



**MIEMDNE**  
DIRECCIÓN NACIONAL DE ENERGÍA



JOSÉ ARTIGAS  
UNIÓN DE LOS PUEBLOS LIBRES  
BICENTENARIO.UY

**Diseño de un sistema on-line de producción electrolítica de hidrógeno y almacenamiento como hidruros metálicos para su uso en celdas de combustible**

**Difusión de Proyectos *FSE* de ANII 2009**

# DENSIDAD DE ENERGÍA DE COMBUSTIBLES



Combustible	Energía Específica [kJ/g]	Densidad de Energía [kJ/l]
<b>Carbón</b>	<b>29.3</b>	-
<b>Madera</b>	<b>8.1</b>	-
<b>Gasolina</b>	<b>43.5</b>	<b>30590</b>
<b>Diesel</b>	<b>42.7</b>	<b>29890</b>
<b>Metanol</b>	<b>19.6</b>	<b>15630</b>
<b>Gas natural</b>	<b>50.02</b>	<b>31.7</b>
<b>Hidrógeno</b>	<b>119.9</b>	<b>10</b>

# Objetivo General



Diseño de un dispositivo para la producción y almacenamiento de hidrógeno para su uso *on-line* en celdas de combustible utilizando nuevos catalizadores eficientes.

## Verificación

Obtención de curvas de carga/descarga vs. tiempo para nuevas aleaciones AB2 y AB5 modificadas por molibdeno.

Obtención de curvas de polarización estables para sustratos tipo Espinelas de níquel y molibdeno.

Diseño de un circuito cerrado desde el electrolizador alcalino hacia el almacenador dirigido a la celda de combustible.

# Etapas en la Tecnología de Hidrógeno

## 1) Producción del combustible

- a) Electrólisis del agua
- b) Reformado de hidrocarburos, biocombustibles, etc.

## 2) Almacenamiento y transporte

- a) Nanotubos estructurados de carbono
- b) Hidruros metálicos de litio y paladio
- c) Crioalmacenamiento (ciclo Linde)
- d) Compresión a presiones ca. 170 atm.

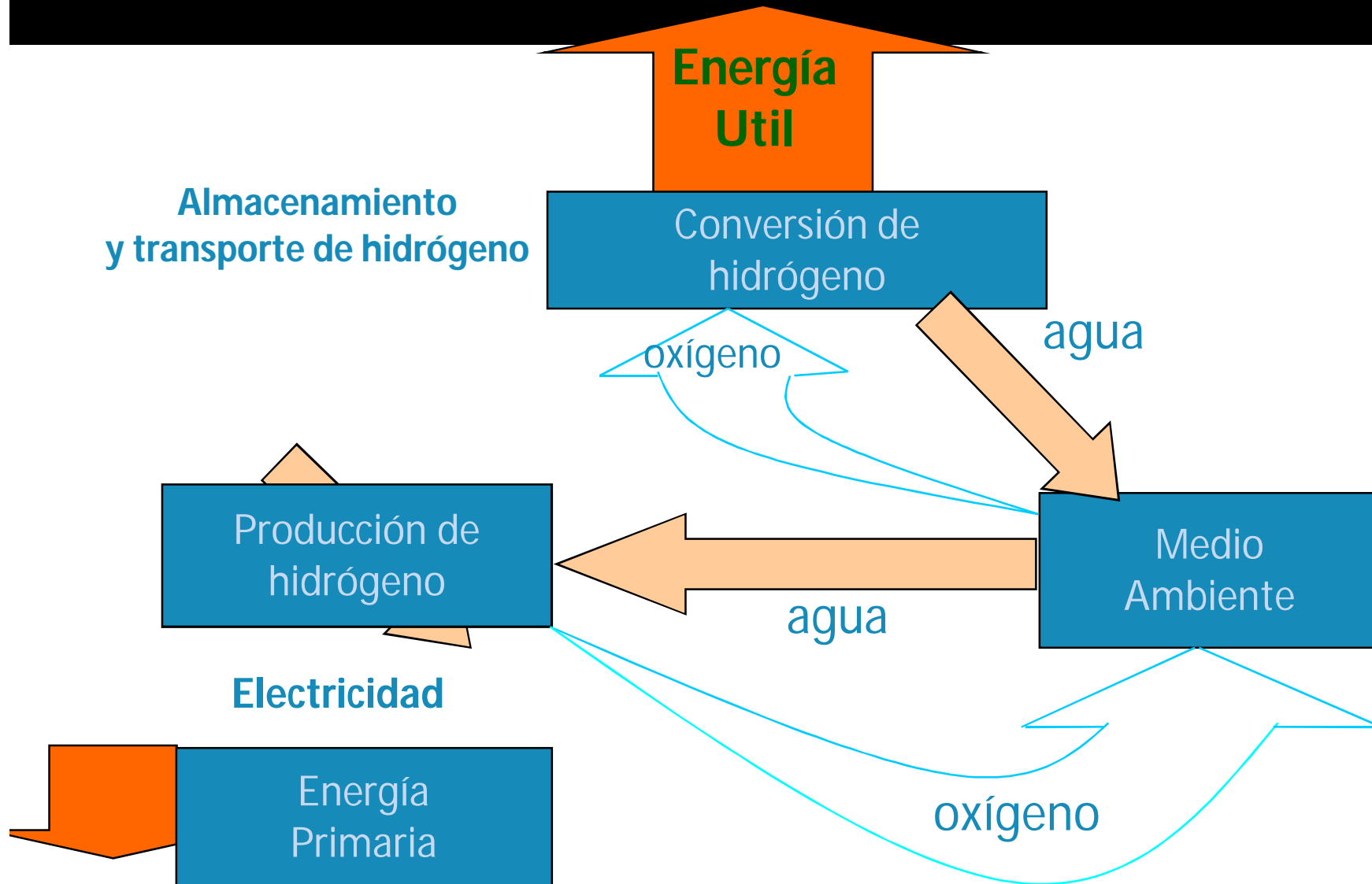
## 3) Conversión en energía eléctrica

- a) Electroquímica por pilas/baterías
- b) Convencional térmica

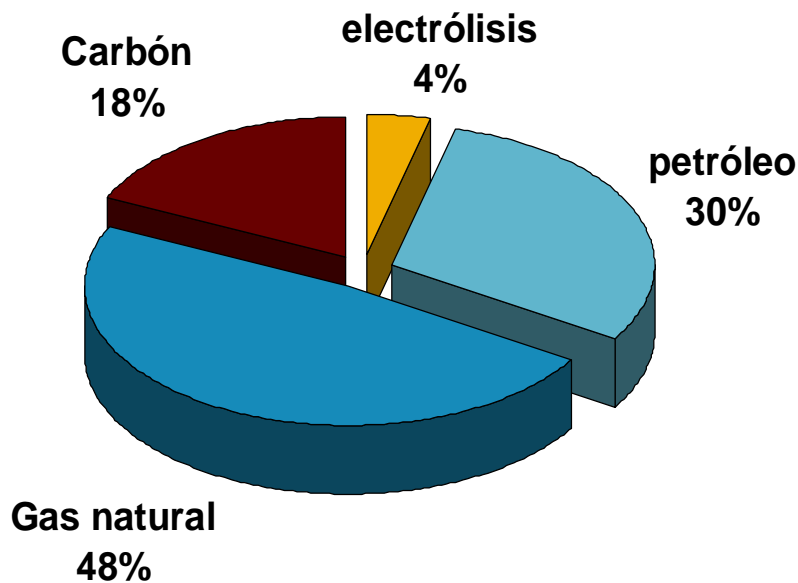
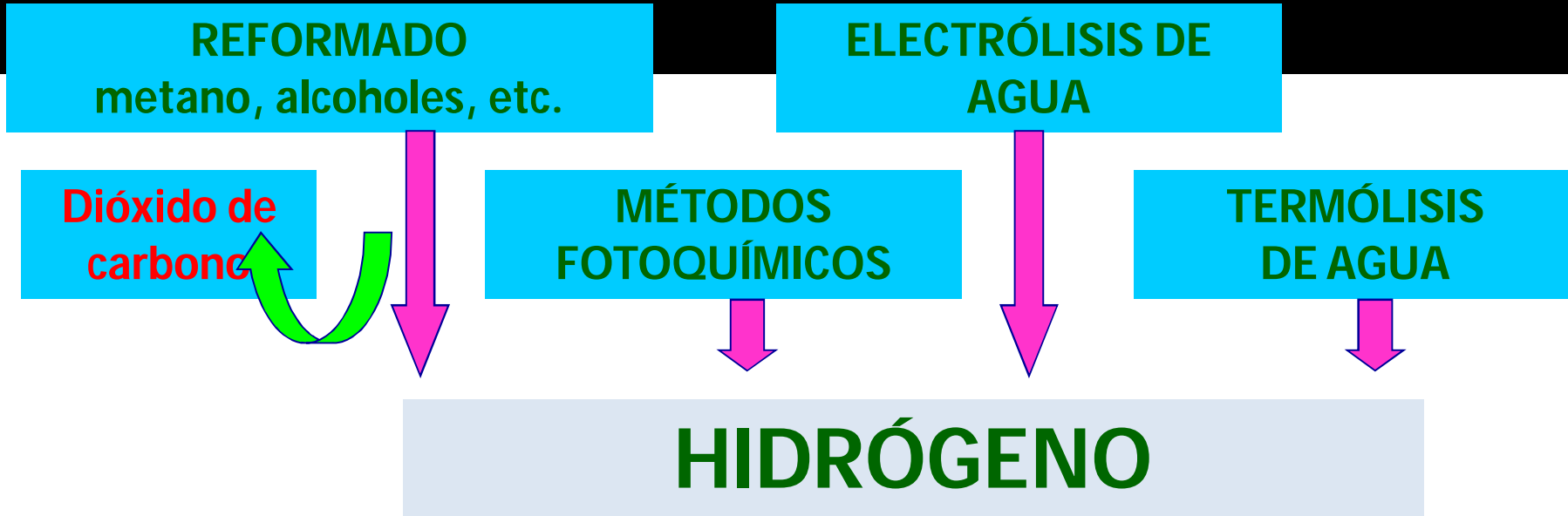
## 4) Recuperación para la sustentabilidad

