

Comportamiento electroquímico y en pila de combustible de cátodos fabricados mediante evaporación electrónica de Pt frente a electrodos comerciales

M.A. Raso , I. Carrillo , E. Navarro , M. Navacerrada , M.A. García , E. Mora , T.J. Leo

RESUMEN: Con el objetivo de disminuir el coste de los electrodos utilizados en las pilas de combustible de membrana polimérica se ha llevado a cabo un estudio de la influencia sobre la respuesta electroquímica y en ensayos en monocelda de pila de combustible de alcohol directo, de la deposición por evaporación electrónica de platino sobre tela de carbón. Se han estudiado en las mismas condiciones dos electrodos comerciales con distinta carga de catalizador y dos electrodos preparados por evaporación electrónica de platino. Se encuentra que la evaporación electrónica de platino sobre tela de carbón ahorra carga de catalizador, aumenta la superficie electroactiva y permite alcanzar rendimientos comparables a los de los electrodos comerciales, mejorando mucho la potencia obtenida por unidad de masa de material catalítico.

ABSTRACT: In order to diminish the cost of the electrodes used in polymer membrane fuel cells a study of the influence on the electrochemical response and essays in a single direct methanol fuel cell of the deposition by electronic evaporation of Platinum on carbon cloth has been carried out. Two commercial electrodes with different catalyst loading and two electrodes prepared by electronic evaporation of Platinum have been studied in the same conditions. It can be concluded that electronic evaporation of Platinum on carbon cloth saves catalyst load, increases the electroactive surface area and reaches fuel cell performances comparable with those obtained using commercial electrodes, improving clearly the power obtained per unit mass of catalytic material.

1. INTRODUCCIÓN

El metanol es una buena alternativa como combustible para pilas de combustible de baja temperatura [1]. Esto se debe a sus numerosas ventajas frente a otros alcoholes ya que, además de ser barato y tener una alta densidad de energía es fácil de almacenar, transportar y distribuir [1,2]. Esto ha hecho que aumenten sus aplicaciones en equipos electrónicos portátiles equipados con pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y en transporte mediante el uso de pilas de combustible, aunque en este caso se requiere un reformado previo del metanol. Sin embargo la durabilidad, eficiencia y coste de las pilas de combustible en general y de las DMFC en particular deben ser mejoradas. Uno de los principales inconvenientes de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) es el alto

coste de los catalizadores metálicos, debido sobre todo a la baja potencia específica, en $W/g_{\text{catalizador}}$, que producen. Estas pilas de combustible son un tipo especial de las pilas de combustible de membrana polimérica PEMFC.

El catalizador por excelencia en las pilas de combustible PEMFC es el platino, que cataliza notablemente tanto las reacciones de oxidación del combustible como la de reducción del oxígeno a baja temperatura. Pero su alto coste hace que sea una barrera para el desarrollo de las pilas de combustible de metanol directo (DMFC) [3].

El objetivo general en el que se enmarca este trabajo es conseguir disminuir la cantidad de catalizador necesaria en la pila de combustible sin perder prestaciones. Para ello se ha empleado la técnica de evaporación electrónica para depositar platino sobre soporte carbonoso y fabricar

electrodos [5]. En este trabajo se ha estudiado la variación de la superficie electroquímica que experimenta un electrodo fabricado con tela de carbón no tejida, teflonada y con capa microporosa, al evaporar electrónicamente distintas cargas de platino sobre ella, comparando su respuesta con una tela comercial sin catalizador. También se ha comparado el comportamiento de los electrodos preparados por evaporación electrónica de platino con dos electrodos comerciales que contienen distinta cantidad de platino. Por último, se ha analizado el comportamiento de dichos electrodos en monocelda de pila de combustible DMFC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha utilizado una tela de carbón no tejida con capa microporosa Freudenberg H2315 I3C1, teflonada y con capa microporosa, como soporte para la evaporación electrónica de Pt. Así mismo se han utilizado electrodos comerciales Quintech, uno preparado sobre tela Freudenberg H2315 IX91CX320, también teflonada y con capa microporosa, con $1 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ al que denominaremos TCPT1 y otro sobre tela Freudenberg H2315 I3C1 con $3 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ al que llamaremos TCPT3.

