

Celdas de combustible

J.L.G^a Fierro

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Madrid

Resumen

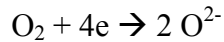
En esta contribución se revisan algunos desarrollos recientes en la fabricación de celdas de combustible de baja temperatura (PEMFC). La atención se centra básicamente en tres direcciones: (i), utilización de sustratos nano-estructurados de carbono (CNFs, CNTs, OMCs) como soporte de las fases electro-catalíticas activas; (ii), sustitución parcial del contenido de metales nobles en los electrodos (sistemas bi- y trimetálicos), y (iii), nuevos materiales electro-catalíticos tales como óxidos de metales de transición, calcogenuros y porfirinas pirolizadas.

1. Introducción

Las celdas de combustible, y especialmente las que operan a temperaturas más bajas como las de membrana polimérica, son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química almacenada en enlace representan un nicho de aplicación creciente de los materiales de base de carbono. Las celdas de combustible más desarrolladas son las de membrana polimérica (PEMFC) y las alimentadas con metanol (DMFC). Entre las celdas de combustible, las de membrana polimérica son las más prometedoras, y en particular para aplicaciones móviles. El núcleo de una celda PEM es el conjunto de la membrana y electrodos (membrane-electrode assembly, MEA). La membrana, que funciona como un electrolito transportador de protones, está constituida por un polímero de ácido perfluorosulfónico hidratado tal como Nafion[®] que se coloca entre dos electrodos porosos a los que se incorporan el electro-catalizador.

Estos dispositivos, así como los demás tipos de celdas de combustible, convierten directamente la energía química almacenada en un combustible en electricidad de forma eficiente sin ningún tipo de contaminación ambiental. Aún considerando las mejoras que se han producido en los distintos componentes (electro-catalizadores, membrana polimérica, placas bipolares) de las celdas de combustible, se requieren avances e innovaciones con nuevos materiales y conceptos de fabricación. Una buena parte de las soluciones está llegando, y se espera que se expanda, de la preparación de materiales de base de carbono con propiedades de superficie, tipo y grado de funcionalización adecuados.

Los electro-catalizadores para las celdas de combustible de tipo PEM deben cumplir una serie de requerimientos. En primer lugar, deben poseer una elevada actividad específica necesaria tanto para la oxidación electroquímica del hidrógeno en el ánodo (Eq. 1a) como para la reducción del oxígeno en el cátodo (Eq. 1b). La elevada actividad del material catódico debe favorecer y mejorar la cinética de reducción del oxígeno rebajando la barrera de sobrepotencial del paso lento de cuatro electrones:



En general, los electro-catalizadores que se usan en las celdas PEMFC (y DMFC), tanto en el cátodo como en el ánodo, están constituidos por nanopartículas de platino dispersas en un sustrato de negro de carbón [1]. Dado que el platino es un metal de coste elevado, es deseable que el sustrato resulte conductor al mismo tiempo que proporcione una superficie específica elevada y estable que pueda acomodar partículas de platino (u otros componentes) altamente dispersas.

Las funciones requeridas para la comercialización de las celdas de combustible se han analizado con cierto detalle en varios campos tecnológicos tales como catalizadores, membranas, MEAs, stacks y sistemas. Aún considerando que tales factores se han tenido en cuenta, todavía permanecen sin resolver una serie de aspectos críticos para la comercialización tales como: (i), coste de materiales; (ii), ciclos de vida; (iii), procesos de fabricación; (iv), estandarización; (v), tendencias de consumo; (vi), regulaciones ambientales internacionales; y (vii), evolución de los dispositivos móviles. Por tanto, se requieren innovaciones radicales en los materiales y en los procesos de fabricación para atender las necesidades de energía y requerimientos ambientales así como una elevada densidad de energía. Se espera que con la aplicación de una nueva clase de materiales nano-estructurados se produzcan verdaderos saltos tecnológicos el área de las celdas de combustible.

Entre los diversos factores de tipo técnico, la mejora de la actividad electro-catalítica es, sin duda, el más importante de la tecnología (PEMFC). A este respecto, se ha realizado un gran esfuerzo con el objetivo de desarrollar electro-catalizadores con altas prestaciones, y que incluyen la investigación de la composición de aleaciones basadas en Pt y la optimización del tamaño de partícula del metal. A ello hay que añadir el hecho de que la comercialización de las celdas de combustible requiere rebajar el contenido de metales caros mediante aumento de la dispersión de la función metálica. En este punto, los electro-catalizadores soportados han recibido especial atención. Como sustrato de la función metálica se usan generalmente materiales porosos de carbono tales como negro de carbón y carbones activados debido a sus ventajas de elevada conductividad eléctrica, estabilidad química aceptable y bajo coste. En los electro-catalizadores soportados las partículas catalíticas se encuentran dispersas en una matriz porosa como nanopartículas metálicas lo que hace aumentar la superficie expuesta de la partícula de electro-catalizador.

2. Nuevos sustratos de carbono para electrodos

En particular, los avances recientes en nanotecnología han permitido sintetizar varios tipos de materiales nano-estructurados de carbono para utilizarlos como soportes de

fases activas de electrocatalizadores debido a que presentan buena conductividad eléctrica y propiedades mecánicas mejoradas [2,3]. Estos sistemas incluyen los nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs) y carbones mesoporosos ordenados (OMCs).