- a) Retro-electrólisis sobre platino/paladio en álcalis
- b) Descomposición catalítica en óxidos de tierras raras

# CICLO DEL HIDRÓGENO



# MÉTODOS DE PRODUCCIÓN

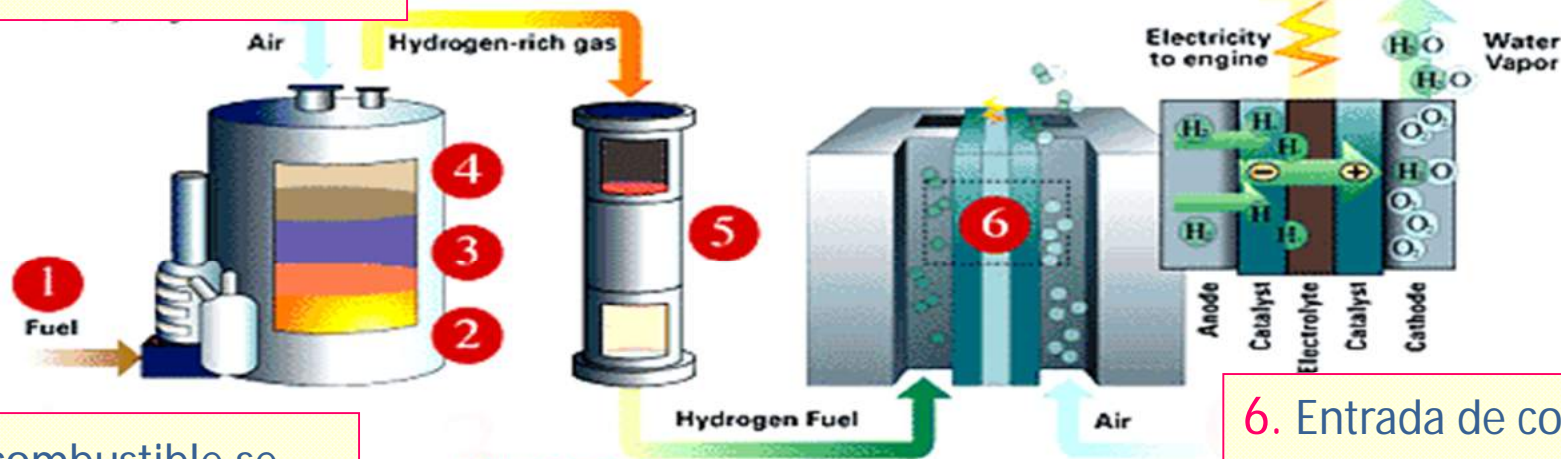


✚ Actualmente aproximadamente el 96% del hidrógeno se obtiene a partir de combustibles fósiles.

# Reformado

2. El combustible vaporizado se fragmenta en unidades más pequeñas en un reactor.

4. En el reactor se elimina el exceso de monóxido de carbono con catalizadores.



1. El combustible se vaporiza con el exceso de calor proveniente de la pila de combustible o suministrado externamente

3. En el reactor se eliminan compuestos sulfurados.

5. En un reactor electroquímico se elimina el resto del monóxido (10 ppm)

6. Entrada de combustible refinado en la pila con producción de electricidad.

# ELECTRÓLISIS

## BAJA TEMPERATURA



$$T = 100^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} = 1.2 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 1.5 - 1.8 \text{ V}$$

Cinética de reacción  
lenta

## ALTA TEMPERATURA

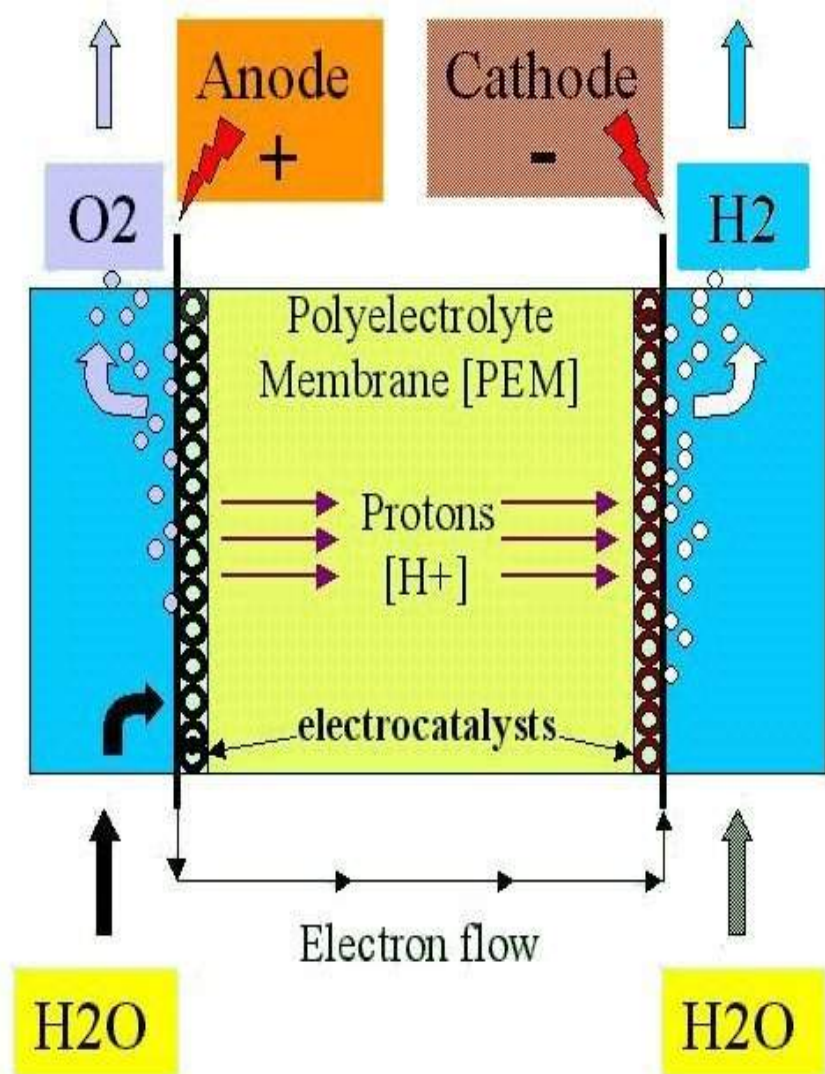


$$T = 1000^\circ\text{C}$$

$$E_{\text{rev}} = 0.8 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 1.0 - 1.3 \text{ V}$$

