



APPICE
Asociación Española
de Pilas de Combustible

XV aniversario

**iber
conappice**

2017

**CONGRESO
IBEROAMERICANO
DE HIDROGENO
Y PILAS DE
COMBUSTIBLE**



LIBRO DE COMUNICACIONES



**Congreso Iberoamericano de
Hidrógeno y Pilas de Combustible**
Huesca, 17-20 Octubre 2017

LIBRO DE COMUNICACIONES

CONGRESO IBEROAMERICANO DE
HIDRÓGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE



Libro de comunicaciones del
Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible IBERCONAPPICE 2017
Huesca, Octubre 2017

Esta publicación ha sido elaborada por la
Asociación Española de Pilas de Combustible - APPICE

Editores: Margarita Daza Bertrand, Loreto Daza Bertrand

Está incluida en el fondo editorial de la serie
“APPICE Formación”

Cualquier reproducción, parcial o total de la presente publicación debe contar con la aprobación escrita de APPICE.

La Asociación Española de Pilas de Combustible, APPICE, no comparte necesariamente las opiniones, teorías o juicios expuestos en este documento, cuya responsabilidad corresponde únicamente a los autores.

ISBN: 978-84-697-6342-1

Asociación Española de Pilas de Combustible - APPICE
C/ Marie Curie 2, Campus Cantoblanco
28049 Madrid
www.appice.es

Impreso en Madrid

Uso de capas catalíticas depositadas por electropulverización en pilas portátiles de tipo PEMFC

J. J. Conde, M. A. Folgado, A. Fernández-Sotillo, P. Ferreira Aparicio, A. Martínez Chaparro

Departamento de Energía, CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: Se han estudiado capas catalíticas depositadas mediante electropulverización para la mejora de la gestión de agua y el rendimiento de pilas de combustible PEM portátiles. Las pilas PEMFC portátiles utilizadas en este trabajo se componen de un cátodo ‘air breathing’ y un ánodo cerrado y permeable gracias a una membrana hidrofílica. Los resultados muestran que las capas de catalizador electropulverizadas permiten un aumento de la densidad de potencia de hasta un 35% y un mayor tiempo de operación en continuo y sin purga en este tipo de pila portátil. Estas mejoras se deben a las propiedades superhidrofóbicas de los electrodos electropulverizados, que mejoran la gestión del agua producida, acelerando su eliminación y evitando el encarcamiento de los ánodos.

ABSTRACT: Electrosprayed catalyst layers have been tested in portable PEM fuel cells in order to improve water management and cell performance. Portable PEMFC are composed of an air breathing cathode and a closed water-permeable anode. Electrosprayed catalyst layers allow for higher power density (up to 35%) and longer continuous operation without purge compared with commercial electrodes. These improvements are a consequence of their superhydrophobic character, which improves water management avoiding anode flooding of the single cells.

Palabras clave: PEMFC, gestión de agua, electropulverización, convección natural de aire, ánodo permeable al agua.

Keywords: PEMFC, water management, electrospray, air-breathing, water permeable anode.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de las pilas de combustible en dispositivos portátiles requiere de una simplificación en el sistema con objeto de mejorar la portabilidad y la autonomía. Así, subsistemas como el de acondicionamiento de gases, que penalizan considerablemente el peso y volumen, pueden ser evitados mediante diseños de monocelda portátil adecuados. La configuración de cátodo ‘air breathing’, en que el aporte de oxígeno procede directamente del aire ambiental valiéndose de la convección natural o forzada, conlleva una simplificación importante del sistema, a costa de una reducción en la densidad de potencia ya que el agua producida se elimina por procesos pasivos de transporte (capilaridad, difusión). Por otra parte, las pilas portátiles deben utilizar ánodos cerrados de hidrógeno, que no requieren recirculación, lo que también simplifica el sistema, pero necesitan purgas periódicas para evitar el encarcamiento de los mismos, lo que disminuye su eficiencia faradaica. Con el fin de evitar estas purgas de hidrógeno, el grupo de pilas de combustible de baja temperatura del CIEMAT ha patentado un nuevo tipo de configuración ‘air breathing’ con ánodo cerrado permeable [1], que permite el intercambio selectivo de agua con el ambiente a la vez que se mantiene

estanco, lo que se traduce en un consumo de hidrógeno estequiométrico, con un aprovechamiento del 100%. En la Fig 1. se presentan las diferencias fundamentales entre ambas configuraciones de ánodo.

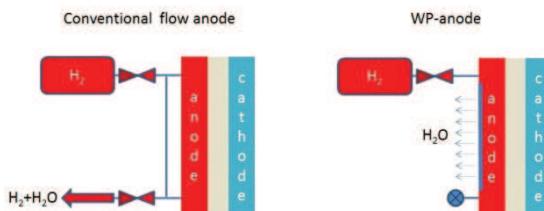


Fig. 1. Ánodo cerrado convencional con purga (izq.) junto con ánodo cerrado con membrana permeable (Water Permeable anode) (der.).

