

## TESIS DOCTORALES

## DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE COMPONENTES DE PILAS POLIMÉRICAS (PEM) CON CARGA ULTRABAJA DE PLATINO

Una pila de combustible no es más que un sistema electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica obteniendo como productos de la reacción: agua, calor y electricidad. Para que el sistema funcione precisa de un suministro constante de gases reactantes y una evacuación de los productos, cabe destacar que su mecanismo de funcionamiento está exento de cualquier proceso térmico o mecánico intermedio ya que la reacción electroquímica de los reactantes produce directamente una corriente eléctrica.

La clasificación principal de pilas de combustible se realiza dependiendo del tipo de electrolito que incorporen. La naturaleza del electrolito empleado condiciona el rango de temperaturas de operación, los reactantes, los materiales de fabricación, su vida útil o su aplicación. Las pilas de combustible de baja temperatura, como las poliméricas alimentadas con hidrógeno que se emplearon durante esta tesis, son una de las opciones más prometedoras para su uso en dispositivos móviles y de transporte debido a su elevada eficiencia, a su densidad de corriente y a su baja temperatura de operación.

Durante esta tesis se han empleado pilas de combustible de intercambio protónico alimentadas con hidrógeno teniendo como electrolito una membrana polimérica. Esta membrana separa el ánodo y el cátodo de la celda, permitiendo el paso de protones del ánodo al cátodo, ya que es buen conductor iónico, pero impidiendo el paso de los gases reactantes y de los electrones generados en el ánodo, ya que es un buen aislante eléctrico. De este modo la celda de una pila de combustible polimérica está formada por dos electrodos: uno cargado positivamente (ánodo) que es alimentado por hidrógeno, y otro cargado negativamente (cátodo) alimentado por oxígeno, en el medio de ellos se encuentra la membrana polimérica (electrolito) que separa los dos gases reactantes.

El motor principal de estas pilas de combustible es el ensamblaje membrana electrodo denominado MEA (del inglés: *membrane electrode assembly*), donde tiene lugar la reacción electroquímica. Como su nombre indica se trata de un ensamblaje de una membrana con dos electrodos, la membrana polimérica es el electrolito y se encuentra en contacto con la capa catalítica de cada uno de los electrodos.

En la capa catalítica del electrodo es donde tiene lugar la reacción electroquímica; en la capa catalítica del ánodo tiene lugar la ionización del hidrógeno produciendo protones y electrones; los protones atraviesan la membrana, y los electrones van al circuito externo llegando así al cátodo. En el cátodo el oxígeno, junto a los protones que atravesaron la membrana y los electrones procedentes del circuito exterior, se reduce produciendo agua y calor, obteniendo así, como productos de la reacción global, agua y calor.

La reacción electroquímica tiene lugar concretamente en los centros o puntos catalíticos de la capa catalítica. El platino es el principal catalizador empleado en las pilas de combustible y en él es donde tiene lugar la reacción del hidrógeno y del oxígeno. El platino es un metal precioso, de recursos limitados, que tiene un alto coste y precio volátil debido principalmente a que su presencia geológica se localiza en pocos países (principalmente Rusia y Sudáfrica). Todo ello hace que el platino sea el principal impedimento para un desarrollo masivo de las pilas de combustible, por este motivo, el desarrollo de diversas estrategias que reduzcan el uso del platino es clave para el desarrollo de esta tecnología. Durante esta tesis se evaluó la técnica de electrodeposición hidrodinámica o electrospray como técnica prometedora para reducir drásticamente el contenido de platino de las capas catalíticas sin mermar significativamente su eficiencia.

Para elaborar las capas catalíticas por esta técnica primeramente se preparó una suspensión catalítica a partir de sus constituyentes que son: nanopartículas catalíticas (platino soportado sobre nanopartículas de carbono), ionómero (Nafion®) que actúa como conductor iónico, un disolvente de rápida evaporación que es el etanol y una reducida proporción de dispersante.