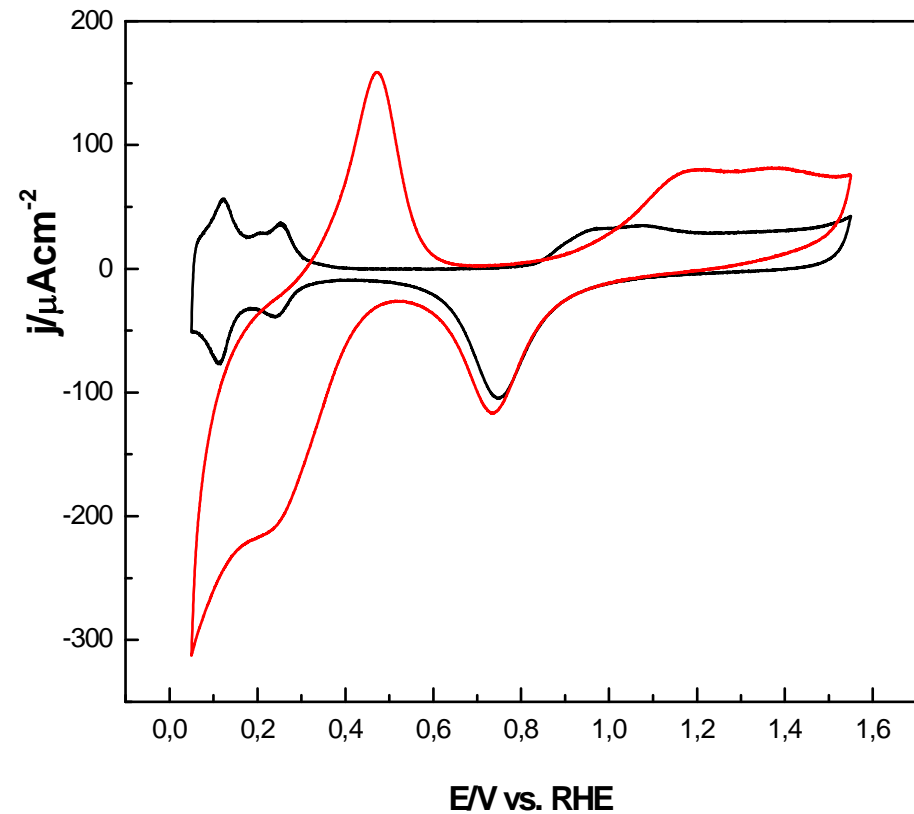
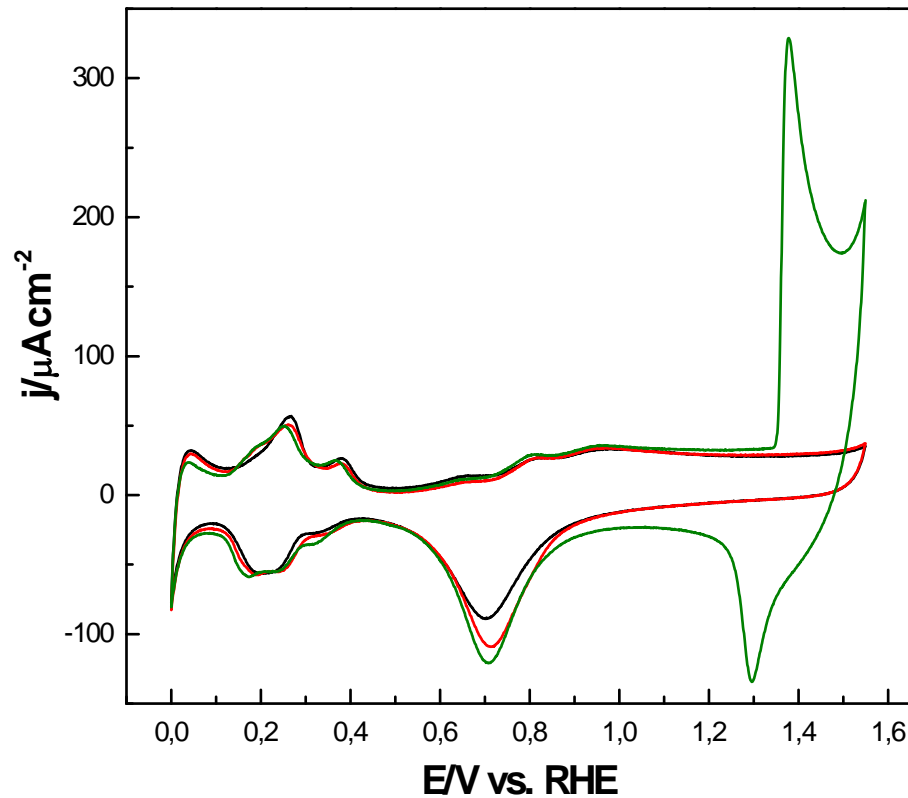
Cinética de reacción  
rápida





# Electrodos para la producción de H<sub>2</sub>

Voltagrama de Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (negra) y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M (roja).  
 $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$

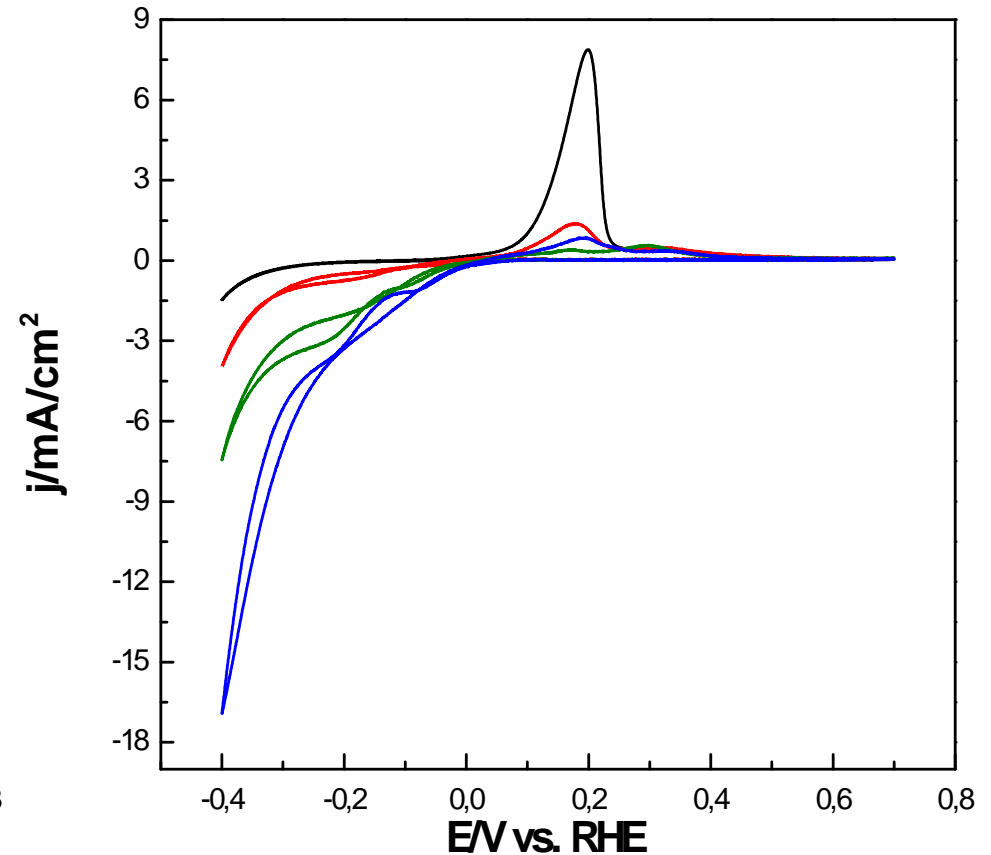
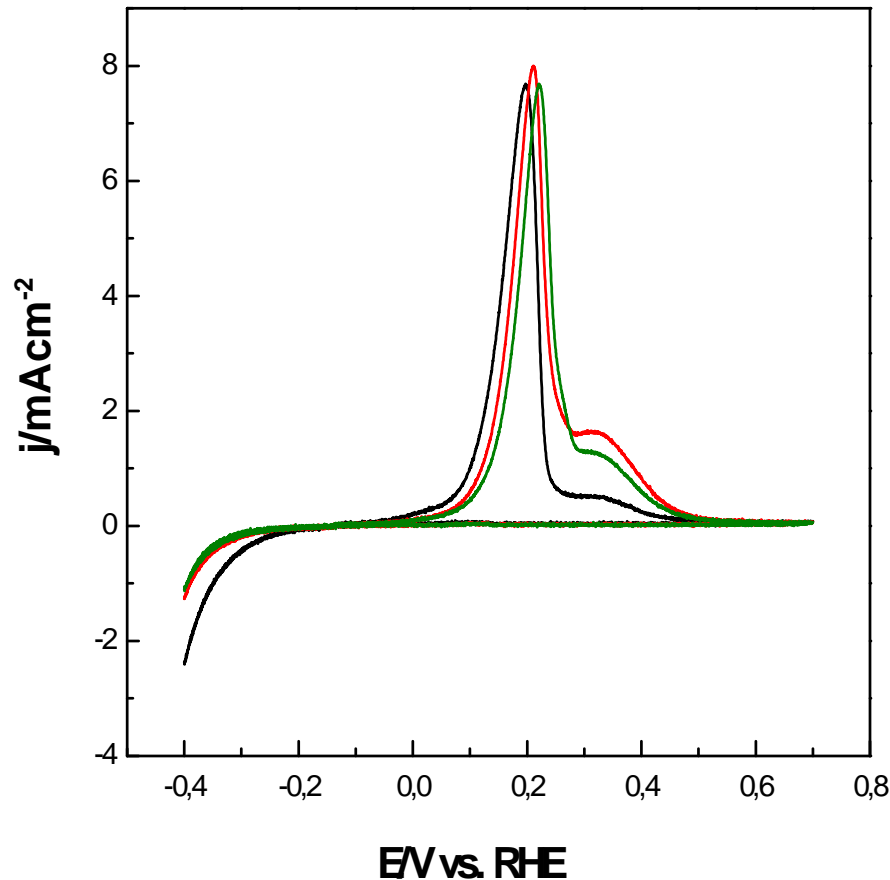


Voltagrama de Pt en KOH 0.5M (negra), KOH 0.5M + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M (roja), KOH 0.5M + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10<sup>-2</sup> M + NiSO<sub>4</sub> 2 · 10<sup>-3</sup> M (verde).  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$

# Electrodos para la producción de H<sub>2</sub>

Voltagrama de Ni en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (negra), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + NiSO<sub>4</sub> 0.001M (roja) y 0.002M (verde).  
 $v = 10 \text{mVs}^{-1}$