Siendo la eliminación del agua producida en el cátodo la principal limitación en el rendimiento de estas pilas portátiles, la utilización de componentes con fuerte carácter hidrofóbico-hidrofílico puede mejorar los procesos pasivos de transporte del agua en las mismas. Por ejemplo, las capas de catalizador superhidrofóbicas preparadas mediante la técnica de electropulverización (*electrospray*) [2] pueden aumentar la eficiencia de las pilas al mejorar la gestión del agua. La Fig. 2. muestra mediante

medidas de ángulo de contacto estático con agua, la hidrofobicidad de un electrodo comercial (108°) comparada con un electrodo electropulverizado (154°).

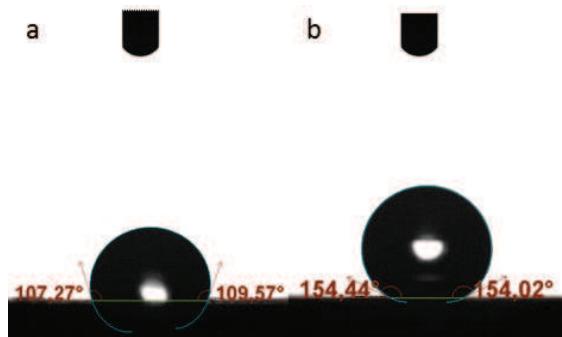


Fig. 2. Medida de ángulo de contacto sobre un electrodo comercial (a) y sobre un electrodo electropulverizado (b).

En esta comunicación, se estudiará la influencia de las capas catalíticas depositadas mediante electropulverización en pilas de combustible ‘air breathing’ con ánodo cerrado permeable, analizando tanto el rendimiento de las pilas como la capacidad de funcionamiento en continuo sin efectuar purgas anódicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las monoceldas ‘air breathing’ con ánodo permeable utilizadas en los ensayos son similares a las utilizadas en estudios previos [3]. Sin embargo, actualmente tienen forma redonda (Fig. 3.) con un área activa de 7 cm^2 , con unos ratios de potencia frente a peso y volumen mejorados gracias a la optimización tanto de los materiales como del diseño de la celda.

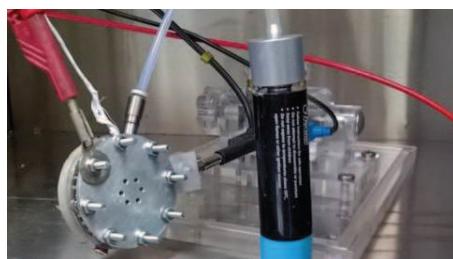


Fig. 3. Prototipo de pila PEMFC con configuración ‘air-breathing’ y ánodo permeable alimentada por una botella de hidruros metálicos.

Se han utilizado capas de catalizador con $0,25 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ y 15% en peso de Nafion preparadas a partir de suspensiones de Pt/C y Nafion, utilizando un catalizador en polvo comercial (E-TEK, 20% peso), disolución de Nafion (Aldrich, 5% peso) e isopropanol (Panreac) como solvente. El equipo de electropulverización y las condiciones de operación

han sido descritos previamente en artículos anteriores [4]. Las capas de catalizador han sido depositadas directamente sobre membranas de Nafion (NR212, 51 μm , Ion-Power).

Se han ensayado tres configuraciones diferentes en las monoceldas: situando la capa catalítica electropulverizada en el ánodo (ES_AN), en el cátodo (ES_CAT) y un experimento de control con electrodos comerciales (STD). El montaje se ha completado utilizando capas de difusión de gases en los electrodos con electropulverización (ELAT E-TEK, LT1200W, PEMEAS) enfrentados a un electrodo comercial (FCETC LLGDE, Pt/C 40%, $0,30 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$). En la Tabla 1 se presenta un resumen de los 3 montajes realizados.

Tabla 1. Resumen de los tipos de celda ensayados.

Nombre	Ánodo	Memb.	Cátodo
ES_AN	Electrospray+ GDL ELAT	NR212	Comercial
ES_CAT	Comercial	NR212	Electrospray+ GDL ELAT
STD	Comercial	NR212	Comercial

Para el estudio de funcionamiento de las pilas se ha utilizado una estación Arbin BT-G-501 con software MITs Pro. Las curvas de polarización se han realizado manteniendo la monocelda a un potencial constante de 0,5 V, y polarizando eventualmente durante 30s a los distintos potenciales de la curva. Con ello se consigue una curva de polarización en condiciones estacionarias de temperatura, que oscila entre los 40 y los 45 grados, y de humidificación.

