

### DESEMPEÑO DE PdNi Y PdNiSe COMO CÁTODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

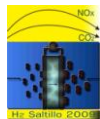
A. Santana, G. Ramos-Sánchez, G. Vázquez, O. Solorza-Feria.

Depto. Química, centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del IPN,  
A.Postal 14-174, 07360 México D.F., México.

[gramos@cinvestav.mx](mailto:gramos@cinvestav.mx)

#### RESUMEN

La búsqueda de nuevos materiales capaces de catalizar la Reacción de Oxígeno (RRO) en celdas de combustible de baja temperatura, sigue siendo uno de los temas clave para el desarrollo de una Economía del Hidrógeno. Estudios electroquímicos y de caracterización física han demostrado que los catalizadores PdNi y PdNiSe, tienen las propiedades adecuadas para poder ser utilizados como cátodos en celdas de combustible; sin embargo el desempeño de los materiales en celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM), no solo depende de las propiedades del catalizador, sino también de la preparación adecuada del Ensamble Membrana Electrocatalizador (EME). En este trabajo se presentan los resultados de la búsqueda de las condiciones óptimas de preparación de EME's con cátodos de PdNi y PdNiSe, las variables de manejo para la preparación de ensambles son muchas, sin embargo, nuestra búsqueda se centra en dos variables: Relación catalizador/ Carbón Vúlcán<sup>®</sup> (CV) y la cantidad de catalizador. Se prepararon ensambles de 5 cm<sup>2</sup> de área activa con cátodos de PdNi y PdNiSe y ánodo de tela Carbón con Pt Etek<sup>®</sup>, estos ensambles se probaron en un modulo de pruebas Electrochem a diferentes condiciones de Presión y temperatura de gases. El método de optimización se llevo a cabo de acuerdo a un método simplex con las variables antes mencionadas y como variable de respuesta la densidad de potencia por unidad de masa y área de catalizador.



### 1.-Introducción

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico, que convierte energía química en electricidad. Al convertir el combustible en potencia es dos o tres veces más eficiente que una máquina de combustión interna. Produce electricidad, agua y calor, utilizando como combustibles hidrógeno y el oxígeno en el aire. Al no tener otro tipo de emisiones hace de la celda de combustible un buen sustituto de tecnologías existentes y es favorable para disminuir el deterioro del medio ambiente.<sup>1</sup>

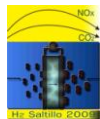
Las celdas de combustible son clasificadas básicamente por el tipo de electrolito que utiliza y el rango de temperatura en el que opera. Las celdas de baja temperatura generalmente requieren de un catalizador e intercambiadores para eliminar el calor. Las celdas que utilizan como electrolito un polímero operan entre 20 y 100°C. De tal forma que el utilizar una celda de combustible tipo PEM tiene como ventajas trabajar a bajas temperaturas, alta densidad de potencia y alta eficiencia.<sup>2</sup>

En una celda base de membranas de polímeros electrolíticos se llevan a cabo dos semi-reacciones (oxidación y reducción). La operación de celdas a base de membranas de polímeros electrolíticos se limita principalmente por el paso lento de la media reacción de reducción de  $O_2$  (reacción catódica) que es más lento que la media-reacción de oxidación de  $H_2$ . De esta forma los catalizadores se utilizan en ánodo y cátodo para aumentar la velocidad de cada media reacción. Pt parece ser el único catalizador capaz de generar altas velocidades de reacción a temperaturas relativamente bajas (80°C), la escasa abundancia de platino y los altos costos hacen de esta opción un camino poco viable generando la necesidad de estudiar nuevos materiales.<sup>3</sup>

Estudios realizados de PdNi y PdNiSe, han demostrado que estos materiales resultan ser una opción favorable para su utilización como catalizadores en celdas de combustible<sup>4,5</sup>

Para un adecuado funcionamiento de las celdas de combustible se ha demostrado que un buen electrodo debe tener los siguientes requerimientos:<sup>6</sup>

- Tener una delgada capa de electrolito sobre el electrodo que permita el acceso de los reactivos evitando el ahogamiento o secado.
- Alta área superficial para la reacción.
- Un electrolito invariable
- Un análisis de celda de combustible mediante curvas I/V.