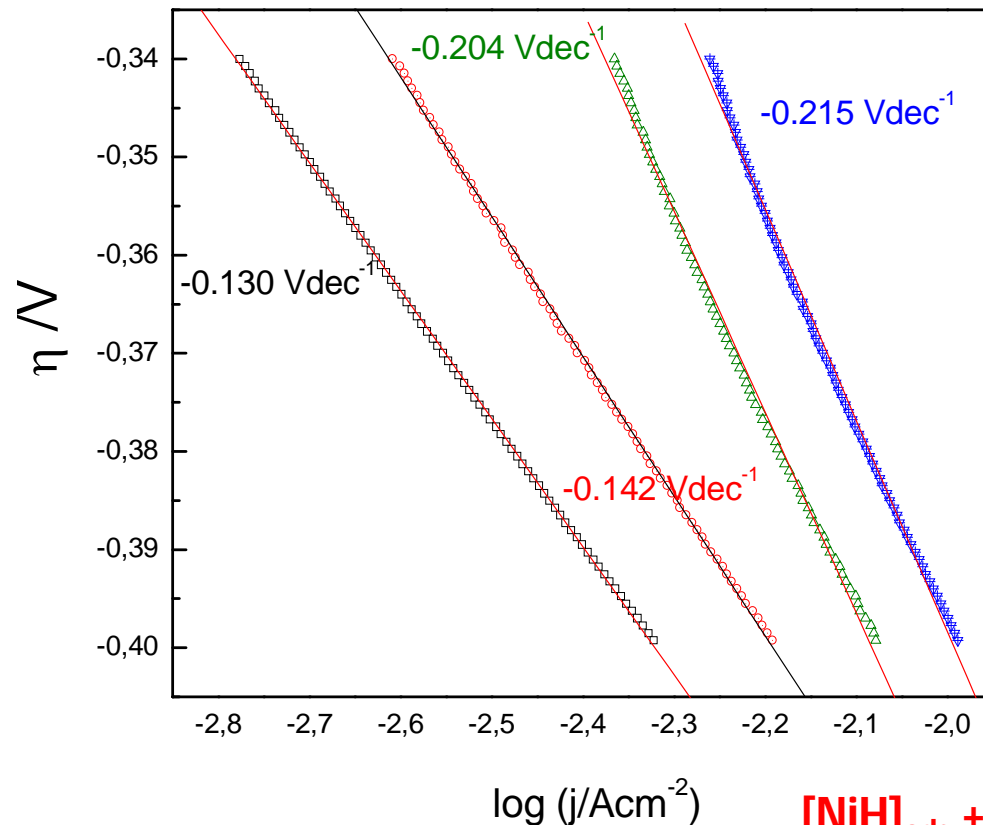
Voltagrama de Ni en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (negra), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0.01M (roja), 0.02M (verde), 0.04M (azul).  $v = 10 \text{mVs}^{-1}$



# Electrodos para la producción de H<sub>2</sub>

Curvas de Tafel para liberación de H<sub>2</sub> sobre Ni en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M (negro) y en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M + Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0.01M (rojo) ; 0.02M (verde); 0.04M (azul) obtenidas de las curvas de polarización barridas a 0.5 mV s<sup>-1</sup>.

Descarga electroquímica de Volmer con formación de adsorbato



Dos caminos posibles:

1.- Recombinación química de Tafel

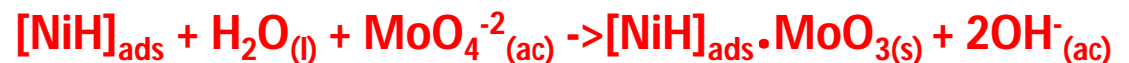


2.- Descarga combinada de Heyrovský



$$j_0 = 10^{-5} A cm^{-2}$$

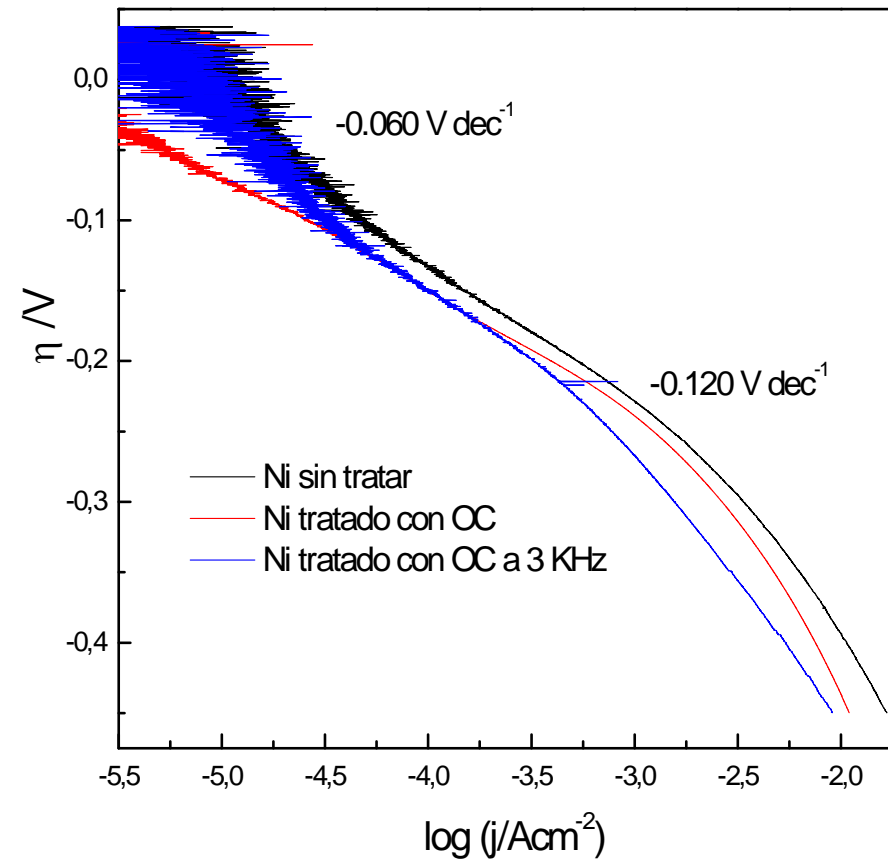
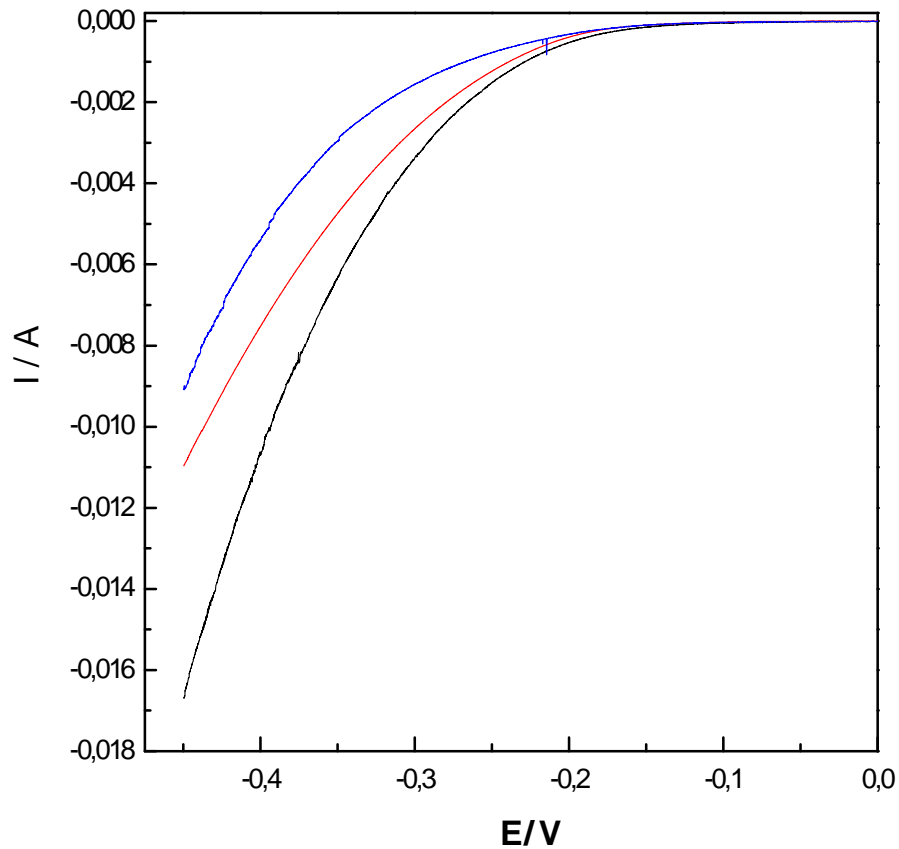
En todos los casos el proceso tiene influencia de Mo:



$j_0 = 10^{-3.5} A cm^{-2}$   
similares a Pt

# Electrodos para la producción de H<sub>2</sub>

Curva de polarización lineal para el desprendimiento de H<sub>2</sub> barrida a 0.5 mV s<sup>-1</sup> partiendo de 0 V en KOH 1M sobre Ni sin tratar (negra) y tratado con onda cuadrada de 500 Hz (roja) y 3 KHz (azul) de frecuencia. En todos los casos la amplitud fue 1.45 V y el *offset* 0.275 V



# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

## Almacenamiento en forma gaseosa:

- El hidrógeno se almacena a alta presión ( $P > 20$  MPa).
- Requiere depósitos pesados y voluminosos.
- Plantea problemas de seguridad.
- No resulta competitivo debido a su elevado costo.

## Almacenamiento en forma líquida:

- El hidrógeno se almacena en estado líquido en recipientes criogénicos.
- Requiere alcanzar temperaturas de almacenamiento muy bajas (21,2 K).
- Su costo es elevado. Indicado sólo para aplicaciones donde el almacenamiento no sea un factor crítico y éste sea consumido en cortos periodos de tiempo (por ejemplo, en aplicaciones aeroespaciales).

# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

## Combinación química (hidruros metálicos):

- Diversos metales de transición y sus aleaciones pueden ser utilizados para almacenar hidrógeno en forma de hidruros metálicos.
- El principal inconveniente es el elevado peso del sistema de almacenamiento, como consecuencia de los bajos niveles de retención de hidrógeno que se consiguen (< 2% a temperaturas inferiores a 423 K).

## Adsorción en sólidos porosos (nanoestructuras de carbono):

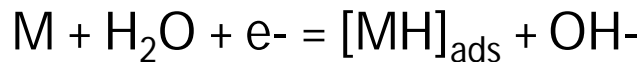
- Se está estudiando la utilización de nanoestructuras de carbono con elevada superficie específica como medio de almacenamiento.
- Sería una forma segura y sencilla de almacenar el hidrógeno sin usar altas presiones.

# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

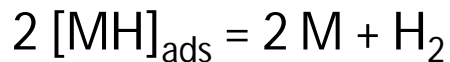
## ■ ESTRUCTURAS SÓLIDAS

### mecanismo generalizado de Volmer-Tafel-Heyrovský

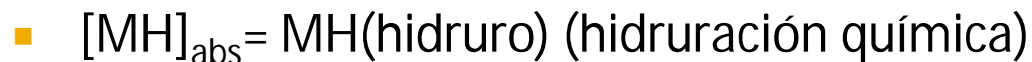
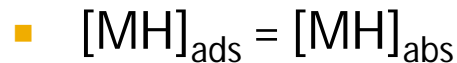
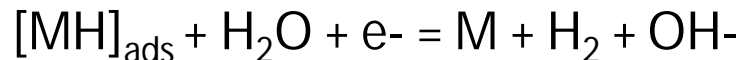
- Reacción de descarga electroquímica de Volmer:



- Reacción de recombinación de Tafel



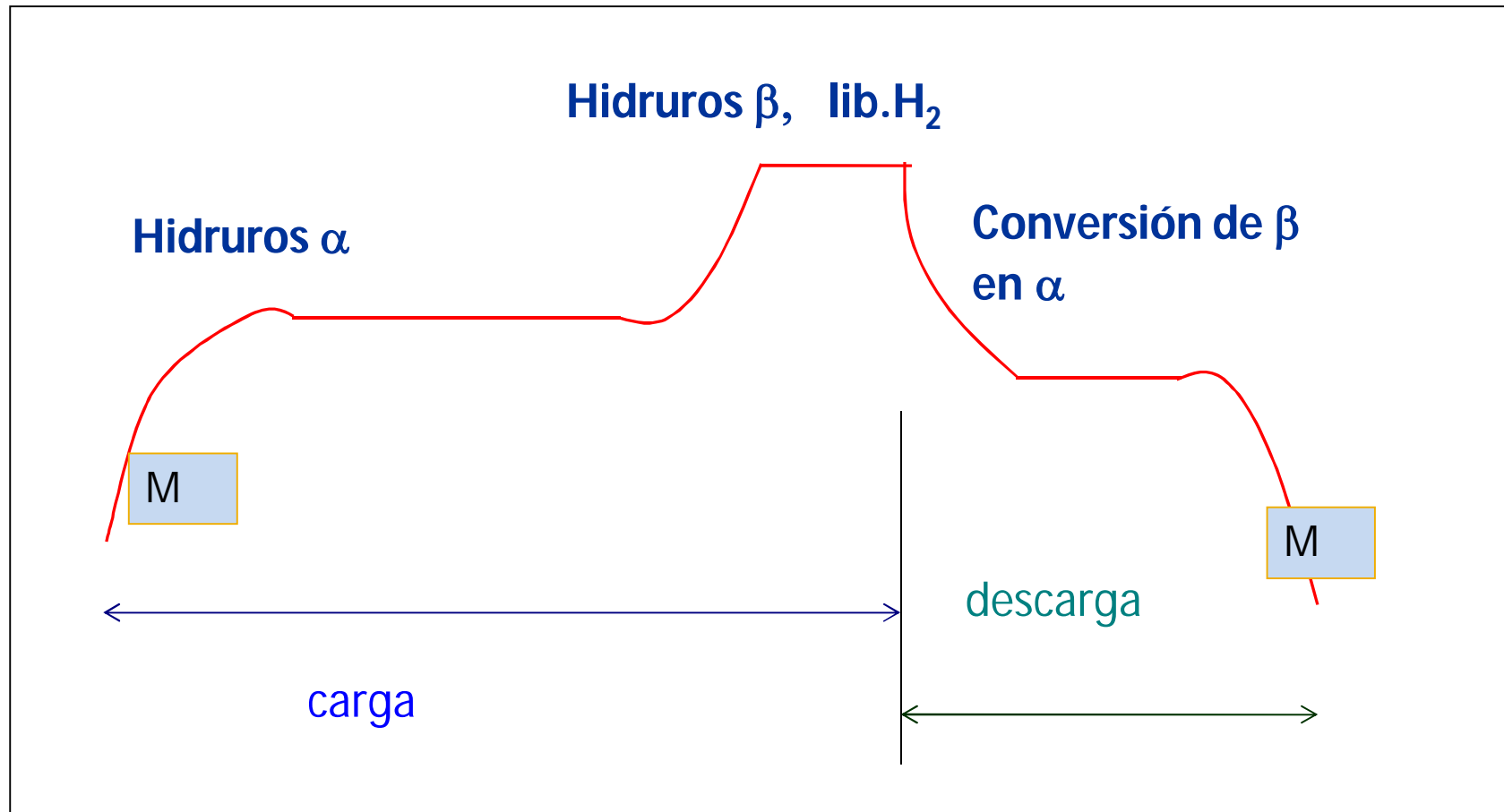
- Reacción de recombinación electroquímica de Heyrovský



# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

## ■ ESTRUCTURAS SÓLIDAS

E/V



t/s



# ESTRUCTURAS SÓLIDAS

- El hidruro de magnesio,  $MgH_2$ , posee la más alta densidad de energía (9 MJ/kg de Mg) en condiciones de almacenamiento reversible. Su capacidad es cercana al 7.7 % en peso con el beneficio de un muy bajo costo del magnesio con alta reversibilidad.
- Las desventajas del  $MgH_2$  son las altas temperaturas requeridas para la descarga de hidrógeno, lenta cinética de desorción y gran reactividad frente al oxígeno que lo hace sumamente inestable. Esa temperatura tan alta de descarga (300 C para 1 bar de hidrógeno molecular) lo hace inapropiado para el uso de vehículos eléctricos además de la alta estabilidad termodinámica del hidruro.
- El  $Mg_2Ni$  preparado por aleado mecánico (buena homogeneización) es el mejor sustituto.

# ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

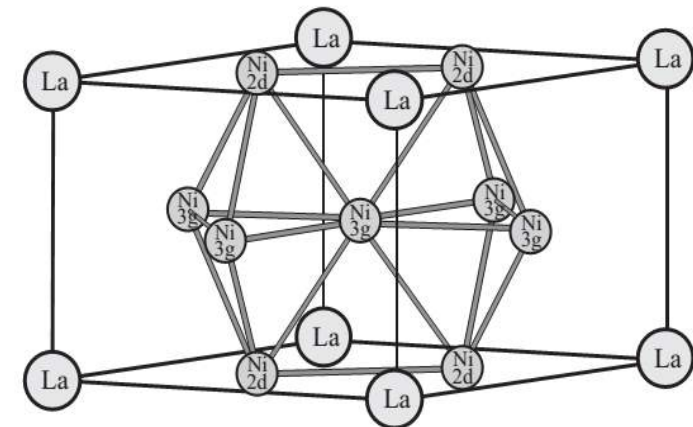
## ■ ESTRUCTURAS SÓLIDAS



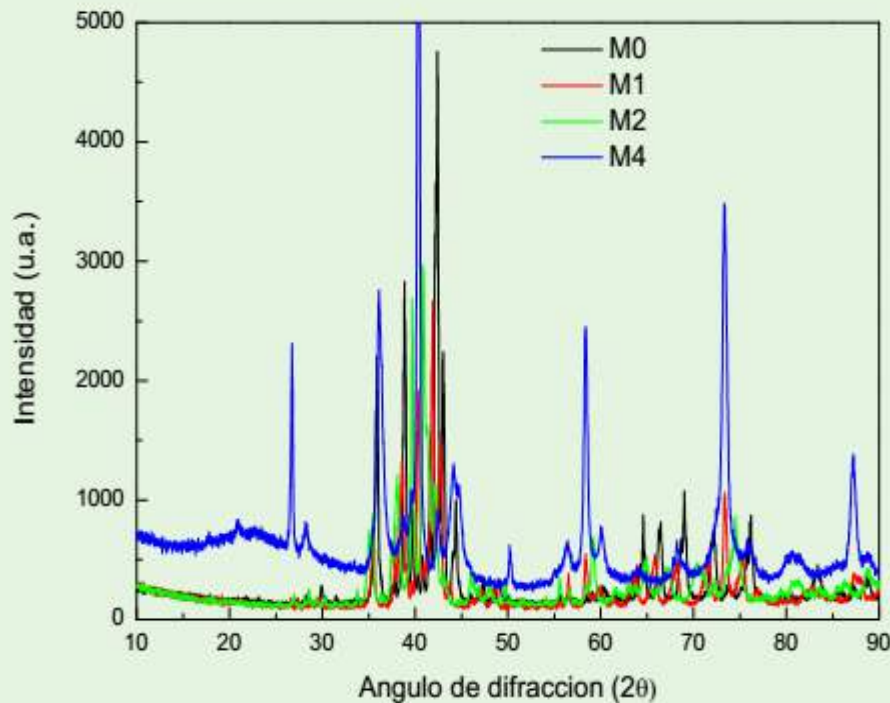
Horno de arco eléctrico para la fabricación de las aleaciones hidrurables

La aleación base  $\text{LaNi}_5$  de la clase AB<sub>5</sub> generalmente es sustituida por diversos elementos para mejorar el ciclo de vida, la resistencia a la corrosión del medio y el desempeño frente a la hidruración.

