

# Avances en las celdas de combustible de intercambio protónico (PEM): alimentación con etanol

J. L. G. FIERRO, M. A. PEÑA, M. V. MARTÍNEZ, N. TSIΟΥVARAS, S. ROJAS, P. HERNÁNDEZ Y J. L. GÓMEZ. INSTITUTO DE CATÁLISIS Y PETROLEOQUÍMICA, CSIC.

Las celdas de combustible de intercambio de protones (PEM), alimentadas con combustibles líquidos y que operan a baja temperatura, muestran en la actualidad un gran interés debido al hecho de que resultan fáciles de manejar y permiten almacenar el combustible de forma segura.

La operación con el combustible en fase líquida simplifica en gran medida la estructura de la celda, al mismo tiempo que reduce la infraestructura necesaria para su distribución. Ambas particularidades hacen de las celdas PEM alimentadas con combustible líquido, y particularmente con alcoholes (metanol, etanol), candidatos idóneos para la comercialización rápida de esta tecnología.

Estas celdas resultan apropiadas como fuentes de energía tanto para dispositivos portátiles como para aplicaciones estacionarias, ya que no requieren el procesador de combustible que usualmente ocupa bastante espacio dentro de cualquier dispositivo e implica la puesta en marcha de varias tecnologías catalíticas para producir  $H_2$  con un nivel de pureza elevado ( $< 10$  ppm de CO).

Los alcoholes de bajo peso molecular, como metanol ( $CH_3OH$ ) y etanol ( $C_2H_5OH$ ), tienen un coste relativamente bajo, su toxicidad es poca, están disponibles en el mercado y tienen una reactividad electroquímica elevada a temperatura de operación suficientemente baja.

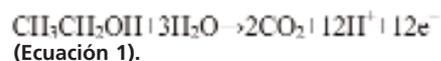
En la actualidad, las celdas de combustible PEM alimentadas directamente con metanol (DMPEM) se están estudiando en profundidad y con ellas se han hecho progresos notables. Aunque el  $CH_3OH$  es el alcohol más simple, y por tanto se considera como combustible apropiado para las celdas PEM de baja temperatura, es deseable disponer de otros combustibles

que permitan extender el campo de actuación de estos dispositivos y así facilitar su comercialización.

Entre las alternativas, el etanol resulta muy atractivo debido a que proporciona una densidad de energía volumétrica (21 MJ/l) que se acerca a la de la gasolina (31 MJ/l). A ello hay que añadir la peculiaridad de que el etanol no tiene el problema de almacenamiento que tiene el hidrógeno. Además, puesto que el etanol se obtiene en su mayor parte por fermentación de biomasa, las emisiones netas de dióxido de carbono producidas durante su procesamiento resultan inferiores a las de otros combustibles producidos a partir de precursores fósiles.

No obstante, las celdas PEM de alimentación directa de etanol (DEFC) tienen una barrera seria que franquear y es la necesidad de disponer de electro-catalizadores suficientemente activos para realizar la electro-oxidación de la molécula  $C_2H_5OH$  de forma eficiente.

La adsorción y reacción de oxidación del etanol sobre superficies metálicas se ha estudiado particularmente en la última década, si bien el mecanismo de la reacción de oxidación anódica no se conoce con detalle. La electro-oxidación completa del etanol requiere 12 electrones por molécula y tres moléculas de agua, tal como se representa mediante la ecuación:



La electro-oxidación de etanol para formar dióxido de carbono implica la rotura del enlace C-C, lo que representa la diferencia más importante con respecto al metanol. La ruptura del enlace C-C desempeña un papel clave en la reacción de electro-oxidación y determina la eficiencia del combustible y el rendimiento eléctrico de la celda. La reactividad electroquímica del etanol sobre electro-catalizadores de platino es similar a la que presenta el metanol cuando la temperatura es elevada, pero su reactividad difiere marcadamente cuando el proceso se lleva a cabo a baja temperatura. Mediante análisis detallado de los productos de reacción, se ha establecido que la reacción de electro-oxidación de

**LAS EMISIONES NETAS DE DIÓXIDO DE CARBONO PRODUCIDAS DURANTE EL PROCESADO DEL ETANOL RESULTAN INFERIORES A LAS DE OTROS COMBUSTIBLES**





Esquema idealizado de la utilización de biomasa para producir etanol para celdas PEM alimentadas directamente con etanol (DEPEM).

etanol ocurre a través de reacciones paralelas y consecutivas de oxidación.