La forma más recomendada de depositar el catalizador sobre la membrana para obtener un buen electrodo es mediante la preparación de una tinta catalítica con la cual se realiza un pintado por aspersión sobre la membrana. La preparación de esta tinta es un paso determinante para obtener resultados satisfactorios y cumplir con los requerimientos antes mencionados. Primeramente se utilizan como agentes dispersantes monómero de nafi<sup>®</sup> líquido y alcohol, el primero en su forma comercial al 5% permite tener una fina capa de electrolito sobre el catalizador que hace su función de electrodo, otro aspecto importante en la preparación de la tinta catalítica es el agregar carbón vulcan XC-72 para favorecer una buena conductividad eléctrica, térmica, aumentar la superficie de reacción y la difusión de gases al electrodo.

De tal forma que las cantidades utilizadas de carbón vulcan XC-72, catalizador, y nafi<sup>®</sup> empleados durante la preparación de la tinta son factores determinantes en el desempeño de la celda de combustible; de aquí el interés en encontrar las relaciones óptimas empleadas.

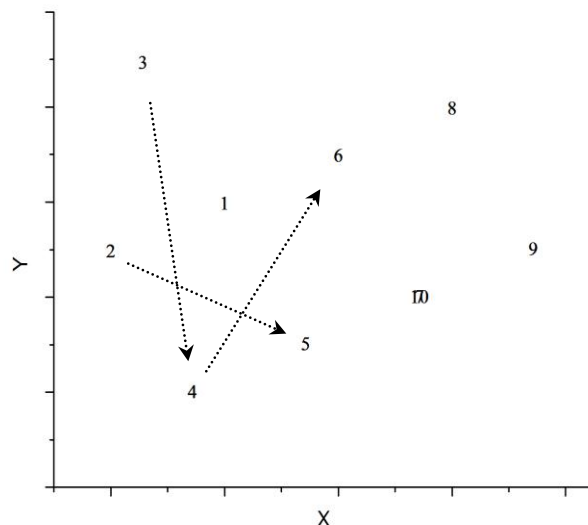
El método simplex o de Nelder y Meat es un método empleado para optimizar una función objetivo de programación lineal la cual representa una situación que es afectado por dos ó más variables; este método es utilizado en su forma gráfica o algebraica. Una de sus principales ventajas es su sencillez y que requiere de pocos experimentos para moverse en dirección del óptimo.

En sistemas químicos y de ingeniería es usado ampliamente, en algunos casos generalmente no es necesario conocer una expresión lineal del sistema en función de las variables que lo afectan, pues solo interesa evaluar la respuesta del sistema ante ciertas condiciones impuestas.

Para iniciar el método se eligen tres puntos en un plano cartesiano, cada una de las coordenadas representa un factor que afecta la variable a monitorear. Los tres puntos deben formar un simplex (un triángulo equilátero) en el plano, se evalúa la respuesta del sistema a cada una de las condiciones representadas por el simplex en el plano.

La condición impuesta que proporcione la respuesta no deseada es descartada y se genera una nueva condición (punto en el plano) en el lado opuesto respecto al conjunto de los demás puntos.

De esta forma el simplex conduce a las condiciones óptimas que proporcionan la mejor respuesta esperada en el sistema.<sup>7</sup> La figura 1 representa un proceso de optimización mediante el método simplex.



*Figura 1. Proceso de optimización mediante el método simplex.*

En este caso los puntos 1, 2 y 3 representan un simplex en el plano y al ser evaluados el punto con una respuesta no deseada es el 3, como consecuencia se obtiene el nuevo punto 4, el cual es opuesto a 3, en este momento se está formando un nuevo simplex por los puntos 1, 2 y 4, este procedimiento se continua hasta llegar al óptimo que es representado por el punto 10 y cuya respuesta en el sistema es mejor que el de los puntos que lo rodean ( 5, 6 ,8 y 9).

### 2.-Condiciones experimentales.

El Ensamble Membrana Electrodo (MEA por sus siglas en inglés) se preparó de la siguiente manera.

La membrana de intercambio protónico utilizada fue Nafion<sup>®</sup> 115.

Cátodo:

Todas las tintas se depositaron sobre la membrana mediante un pintado por aspersión cubriendo un área de 5cm<sup>2</sup>.

En la preparación de tintas catalíticas se emplearon los siguientes agentes dispersantes: 12-14μL de Nafion líquido y 240μL de Alcohol 2-Propanol.