Posteriormente sobre la tela de carbón no tejida Freudenberg H2315 I3C1 se ha realizado la evaporación electrónica de una capa de Pt. Para ello se ha utilizado una varilla de Pt de 99,95% de pureza, usando un evaporador electrónico Mantis QUAD-EV-C. La capa se depositó con una presión de 10^{-6} torr, y un ritmo de evaporación de $1 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ de metal sobre el sustrato. Las capas de Pt obtenidas han sido de 23 y 100 nm de espesor, de manera que denominaremos ambas muestras como TPt23 y TPt100, respectivamente. Las cargas depositadas han sido $0,050 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$ y $0,214 \text{ mgPt}/\text{cm}^2$.

Las telas estudiadas se han caracterizado por voltametría cíclica utilizando una celda de tres electrodos en una interfase electroquímica (potenciostato-galvanostato) Schlumberger SI 1286 conectado a un analizador de frecuencia Solartron 1255B. El electrodo de trabajo en cada caso es una pieza circular de $1,2868 \text{ cm}^2$ de cada tela de carbón. Como electrodo de referencia se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl (1M) y como contraelectrodo una placa de Pt. Todas las medidas se han realizado en atmósfera inerte de nitrógeno (N_2 Alphagaz N2-1 B50 con una pureza 99,999%) a temperatura ambiente.

Todas las telas de carbón sin y con Pt utilizadas se han sometido a un proceso de activación en medio H_2SO_4 1M para eliminar las especies absorbidas. Para ello se sometió a la tela a un ciclado continuado de 200 ciclos, entre $-0,2 \text{ V}$ y $1,2$

V vs Ag/AgCl (1M) a una velocidad de barrido de $0,5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

A continuación, se procedió a la caracterización de las telas sin y con Pt en dos medios electrolíticos: H_2SO_4 0,5 M y H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1M, entre $-0,2$ y $1,2 \text{ V}$ a $0,010 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Posteriormente se han ensayado cuatro monoceldas DMFC utilizando para ello cuatro ensamblajes membrana-electrodo (MEA) formados por un ánodo comercial de la marca Quintech, modelo BC-M100-30F, que contiene 3 mg de PtRu (1:1) por cm^2 sobre tela de carbón teflonada H2315 T10A, y cuatro cátodos que se corresponden con las telas TCPT1, TCPT3, TPt23 y TPt100 anteriormente descritas. Se ha registrado la curva de polarización de dichas DMFC usando el procedimiento descrito en [4]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se muestran los voltamogramas de las telas de carbón sin y con Pt en H_2SO_4 1M.

La tela comercial presenta el típico voltamograma del Pt observándose los picos de oxidación y reducción del hidrógeno.

El depositar una fina capa de Pt en la tela de carbón aumenta la electroactividad de la tela, si bien su electroactividad es menor que la encontrada en la tela comercial con 1 o 3 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pt (TCPT1 y TCPT3). Efectivamente al aumentar el contenido de Pt en la tela aumenta la electroactividad, observándose más claramente el voltamograma del Pt en la tela TPt100.

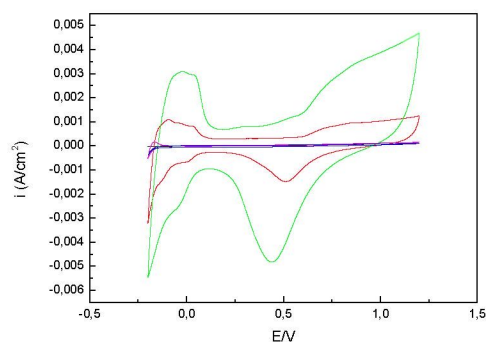


Fig. 1 Voltamogramas de la tela de carbón sin Pt, T, (—), TCPT1 (—), TCPT3 (—), TPt23 (—), TPt100 (—) en H_2SO_4 0,5M, $v = 10 \text{ mV/s}$.