Estructura cristalina de  $\text{LaNi}_5$



# Electrodos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>



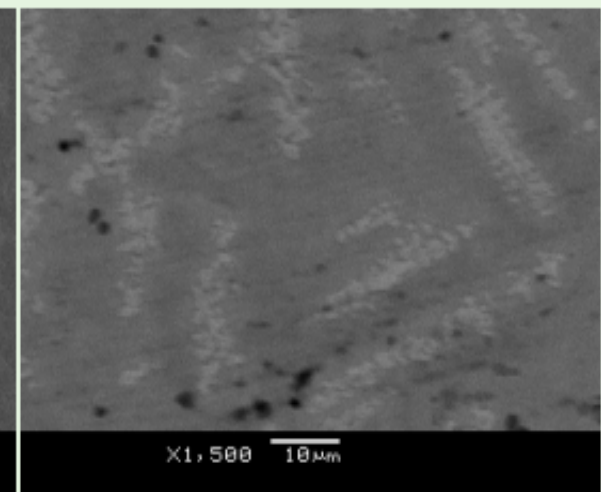
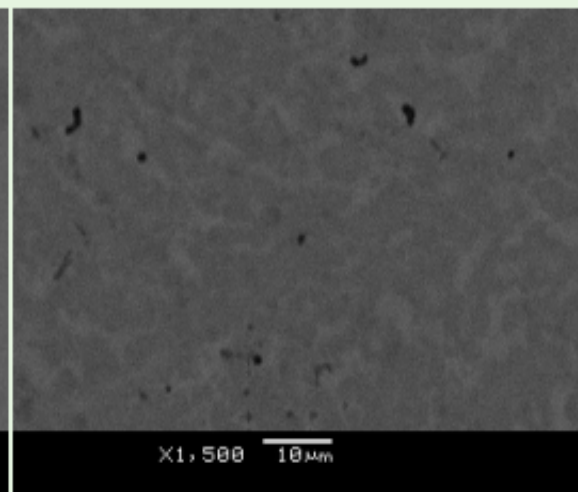
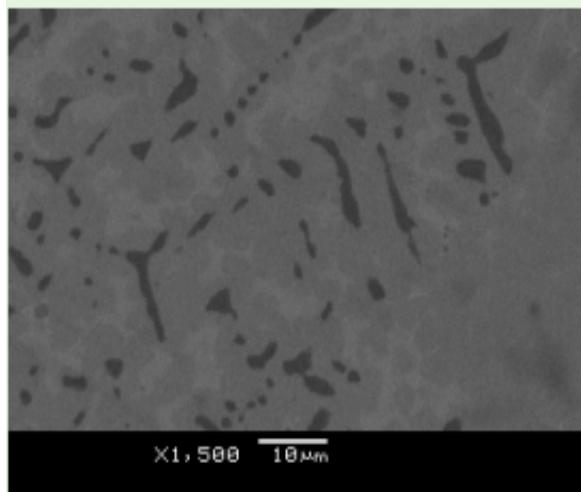
Caracterización física por difracción de las aleaciones AB<sub>5</sub> M0, M1, M2, M4 luego de sustituir Mn por Mo.

La Ni<sub>3,6</sub> Co<sub>0,7</sub> Mn<sub>0,4</sub> Al<sub>0,3</sub>, rotulada AB<sub>5</sub>M0

La Ni<sub>3,6</sub> Co<sub>0,7</sub> Mn<sub>0,3</sub> Mo<sub>0,1</sub> Al<sub>0,3</sub>, rotulada como AB<sub>5</sub>M1 y

La Ni<sub>3,6</sub> Co<sub>0,7</sub> Mn<sub>0,15</sub> Mo<sub>0,25</sub> Al<sub>0,3</sub>, rotulada como AB<sub>5</sub>M2

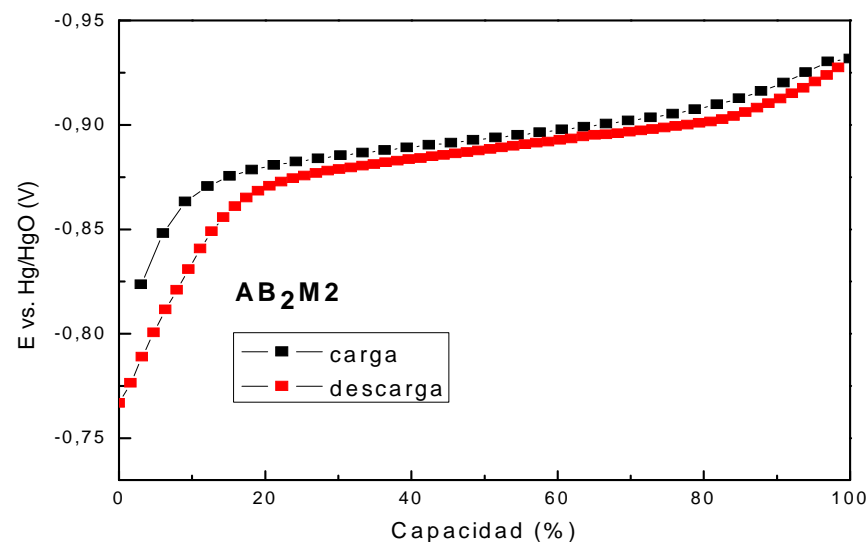
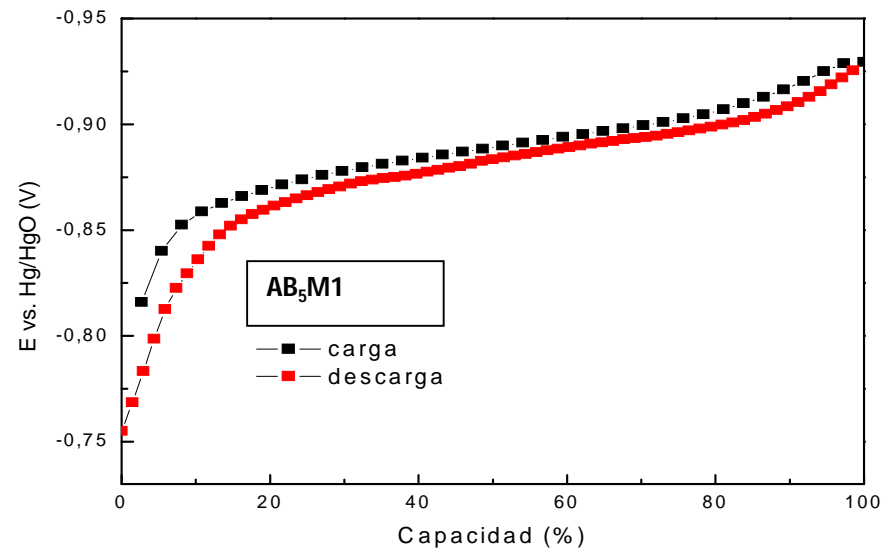
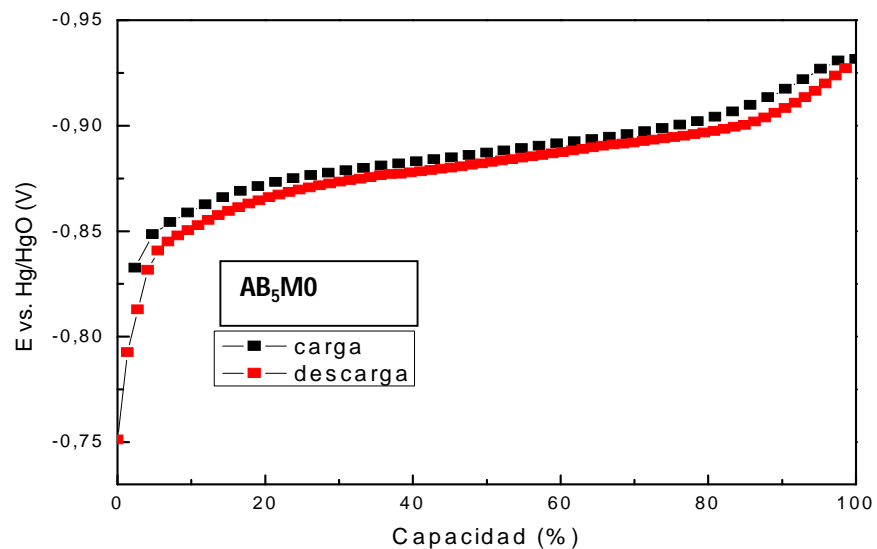
Micrografías de Barrido Electrónico de las aleaciones AB<sub>5</sub> M0, M1 y M2.