En el caso del  $\text{CH}_3\text{OH}$ , se conoce con detalle no sólo el mecanismo de reacción de oxidación, sino también el tipo de electro-catalizador que debe usarse como material anódico. Sin embargo, hasta la fecha resulta imposible identificar el catalizador anódico apropiado para oxidar el etanol electroquímicamente.

Además del platino, otros metales como el oro, el rodio y el paladio se han estudiado para electro-oxidación de etanol y presentan una cierta actividad, si bien los de platino son los que muestran el mejor comportamiento, especialmente en medio ácido, donde el platino es el único

metal noble activo y estable. La naturaleza y la estructura del material de electrodo afectan al modo de adsorción y la velocidad de reacción de electro-oxidación de etanol y controlan la formación de los productos intermedios adsorbidos y los productos finales de oxidación.

Se han utilizado muchos sistemas con capacidad electro-catalítica para oxidar alcoholes de bajo peso molecular. Los electro-catalizadores de platino son, sin duda, los utilizados más ampliamente. Las tres caras de bajo índice de Miller realizan la electro-oxidación de etanol a acetaldehído. Las caras Pt [111] y Pt [110] son más activas pero muestran también una mayor susceptibilidad al envenenamiento que el platino policristalino. En cambio, las aleaciones del platino con un segundo metal, así como los compuestos intermetálicos, son capaces de realizar la oxidación completa del etanol a dióxido de carbono conforme a la Ecuación 1.

Los electro-catalizadores están constituidos por aleaciones o compuestos intermetálicos de platino y otros elementos como estaño, bismuto o plomo. El sistema más atractivo es Pt-Sn, aunque no cataliza de forma eficiente la electro-oxidación del etanol a dióxido de carbono. Además, no se conoce con suficiente detalle si estos materiales mantienen su estequiometría, composición o estructura iniciales cuando se preparan en forma de partículas de tamaño nanométrico depositadas sobre un sustrato y mantenidas en el ambiente reactivo de la celda.

Teniendo en cuenta que el potencial redox estándar del par  $\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}$  es  $-0,13\text{ V}$  (frente a SHE) y el del par  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$  es  $+0,15\text{ V}$  (frente a SHE), es probable que el estaño se encuentre oxidado bajo condiciones de operación de la celda DEFC debido a que el ánodo de etanol directo opera con un potencial de circuito abierto de aproximadamente  $1,14\text{ V}$  (frente a SHE).

Por tanto, el electro-catalizador activo del sistema Pt/Sn se considera como dos fases de platino metal y dióxido de estaño. Incluso se ha sugerido que la fase activa está constituida por nanopartículas de platino depositadas sobre un sustrato de dióxido de estaño. Aún sin tener una descripción completa del sistema, lo que sí queda patente es la importancia de la fase oxidada en la oxidación del etanol.

## Conclusión

Se puede indicar que las celdas DEPEM se encuentran en el primer estadio de desarrollo. Para acelerar el avance de la tecnología DEPEM es imprescindible disponer de catalizadores anódicos suficientemente activos capaces de realizar la electro-oxidación del etanol conforme a la Ecuación 1, de forma eficiente. La oxidación electroquímica de etanol es una reacción compleja que implica una serie de etapas intermedias previas a la oxidación completa (dióxido de carbono único producto de la reacción). La barrera principal está en la ruptura del enlace C-C de la molécula de etanol, que tiene una afinidad electrónica muy baja, lo que hace difícil el proceso electroquímico.

**LOS CATALIZADORES ANÓDICOS DE PLATINO –METAL ACTIVO Y ESTABLE– SON LOS QUE MUESTRAN EL MEJOR COMPORTAMIENTO, ESPECIALMENTE EN MEDIO ÁCIDO**

**PARA ACELERAR LA TECNOLOGÍA DEPEM ES NECESARIO DISPONER DE CATALIZADORES ANÓDICOS ACTIVOS CAPACES DE REALIZAR LA ELECTRO-OXIDACIÓN DEL ETANOL**