La Fig. 2 muestra el típico voltamograma del Pt en medio H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1M. La electrooxidación del metanol se caracteriza por dos ondas anchas y la onda correspondiente de reducción. La electroactividad aumenta a medida que aumenta el contenido de Pt evaporado si bien no se alcanzan la electroactividad de las telas comerciales. La Fig. 3 es una ampliación de los ciclovoltamogramas de las telas que contienen Pt

evaporado electrónicamente, para apreciar los detalles de los mismos. Se observa en ambas figuras que la respuesta electroquímica de las telas depende de la carga de catalizador que contienen.

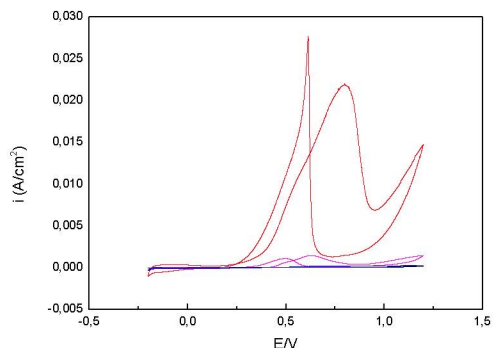


Fig. 2 Voltamogramas de la tela de carbón sin Pt, T (—), TCPt1 (—), TPt23 (—), TPt100 (—) en H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1M, $v = 10$ mV/s.

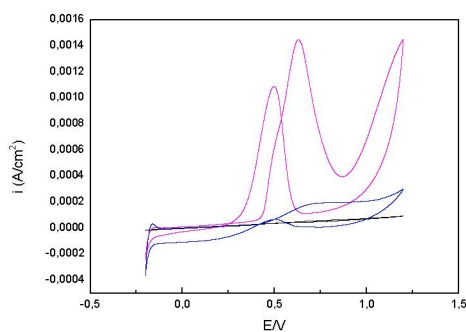


Fig. 3 Voltamogramas de la tela de carbón sin Pt, T (—), TPt23 (—), TPt100 (—) en H_2SO_4 0,5 M + MeOH 1M, $v = 10$ mV/s.

En la Tabla 1 se presentan las cargas de oxidación, de reducción y de la superficie electroactiva de las cuatro telas, y se calcula el área de la superficie electroactiva como en [5]. Se puede observar que la evaporación electrónica de Pt provoca un aumento de la carga de oxidación y reducción de la tela de carbón, un aumento que crece con el contenido de Pt, aunque los valores obtenidos son menores que los de las telas comerciales TCPt1 y TCPt3.

Sin embargo, la superficie electroactiva de la tela preparada depositando 23 nm de Pt por evaporación electrónica es muy superior a la de las telas comerciales.

La presencia de metanol disminuye la carga electroquímica notablemente en las telas analizadas, aumentando la irreversibilidad del proceso.

En la Fig. 4 se presentan las curvas de potencia de las cuatro DMFC descritas. Como puede verse, la respuesta de la monocelda DMFC montada con el

cátodo TPt100, fabricado por evaporación electrónica de $0,214$ mg Pt/cm² es mejor que la de la comercial TCPt1 que contiene cinco veces más platino.