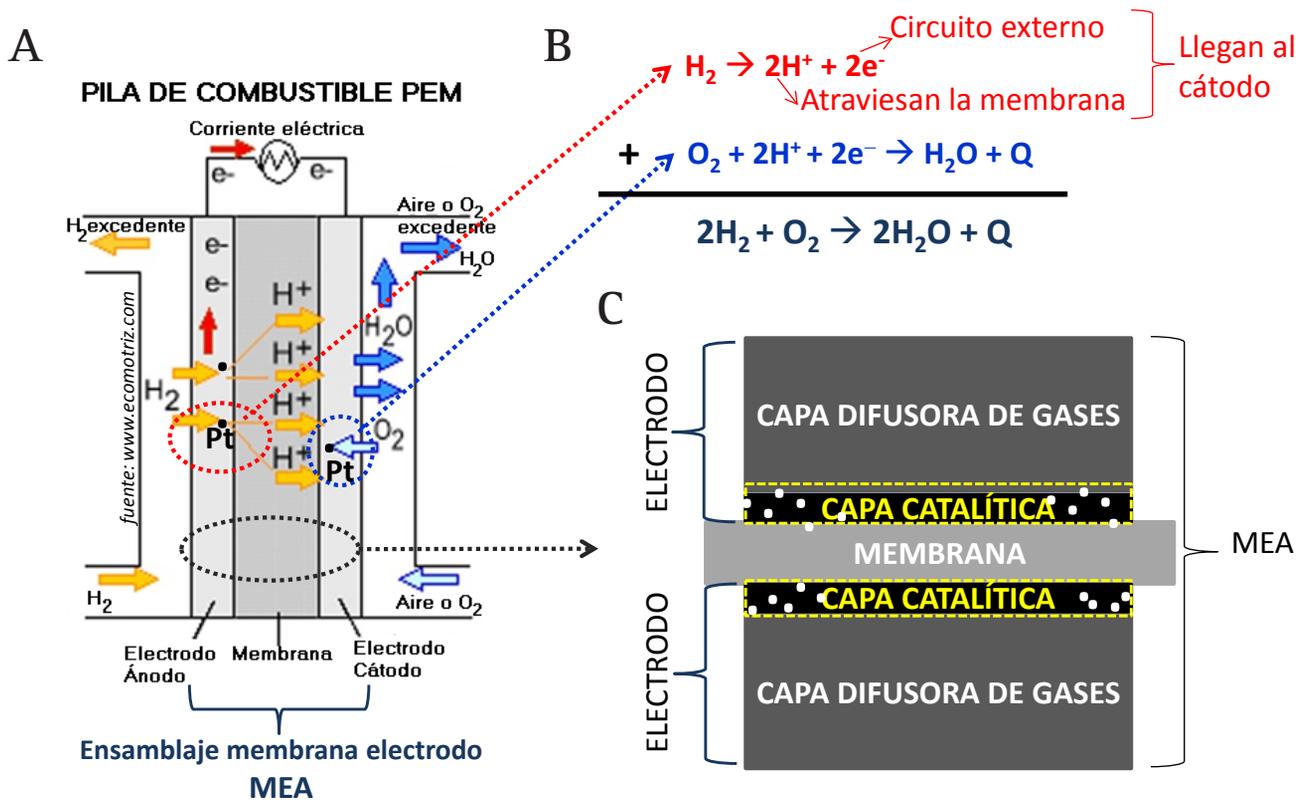


Figura 1. (A) Esquema de funcionamiento de una pila de combustible PEM de hidrógeno. (B) Reacciones que tienen lugar en la celda. (C) Esquema de un MEA.

Una vez la suspensión catalítica esté preparada se introduce en el sistema de electro spray cuyo funcionamiento es el siguiente: la suspensión catalítica se coloca en la bomba de jeringa del sistema de inyección seleccionando un caudal fijo de bombeo, de este modo la tinta circula a través de la cánula llegando así a la aguja; la aguja está conectada a una fuente de alimentación de alto voltaje de polaridad positiva, debido a la repulsión coulombiana las partículas cargadas con igual polaridad se repelen generando un spray de partículas cargadas que llegan al colector; el colector está conectado a una fuente de alto voltaje de polaridad negativa y atrae a las partículas emitidas por la aguja. Durante el tiempo de vuelo el etanol se evapora de modo que en el colector queda un residuo seco formado por las nanopartículas catalíticas y el ionómero, se obtiene así la capa catalítica. En el colector se ha colocado la capa difusora de gases (esta capa favorece la distribución uniforme de gases y sirve de sostén y protección a la capa catalítica) de modo que se electrodeposita directamente sobre ella y se genera un electrodo, ensamblando una membrana entre dos electrodos se forma un MEA.