Las variables X y Y a manipular durante la preparación de tintas en el método de optimización simplex son:

$$X = \frac{\text{mg Catalizador}}{\text{cm}^2} \dots\dots\dots (1)$$

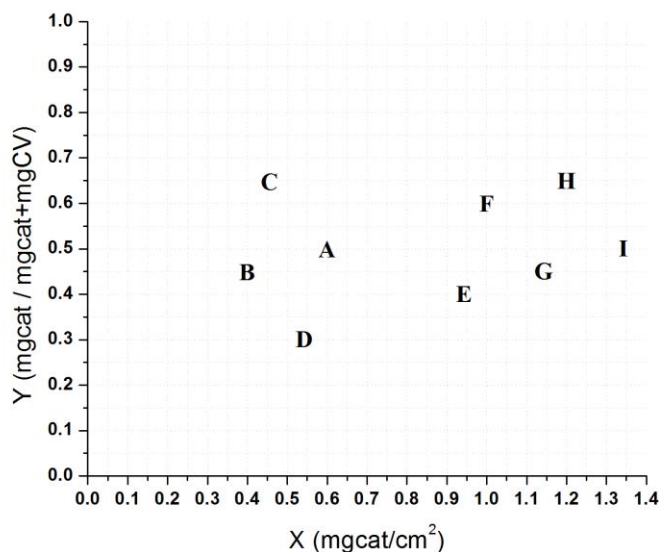
$$Y = \frac{\text{mg de Catalizador}}{\text{mg de Catalizador} + \text{mg de Carbón Vulcan}} \dots\dots\dots (2)$$

Las tintas catalíticas preparadas durante el proceso de optimización tienen las siguientes características.

**Tabla 1.** Condiciones a las cuales se prepararon tintas catalíticas de acuerdo a coordenadas X y Y predichas por el método Simplex para el catalizador PdNi.

Tinta	X	Y	mg Cat	mgCV	m total/ mg	Nafión[μL]	OH [μL]
A	0.6000	0.5000	3.0000	3.0000	6.0000	14	240
B	0.4000	0.4500	2.0000	2.4444	4.4444	12	240
C	0.4567	0.6482	2.2835	1.2393	3.5228	12	240
D	0.5433	0.3018	2.7165	6.2847	9.0012	14	240
E	0.9433	0.4018	4.7165	7.0221	11.7386	14	240
F	1.0000	0.6000	5.0000	3.3333	8.3333	14	240
G	1.1433	0.4518	5.7165	6.9364	12.6529	14	240
H	1.2000	0.6500	6.0000	3.2308	9.2308	14	240
I	1.3433	0.5018	6.7165	6.6685	13.3850	14	240

La representación gráfica de las coordenadas X y Y para cada una de las tintas se muestra en la siguiente figura.



**Figura 2.** Simplex para la optimización de carga de PdNi.

Cabe aclarar que los puntos utilizados para comenzar el proceso son A, B y C; debido a la respuesta poco satisfactoria se probaron los puntos E, F y G para encontrar de una forma más rápida el óptimo.

Para lograr un mejor contacto y difusión de gas oxígeno en el cátodo se empleó carbón soportado en tela de carbón: A-6 Solid polymer electrolyte electrode (ELAT) la cual tiene un grosor de 0.35mm y 116g/m<sup>2</sup>. Para cubrir los 5cm<sup>2</sup> de membrana en los cuales fue depositada la tinta catalítica (Cátodo).

Ánodo: Se empleó tela de Carbón con Pt Etek<sup>®</sup> cubriendo un área de 5cm<sup>2</sup> sobre la membrana.

Se realizó un planchado con una prensa SPECAC a una temperatura de 120°C y media tonelada de presión durante un 1 minuto para cada uno de los ensambles (MEA's), de esta forma se aseguró una buena adherencia y contacto de las telas sobre la membrana.

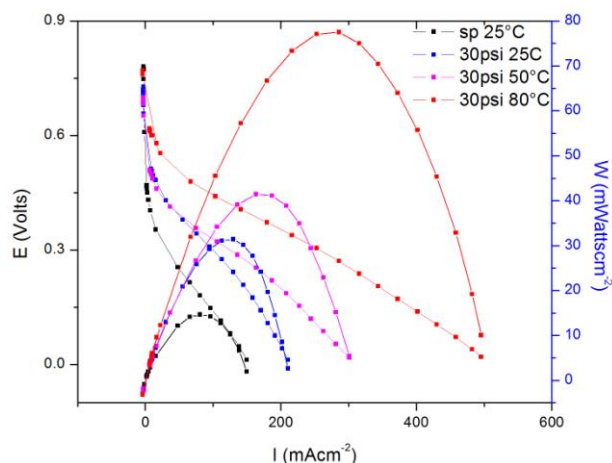
Los ensambles así preparados se montaron en una celda para ser caracterizados en un modulo de pruebas Electrochem, el cual permite obtener datos de potencial (V), así como sus respectiva corriente (I) al variar el potencial. A partir de estos datos es posible la elaboración de gráficos I/V y I/W para su análisis. En todas los experimentos se utilizó un flujo de 400cm<sup>3</sup>/min. de gas oxígeno e hidrógeno en el cátodo y ánodo respectivamente, las condiciones de presión y temperatura a la cual se realizaron las pruebas se muestran en la tabla II.