Tabla 1. Carga total de oxidación, de reducción, el cociente entre ambas (Q_{red}/Q_{ox}), carga de la superficie electroactiva (Q_{EAS}) y área de la superficie electroactiva (S_{EAS}) de telas de carbón sin y con Pt, H_2SO_4 0,1 M y H_2SO_4 0,1 M + MeOH 1 M para el CV 10.

	m_{Pt} mg/cm ²	Q_{ox} C/cm ²	Q_{red} C/cm ²	Q_{EAS} C/cm ²	S_{EAS}	Q_{red}/Q_{ox}
H_2SO_4 0,5M						
T	-	0,010	0,001			0,08
TCPt1	1	0,098	0,083	0,034	162	0,85
TCPt3	3	0,331	0,262	0,084	133	0,79
TPt23	0,050	0,006	0,0059	0,005	476	0,740
TPt100	0,214	0,011	0,0031	0,003	67	0,659
H_2SO_4 0,5M + MeOH 1M						
T	-	0,010	0,0005	0,0003		0,050
TCPt1	1	1,56	0,0120	0,0112	53	0,008
TPt23	0,050	0,019	0,0060	0,0043	410	0,322
TPt100	0,214	0,101	0,0019	0,0018	40	0,019

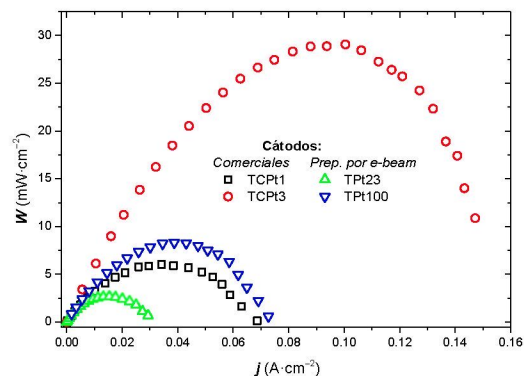


Fig. 4. Curvas de potencia de las DMFC con MEAs ensambladas con los cátodos TCPt1 (□), TCPt3 (○), TPt23 (△), TPt100 (▽).

En la Fig. 5 se muestran las curvas de potencia específica, es decir, potencia por unidad de masa de Pt. Se observa claramente la mejor respuesta, por gramo de Pt, de los cátodos fabricados depositando el catalizador por evaporación electrónica frente a electrodos comerciales con capa microporosa, con valores en consonancia con un estudio anterior usando un cátodo comercial sin capa microporosa [6].

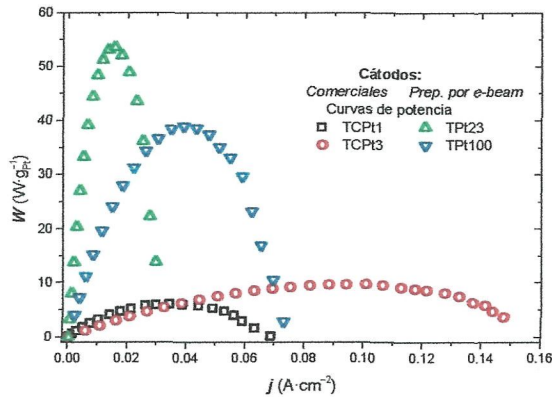


Fig. 5. Curvas de potencia específica de las DMFC con MEAs ensambladas con los cátodos TCPt1 (\square), TCPt3 (\circ), TPt23 (\triangle), TPt100 (∇).

4. CONCLUSIONES

La evaporación electrónica de platino mejora las propiedades de la tela de carbón, aumentando el área de la superficie electroactiva, mejorando los valores encontrados en los electrodos comerciales. La diferencia de comportamiento electroquímico en los electrodos estudiados es atribuible fundamentalmente a la diferencia en la carga de platino utilizado como catalizador.

El comportamiento en monocelda DMFC de los electrodos preparados por evaporación electrónica de platino es comparable al de los electrodos comerciales, dando una potencia semejante con una carga de platino cinco veces menor, y superando ampliamente la relación potencia/carga de platino de los electrodos comerciales en todos los casos

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer el apoyo económico del Ministerio de Ciencia e Innovación a través del N° ENE2011-28735-C02-02.