# Electrodos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>

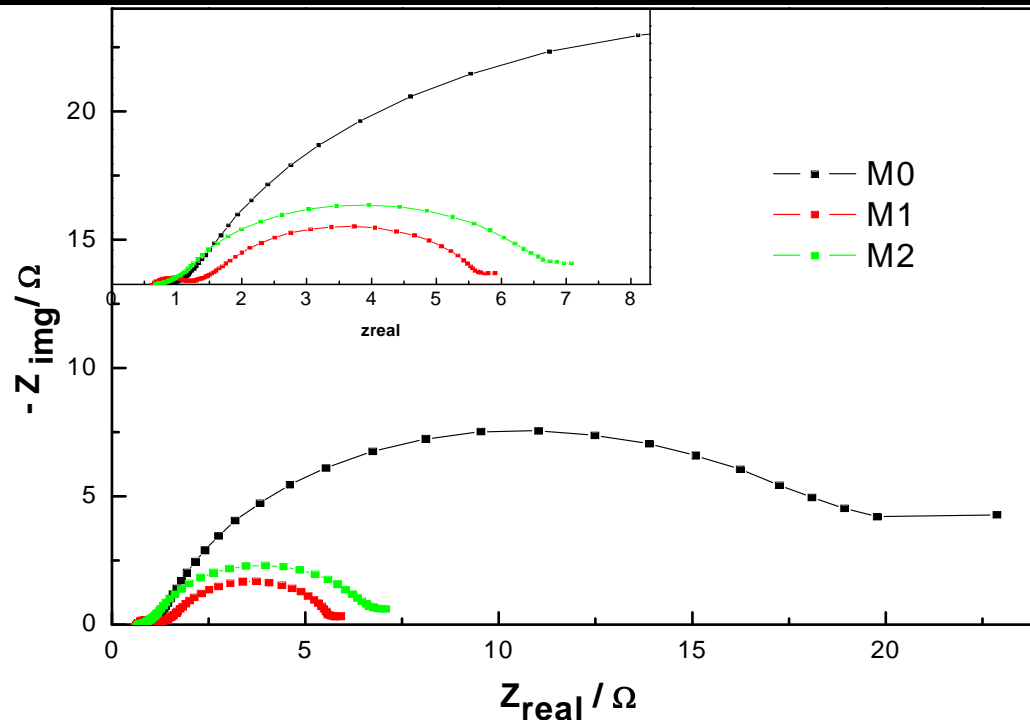
Elección del metal (Mo) a utilizar para la sustitución de Cr y Mn en las aleaciones AB<sub>2</sub> y AB<sub>5</sub>. Síntesis de las aleaciones.

Curvas ECT. Potencial libre en función del porcentaje de carga para AB<sub>5</sub> M0, M1 y M2



# Electrodos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>

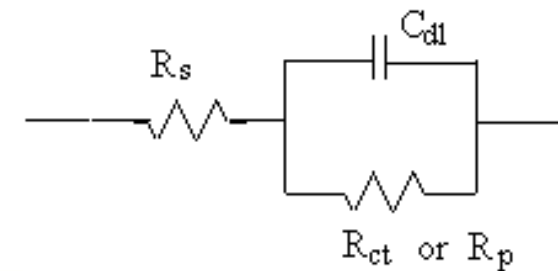
Diagrama de Nyquist a 30% de estado de descarga de las aleaciones AB<sub>2</sub>M0, M1 y M2



Relación atómica para aleaciones AB<sub>2</sub>M0, M1 y M2 obtenidas a partir de estudios de espectroscopía dispersiva de energía.

	Zr	Cr	Ni	Mo
AB <sub>2</sub> M0	1	0.9	0.9	-
AB <sub>2</sub> M1	1	0.6	0.7	0.3
AB <sub>2</sub> M2	1	0.3	0.7	0.5

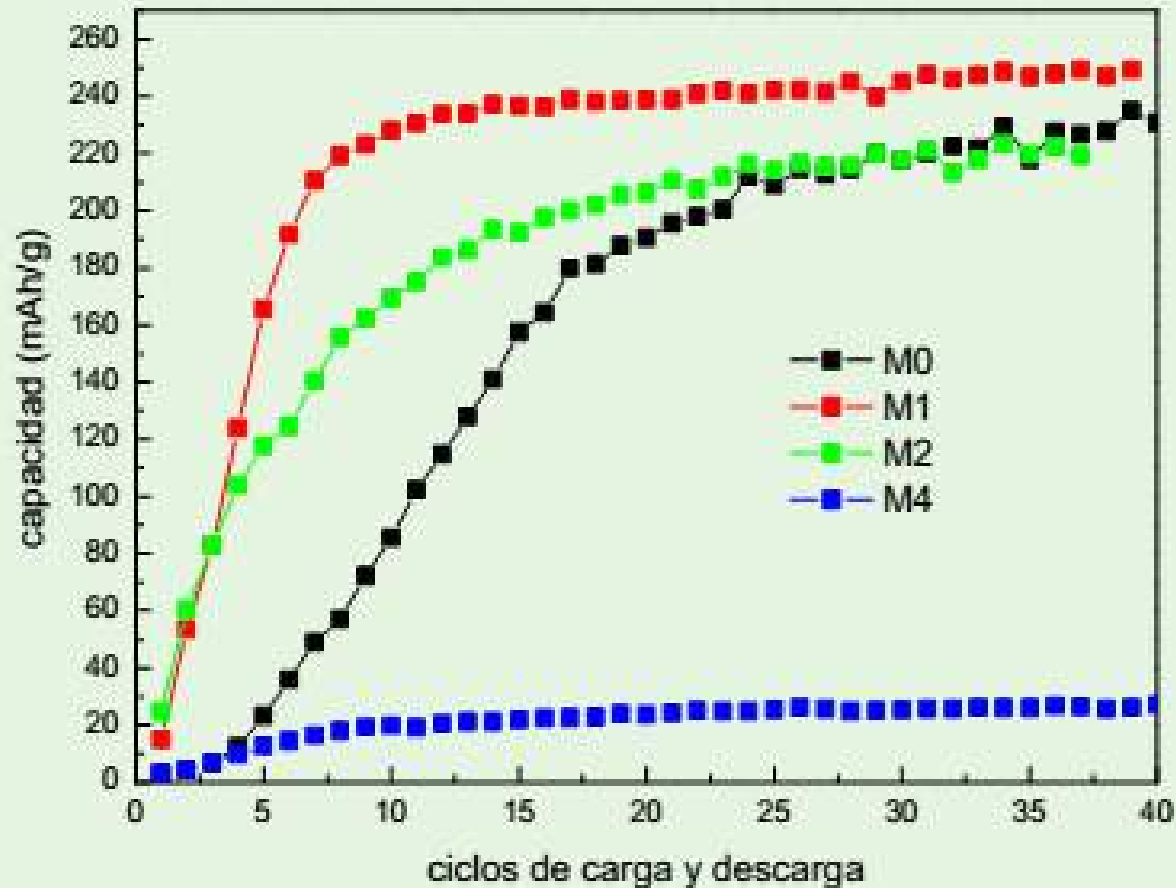
Parámetros de ajuste de Impedancia Electroquímica para AB<sub>2</sub>M0, AB<sub>2</sub>M1 y AB<sub>2</sub>M2 en un modelo de ajuste de Randles.



	CPE	R <sub>sol</sub> / Ω cm <sup>-2</sup>	R <sub>ct</sub> / Ω cm <sup>-2</sup>	P	α	C <sub>dl</sub> / F cm <sup>2</sup>	τ / s
AB <sub>2</sub> M0	0,64	1,12	19,43	0,85	0,15	0,58	11,32
AB <sub>2</sub> M1	0,56	1,76	4,31	0,83	0,17	0,48	2,07
AB <sub>2</sub> M2	0,66	1,00	5,84	0,84	0,16	0,63	3,69

# Electrodos para el almacenamiento de H<sub>2</sub>

Modificación de la capacidad en función del número de ciclos de carga/descarga para las aleaciones AB<sub>2</sub> M0, M1 y M2