**Tabla II.** *Presión y Temperatura a la cual se llevaron a cabo las pruebas de MEA's*

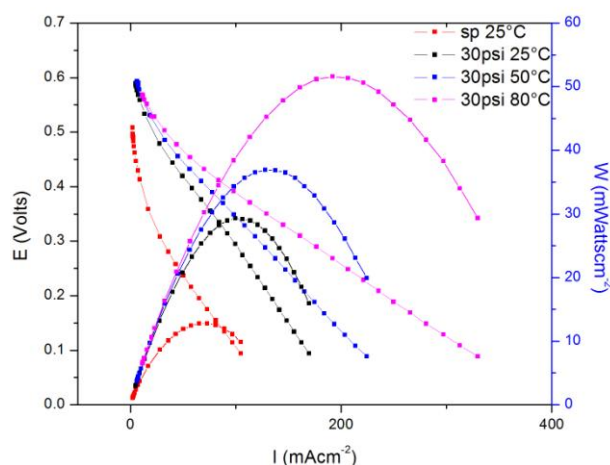
Presión	Temperatura
---	25°C
30 psi	25°C
30psi	50°C
30psi	80°C

### 3.- Resultados y Discusión.

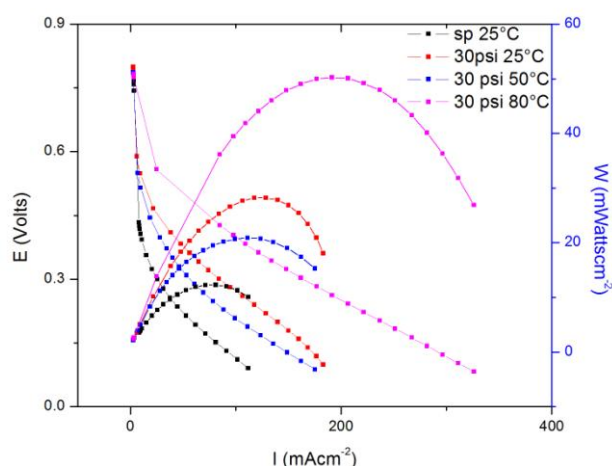
El desempeño del primer simplex formado por los puntos A, B y C se muestra a continuación:



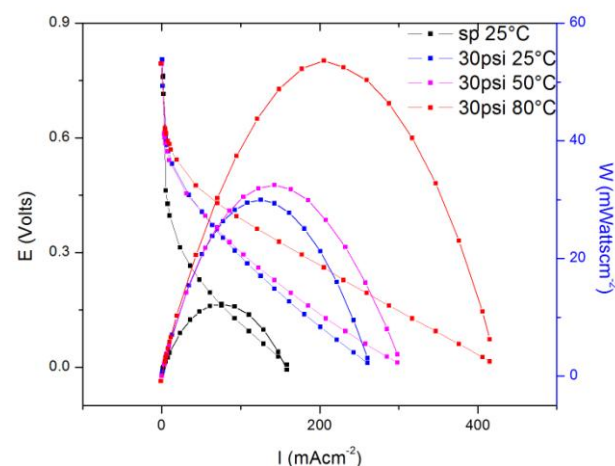
**Figura 3.** Desempeño de ensamble A.



**Figura 4.** Desempeño de ensamble B.



**Figura 5.** Desempeño de ensamble C.



**Figura 6.** Desempeño de ensamble D.

Los mejores resultados se obtienen a las condiciones de operación de 80°C y 30psi en todos los casos, sin embargo, de la figura 3, 4 y 5 es posible observar que la mayor potencia por unidad de área obtenida (W) corresponde al ensamble A ( $77.53 \text{ mWcm}^{-2}$ ) y el que tiene el menor desempeño es el ensamble C ( $19.88 \text{ mWcm}^{-2}$ ), de tal forma que el punto que no se considera es C y se propone el punto D el cual se compara contra A y B. De la figura 6 se observa que la máxima potencia obtenida para D es  $53.62 \text{ mWcm}^{-2}$ , al

comparar contra A y B tendríamos que descartar B y obtener un nuevo punto que se encuentra más a la derecha sobre la coordenada X del simplex, como los resultados obtenidos hasta el momento no son muy satisfactorios nos desplazamos aun más sobre la coordenada X y se prueban tres nuevos puntos en el simplex E, F y G; esto con la finalidad de encontrar o aproximarse de una forma más rápida al óptimo.

