniería 2010.
- (6) Lavorante M.J., Franco J.I., Cabezas M.D., Fasoli H.J., Sanguinetti A.R., Aiello R., Frak A.E. y Rodríguez Arralla J.E. (2012). Funcionamiento de un sistema integrado instalado en la Base Esperanza. AVERMA 16 pp 09.09-09.14. ISSN 0329-5184.
- (7) Franco J.I., Fasoli H.J., Sanguinetti A.R. y Lavorante M.J. (2010) Mejoras en el sistema autónomo de generación de energía instalado en la Base Esperanza de la Antártida. AVERMA 14 pp. 09.01-09.06. ISSN 0329-5184.