Los sistemas OMCs, que están contruidos por organizaciones regulares de mesoporos, un aspecto intrigante desde la óptica de la textura de estos materiales. La estructura mesoporosa ordenada de los sistemas OMCs resulta atractiva por la utilización de las partículas metálicas soportadas así como por la difusión eficiente y el transporte de los reactantes y subproductos en la aplicación de las celdas de combustible. En particular, los carbones mesoporosos ordenados presentan una reactividad especial debido al tamaño de poro homogéneo y valores elevados de superficie específica y volumen de poro. Sin embargo, tales materiales presentan una pequeña cantidad de grupos superficiales con oxígeno, lo que resulta una desventaja importante para la aplicación en celdas de combustible. Si bien la influencia de la funcionalización de los soportes de carbono sobre la dispersión y anclaje de las partículas de electro-catalizador (Pt) se puede realizar por oxidación de la superficie con distintos agentes oxidantes (O_3 , H_2O_2 , HNO_3), la estructura del sistema OMC no es lo suficientemente estable como para evitar su deterioro durante los tratamientos de funcionalización. Los sistemas Pt/OMC presentan buen comportamiento en la reacción de electro-oxidación de metanol, incluso superan el del sistema convencional Pt/carbon black utilizado como componente catódico.

Otro tipo de materiales nano-estructurados de base de carbono, que se viene utilizando como soporte de la función metálica, en las celdas de tipo PEM son los nanotubos de carbono (CNTs). Las propiedades electrónicas, de adsorción, mecánicas y térmicas peculiares de estos materiales los hacen particularmente apropiados como sustratos de electro-catalizadores en las celdas PEM. En esta contribución se presentan algunos resultados acerca de la preparación de electro-catalizadores Pt/CNT como electrodos de reducción de oxígeno en las celdas PEM. Además, los CNTs presentan una buena capacidad de almacenamiento reversible de hidrógeno. Esta propiedad de los CNTs ha permitido desarrollar numerosos estudios con el objetivo de explorar la posibilidad de uso como sistemas de almacenamiento de H_2 para aplicaciones portátiles de las celdas de combustible de tipo PEM. Una forma sencilla de preparación de CNTs consiste en depositar polifenilacetileno sobre una membrana de alúmina, seguido de carbonización a elevada temperatura y eliminación posterior de la alúmina con HF. Análogamente, la preparación de Pt/CNT y PtRu/CNT incluye una etapa más de incorporación de los metales nobles mediante impregnación de la membrana C/Al_2O_3 con las sales metálicas antes de realizar la reducción y la extracción de alúmina.

3. Electro-catalizadores que no contienen metales nobles

Por analogía con los sistemas biológicos que activan la molécula de O_2 , se han estudiado recientemente los sistemas constituidos por electro-catalizadores que no

contienen metales nobles. Entre estos sistemas alternativos se encuentran las porfirinas pirolizadas, algunos óxidos de metales de transición, heteropoliácidos, calcogenuros, carburos (nitruros) y recubrimientos carburizados. Todos estos sistemas, que se han utilizado de forma puntual en la reacción catódica de reducción de oxígeno (ORR), presentan una buena conductividad y actividad aceptable. En especial, los macrociclos de metales de transición derivados de porfirinas, ftalocianinas y tetra-anulenos han recibido especial atención. En el proceso final de carbonización de estas estructuras se genera la fase activa MN_4C_x ($M = Fe, Co$). Esta fase presenta elevada capacidad de adsorción de oxígeno, elevada estabilidad en presencia del electrolito, reactividad elevada para descomponer el intermedio H_2O_2 , alta conductividad, tolerancia al CH_3OH y, en especial, un coste reducido.

4. Reducción del contenido de metal noble

La minimización del contenido de metal noble (Pt) junto al aumento de la eficiencia han sido las direcciones seguidas en la mejora de los electro-catalizadores tanto para aplicación en cátodo como en ánodo. Los costes asociados a los materiales han sido la fuerza conductora en la mayor parte de los desarrollos. Este hecho queda ilustrado considerando un aumento del precio del Pt en menos de un año. Además, una cuestión más general, unida a las reservas probadas muy limitadas de este metal en la naturaleza, es la sustitución del Pt por otro tipo de materiales alternativos como electro-catalizadores de las celdas PEM con prestaciones similares. La sustitución parcial del Pt por un segundo metal como Mo no solo reduce el coste del material de electrodo sino que además mejora la resistencia al envenenamiento por CO. Esta ventaja se ha puesto de relieve recientemente en el estudio del comportamiento del sistema PtRuMo como componente anódico durante la electro-oxidación de metanol [4]. Otras aproximaciones recientes llevadas a cabo con el mismo objetivo de reducir el contenido de metal noble en el cátodo incluyen la formación de diversas aleaciones entre el metal noble (Pt) y un segundo, e incluso un tercer, metal de transición [5]. Ejemplos ilustrativos son los siguientes sistemas: PtCo/C, PtCr/C, PtNi/C, PtFe/C y PtCrCo/C.

Bibliografía

- [1] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95-106.
- [2] J. Prabhuram, T.S. Zhao, C.W. Wong, J.W. Guo, *J. Power Sources* **134** (2004)1-6.
- [3] J.H. Tian, F.B. Wang, Z.H.Q. Shan, R.J. Wang, J.Y. Zhan, *J. Appl. Electrochem.* **34** (2004) 461-467.
- [4] M.V. Martinez, J.L. Rodríguez, N. Tsiouvaras, M.A. Peña, J.L.G. Fierro y E. Pastor, *Chem. Mat.* **20** (2008) 4249-4259.
- [5] E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.* **78** (2003) 563-568.
- [*] En varias transparencias se incluyen referencias adicionales.