De igual forma al evaluar los puntos E, F y G se obtuvo el punto H y posteriormente el punto I.

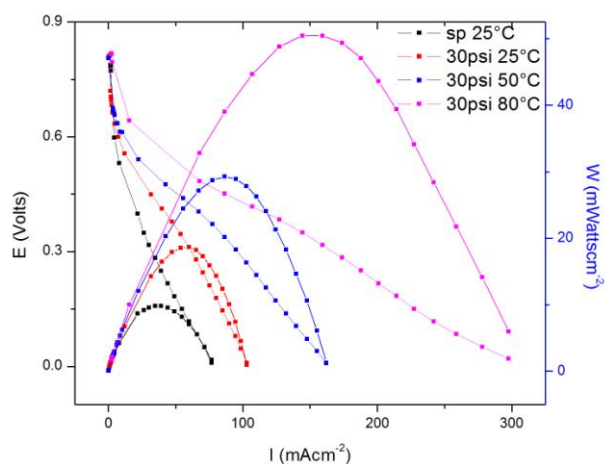


Figura 7. Desempeño de ensamble E.

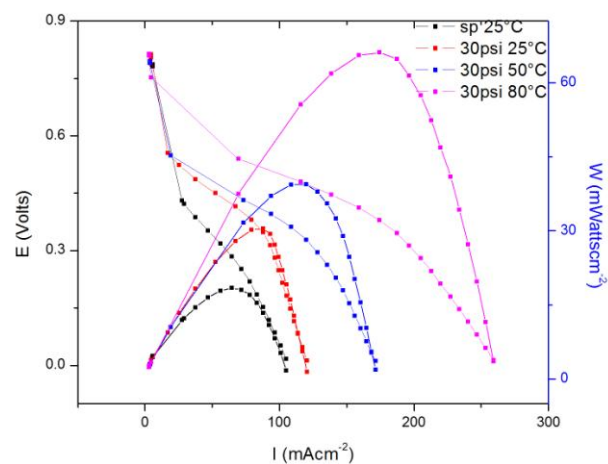


Figura 8. Desempeño de ensamble F.

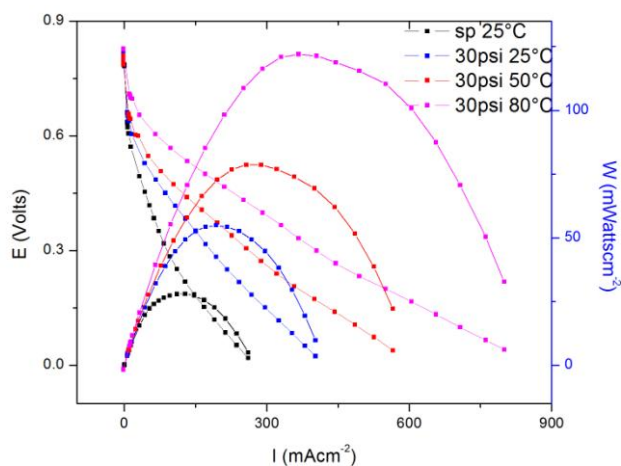


Figura 9. Desempeño de ensamble G.