# Diseño de productor-almacenador-celda de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

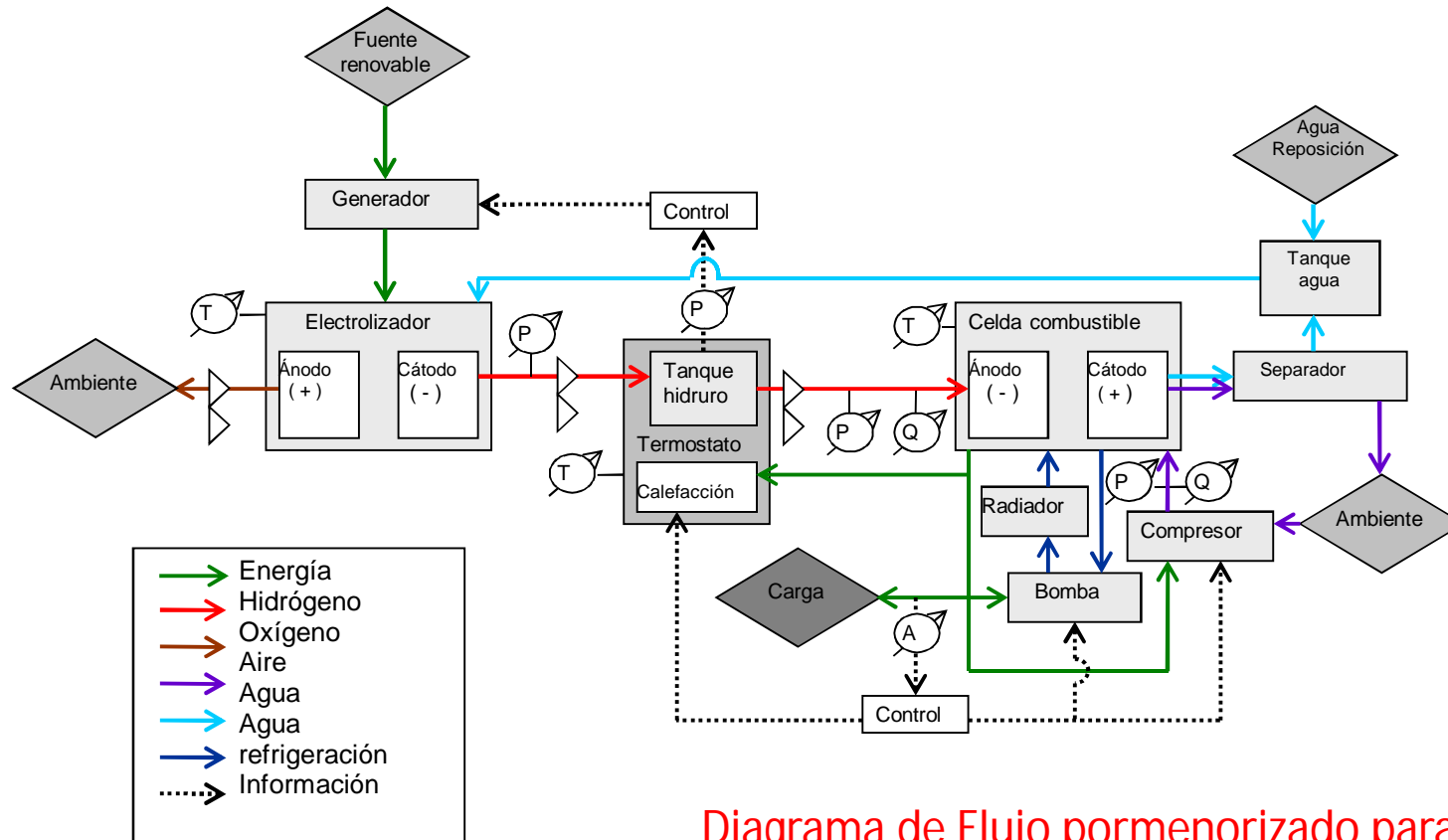
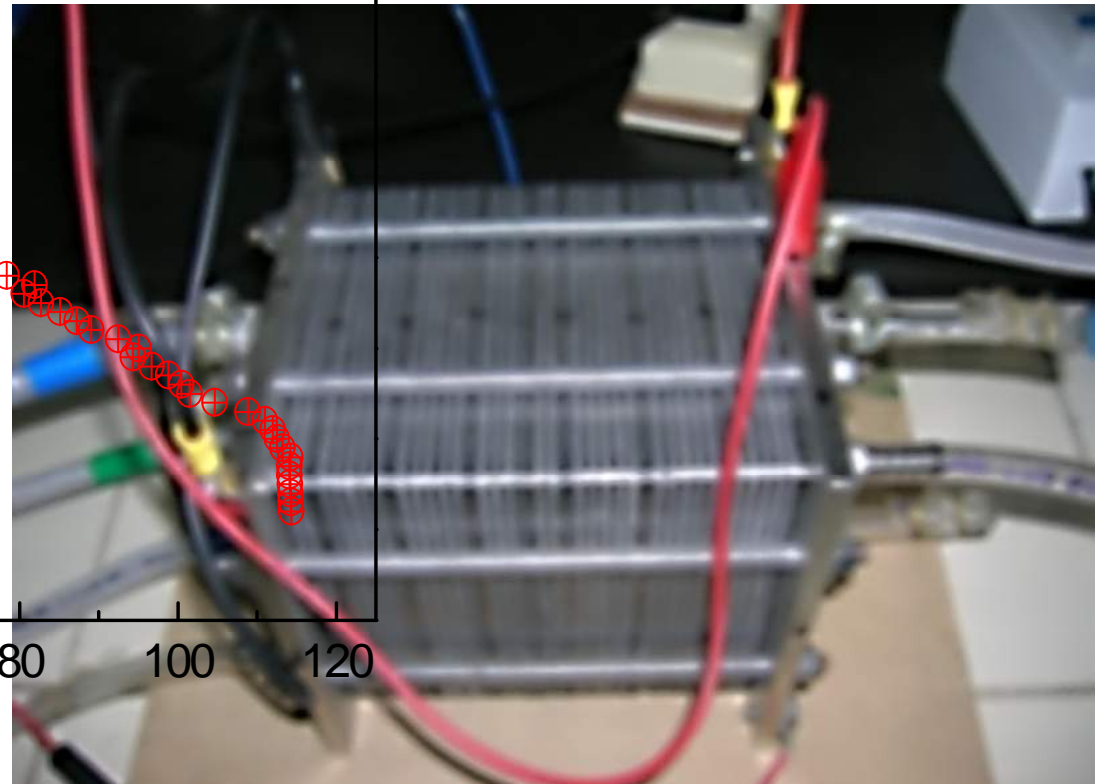
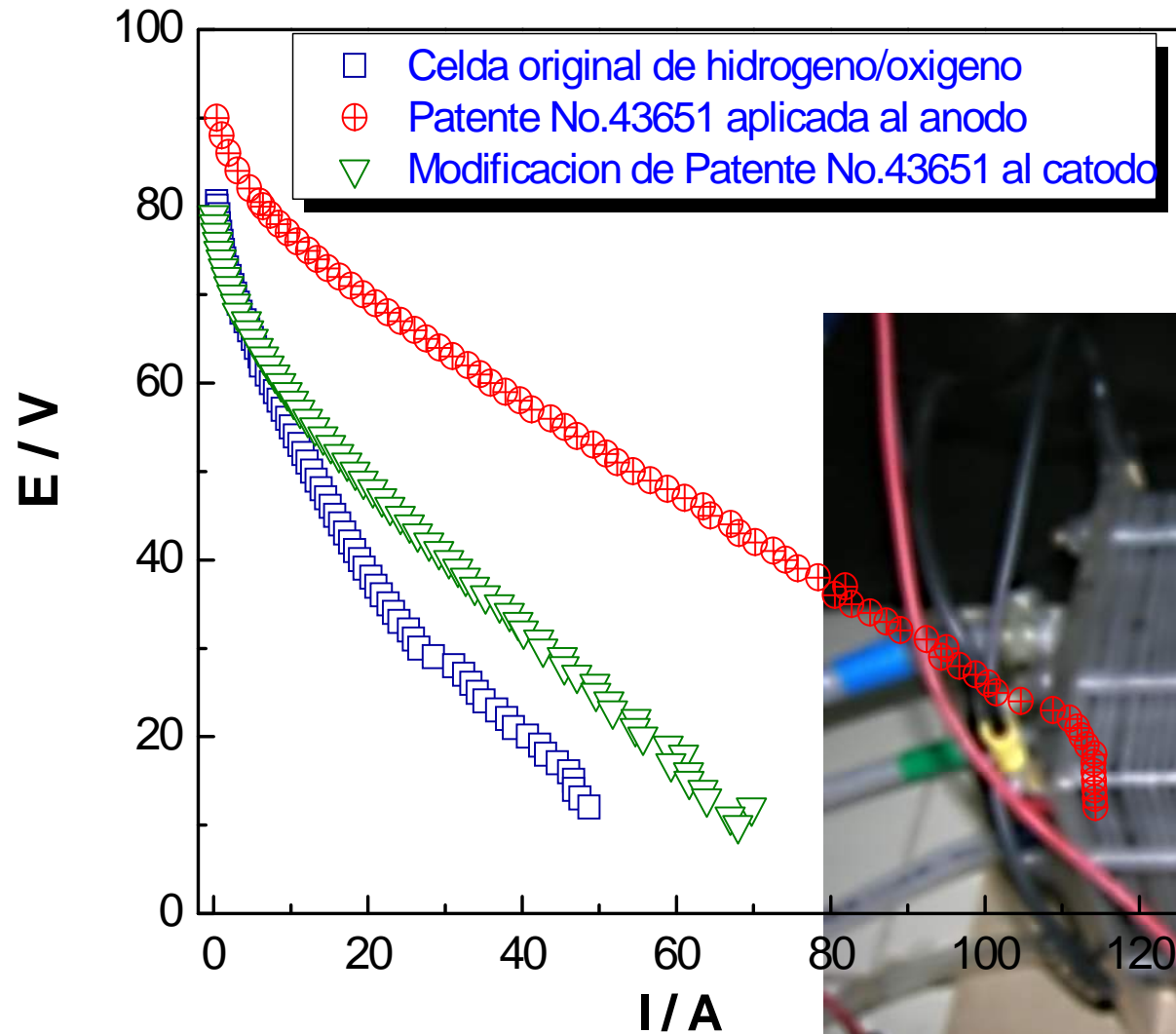


Diagrama de Flujo pormenorizado para el productor de hidrógeno (electrolizador), almacenador de hidrógeno (hidruros) y la alimentación posterior en la celda de combustible

# Diseño de productor-almacenador-celda de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>

Curva de operación de la celda de 500 W instalada para alimentación de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>





# Núcleo Interdisciplinario de Ingeniería Electroquímica