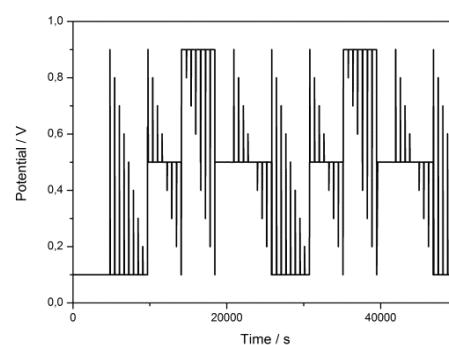


Fig. 4. Protocolo de ensayo potencióstático en continuo para las monoceldas.

Para la operación en continuo, se ha diseñado un protocolo específico que se presenta en la Fig. 4, que consiste en demandas de potencial continuas dentro de las cuales se efectúan pequeñas demandas para obtener curvas de polarización para una caracterización periódica de la pila.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto de las capas de catalizador electropulverizadas en monoceldas con una configuración estándar ha sido estudiado previamente, mostrando un importante incremento de la potencia así como una variación en la distribución de agua entre el cátodo y el ánodo. Para una monocelda estándar con un catalizador electropulverizado en el cátodo se han observado incrementos de potencia de hasta el 25% y un aumento de la difusión de agua hacia el ánodo. Cuando el electrodo electropulverizado se coloca en el ánodo, el aumento de la potencia es aún mayor. En ensayos previos realizados en una monocelda convencional con flujo de H₂ seco, la membrana es más propensa a roturas debido a un excesivo secado del ánodo [5]. Sin embargo, en el caso de la configuración de ánodo cerrado se obtiene buena estabilidad.

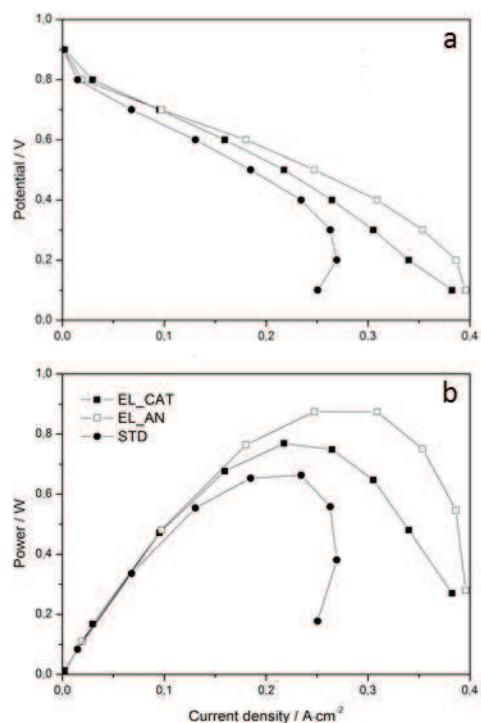


Fig. 5. Curvas de polarización (a) y curvas de potencia (b) de las diferentes configuraciones estudiadas.

Dado que la membrana permeable del ánodo tiene una velocidad limitada de transferencia de agua al ambiente, en momentos de alta demanda de corriente o con cambios bruscos de temperatura (paso de alta a baja demanda) se habían detectado problemas de encarcamiento en el ánodo. Por lo tanto, en vista de los resultados positivos obtenidos previamente, se espera que los electrodos electropulverizados tengan un efecto positivo sobre la monocelda a estudio.

3.1. Curvas de polarización. Subapartados: si es necesario se pueden incluir. Los subapartados tienen una tabulación a 0,75 cm y deben ser numerados.

En la Fig. 5a. se presentan las curvas de polarización obtenidas para ambas membranas catalizadas. Se observa un aumento de la densidad de corriente límite, desde 0,25 A·cm⁻² hasta 0,4 A·cm⁻², con las capas electropulverizadas, lo que refleja una importante reducción de los problemas de transferencia de agua en comparación con electrodos comerciales (STD). En la Fig. 5b. se presentan las curvas de potencia correspondientes. En el caso de la membrana electropulverizada en el ánodo el incremento en el máximo de potencia de la celda es de un 35% y un aumento del valor de la densidad de corriente en el punto de máxima potencia desde 0,2 hasta 0,28 A·cm⁻².

3.2. Funcionamiento en continuo.

El ánodo cerrado permeable debe permitir disminuir la frecuencia de purga gracias a la eliminación pasiva del agua producida. Por ello se ha medido el tiempo de funcionamiento sin purga anódica para los distintos tipos de MEAs, utilizando el protocolo de la Fig. 3. En este protocolo se alternan demandas altas de potencial, con gran producción de agua y alta temperatura, con demandas bajas con poca producción de agua que reducen la temperatura y facilitan la condensación de agua. La finalidad del protocolo es simular una aplicación funcionando en continuo con diferentes demandas y paradas intermedias.