Este método de electrodeposición lleva a que las nanopartículas y el ionómero queden uniformemente distribuidos en una capa catalítica muy abierta y porosa, la alta dispersión del platino en la estructura porosa proporciona una gran superficie catalítica activa. Esta técnica se ha empleado durante la tesis elaborando así las capas catalíticas de los electrodos. Los ensamblados membrana electrodo (MEAs) de esta tesis se han preparado en la UNED y se han estudiado en celdas de combustible. Para los ensayos se han empleado tanto las estaciones de ensayo de la UNED como las del DLR (German Aerospace Center, Stuttgart, Alemania).

En la primera fase de esta tesis se ha realizado un estudio de viabilidad del escalado de las capas catalíticas, ya que hasta el momento sólo se había utilizado para preparar capas catalíticas de 5 cm<sup>2</sup>, escalando el proceso para conseguir capas catalíticas de 25 cm<sup>2</sup> y 50 cm<sup>2</sup> satisfactoriamente; el escalado se consiguió variando la distancia entre la aguja y el colector y el voltaje del colector. Para la escalabilidad se generaron capas catalíticas con las mismas características que las de 5 cm<sup>2</sup> con el fin de comprobar que los resultados eran reproducibles en las distintas escalas. Para igual carga de

platino (cantidad de platino por unidad de superficie) en el MEA se sigue alcanzando la misma máxima utilización de platino, para todos los tamaños analizados. Los resultados muestran la buena escalabilidad de la técnica y abren la posibilidad para usar este método en la elaboración de MEAs comerciales.

En una segunda fase se ha llevado a cabo un estudio experimental para determinar la importancia del espesor de la membrana polimérica, del contenido de platino y de la proporción de ionómero en la capa catalítica, así como de las condiciones de funcionamiento de la pila (gases reactivos, caudales, temperatura, presión, grado de humidificación de los gases). Los resultados experimentales han mostrado que:

- Cuando se aumenta la carga de platino en los electrodos, la potencia máxima proporcionada por la pila mejora hasta alcanzar una potencia de saturación. Este comportamiento, contrastado experimentalmente para diferentes electrodos formados por nanopartículas con distinto contenido de platino, ha sido reproducido mediante un sencillo modelo teórico basado en el balance difusión-reacción para el oxígeno en el cátodo.
- Existe una óptima proporción de ionómero/nanopartículas en la capa catalítica que ha sido asociada con la necesidad de mantener tanto la corriente electrónica (por los contactos entre nanopartículas de carbono) como la corriente protónica (por las conexiones entre ionómeros) en ambos electrodos.

Esta proporción óptima corresponde con un volumen equivalente de nanopartículas y de ionómero en los electrodos.

- Se produce una reducción significativa en la eficacia de la celda cuando se alimenta con hidrógeno/aire en lugar de hidrógeno/oxígeno. Estudios realizados muestran que, cuando se usa hidrógeno/aire, la resistencia óhmica de la celda no varía apreciablemente mientras que las pérdidas asociadas con fenómenos de transporte y difusión aumentan.
- Un incremento en el caudal de aire con el que se alimenta la celda produce una notable mejora en el rendimiento a altas densidades de corriente, al favorecer la eliminación del agua en la celda.

También se han realizado de larga duración (100 horas de operación continua) que muestran una mayor degradación de la MEA cuando opera a voltaje constante (modo potencioestático) que cuando funciona a corriente constante (modo galvanostático).

El trabajo de esta tesis ha mostrado la viabilidad de la técnica de electrospray para elaborar electrodos para celdas de combustible eficientes y con bajo contenido de platino. Además, los resultados proporcionan detalles para la optimización de los electrodos en el MEA dependiendo de las potencias requeridas y de las condiciones de operación previstas para la celda de combustible.

Beatriz Martínez Vázquez

*Dpto. de Física Matemática y de Fluidos*