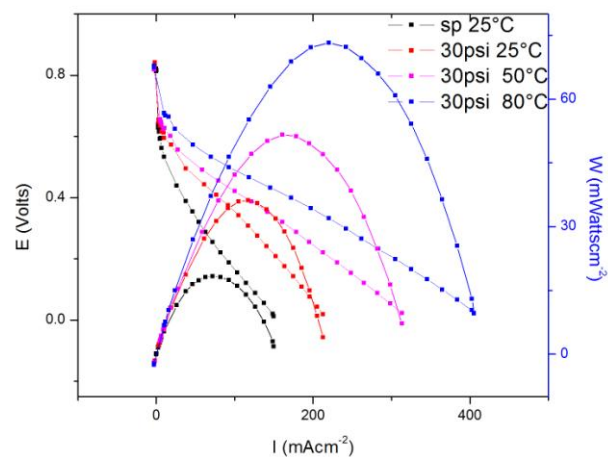


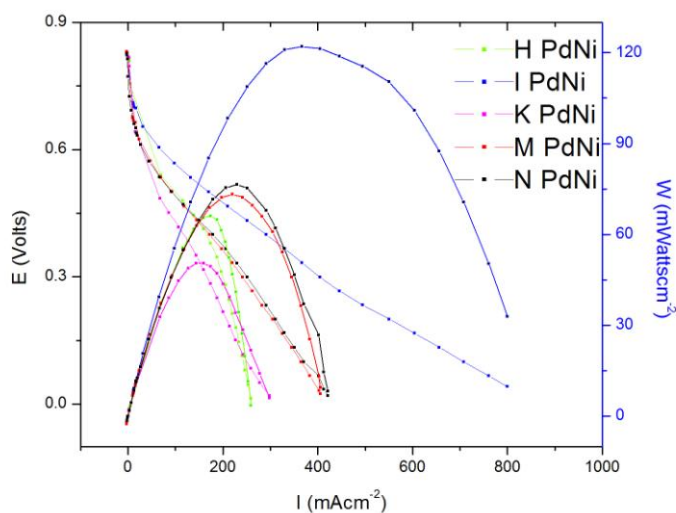
Figura 10. Desempeño de ensamble H.



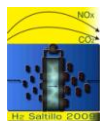
Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3 y figura 12.

Ensamble	m total	% Cat.	$W_{max}[mW/cm^2]$
A	6.00	50.0	77.5
B	4.44	45.0	51.3
C	3.52	64.8	19.8
D	9.00	30.1	53.6
E	11.73	40.1	50.4
F	8.33	60.0	66.1
G	12.69	45.1	122.0
H	9.23	65.0	73.2
I	13.38	50.1	76.4

**Tabla 3.** Desempeño de ensambles a 80°C y 30psi



**Figura 11.** Desempeño de ensambles a 30psi y 80°C.



El desempeño de un ensamble mejora al aumentar la temperatura y presión, esto debido a que aumenta la velocidad de reacción, de tal forma que para todos los casos su mejor desempeño es a 80°C y 30psi.

Por otra parte en los MEA's se logra obtener una máxima densidad de corriente a bajos potenciales; si se trabaja la celda en tal rango la potencia es nula y no habría beneficio alguno. Las potencias máximas en todos los casos se encuentran en un intervalo de 0.25 a 0.35 volts en la celda. El mejor ensamble corresponde al G, mostrado en la figura 11 y tabla 3, proporciona la mayor potencia por unidad de área (122mWattscm<sup>-2</sup>); en este ensamble se utilizaron 12.6mg al 45.17% de catalizador PdNi. Los puntos adyacentes al G muestran desempeños inferiores.

#### 4.- Conclusiones

Se encontró que 12.6mg al 45.17% de catalizador PdNi es la carga optima para preparar tinta catalítica catódica para mejorar el desempeño de una celda de combustible tipo PEM y por lo tanto la reacción de reducción de oxígeno. A estas condiciones se alcanza un máximo en el potencial de 0.828; la máxima potencia obtenida es de 122mWattscm<sup>-2</sup> a un potencial de 0.333V.

#### 5.-Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de Cinvestav para la realización de este trabajo. El Apoyo por parte de ICyTDF y SMH por la asistencia al congreso. Este trabajo se llevo a cabo por medio del proyecto ICyTDF-OSF.

#### 6.- Referencias

- <sup>1</sup> A. Guzmán Guzmán (2008),. Tesis de Licenciatura. Instituto Tecnológico de Oaxaca. p. 7
- <sup>2</sup> M. M. Mench , Fuel Cell Engines,, Ed. John wiley & Sons, USA 2008, pp 9-11.
- <sup>3</sup> S. Thomas, M. Zalbowitz. Departamento de Energía de los Estados Unidos Americanos. (2000) p. 2-30
- <sup>4</sup> G. Ramos-Sánchez, O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy, in rev. (2008)
- <sup>5</sup> G. Ramos-Sánchez, H. Yee, O. Solorza-Feria. Int. J. Hydrogen Energy. 33 ( 2008 ) 3596.
- <sup>6</sup> Wolf Veltish, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm (2003), Volume 3: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, England , John wiley & Sons, Primera edición, Capítulo: 43
- <sup>7</sup> Juan R. gonzáles Velasco, José A. Gonzalez Marcos, Ma. Pilar Gonzales, José I. Gutierrez Ortiz, Cinética Química Aplicada, Editorial Síntesis, España (1999), pp. 193.