En las Figs. 6a y 6b se presenta la energía y la capacidad acumulada de las monoceldas en un ensayo en continuo, hasta fallo por encarcamiento del ánodo. Cabe destacar el aumento del tiempo de operación de la monocelda con la membrana catalizada en el ánodo, desde 4h hasta más de 14h, así como un aumento de 4 W·h en la energía disponible y un aumento de 10 A·h de capacidad en continuo.

Según los resultados obtenidos, las capas de catalizador preparadas por electropulverización mejoran la gestión del agua producida y su eliminación pasiva, en comparación con capas estándar. El efecto beneficioso es más acusado en el ánodo, lo que debe atribuirse al desplazamiento que produce del agua generada hacia la capa difusora del cátodo y su eliminación por evaporación desde la placa catódica, lo que retarda el encarcamiento del ánodo.

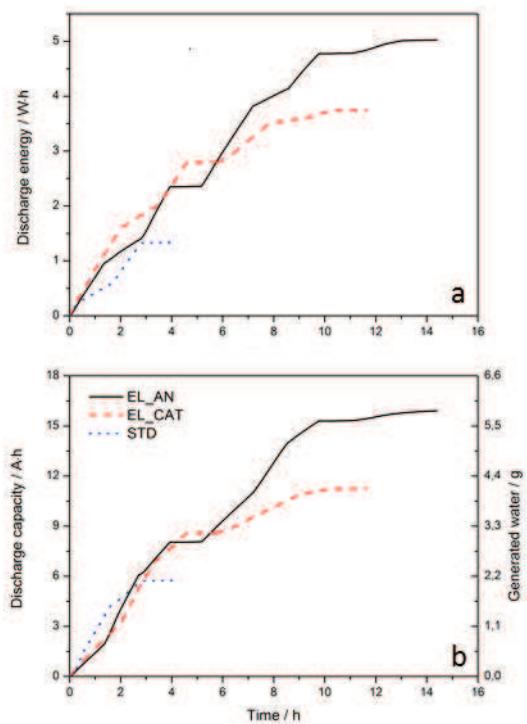


Fig. 6. Energía producida (a) y capacidad (b) en operación continua de las diferentes configuraciones estudiadas.

4. CONCLUSIONES

El uso de membranas catalizadas mediante electropulverización mejora notablemente el funcionamiento de las pilas portátiles con cátodo ‘air breathing’ y ánodo cerrado permeable. Esta mejora es especialmente importante cuando la capa catalítica electropulverizada se sitúa en el ánodo, con

un incremento de potencia del 35% y de funcionamiento en continuo de más de 10 horas. Los efectos beneficiosos se atribuyen a la capacidad del ánodo superhidrofóbico de empujar el agua hacia la parte del cátodo, reduciendo así el agua acumulada en la cámara estanca.

Agradecimientos

Este trabajo pertenece al Proyecto E-LIG-E (ENE 2015-70417-P) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia).

Bibliografía

- [1] P. Ferreira-Aparicio, A.M. Chaparro. “Pila de Combustible”, Pat. ES2466590-A1.
- [2] A.M. Chaparro, P. Ferreira-Aparicio, M.A. Folgado, E. Brightman, G. Hinds. J. Power Sources, 325 (2016) 609–619.
- [3] P. Ferreira-Aparicio, A.M. Chaparro. ECS Transactions, 64 (2014) 945-950.
- [4] A. M. Chaparro, M. A. Folgado, P. Ferreira-Aparicio, A. J. Martín, I. Alonso-Álvarez, L. Daza. J. Electrochim. Soc., 157 (2010) B993-B999.
- [5] M.A. Folgado, J.J. Conde, P. Ferreira-Aparicio, A.M. Chaparro. 6th European PEFC & Electrolyser Forum, Lucerne (Switzerland), 2017, A1103.

Organiza:



APPICE
Asociación Española
de Pilas de Combustible
www.appice.es

C/ Utrecht 3
28232 Las Rozas de Madrid (Madrid)
Tel.: +34 91.029.10.78
www.appice.es
E-mail: gestion@appice.es

Con la colaboración de:



Patrocinadores:



Ayuntamiento
de **Huesca**
Turismo



alosa



Colaboradores:



**LIBRO DE COMUNICACIONES
CONGRESO IBEROAMERICANO DE
HIDROGENO Y PILAS DE COMBUSTIBLE
IBERCONAPPICE 2017
Parque Tecnológico Walqa, Huesca
17 al 20 de octubre de 2017**

ISBN: 978-84-697-6342-1

