

Membranas para pilas de combustible de electrolito polimérico (PEMFC)

J. ALBERTO BLÁZQUEZ MARTÍN Y OSCAR MIGUEL CRESPO. CIDETEC-IK4, CENTRO DE TECNOLOGÍAS ELECTROQUÍMICAS. DONOSTIA-SAN SEBASTIÁN.

Las pilas de combustible de membrana polimérica (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cells) constituyen uno de los elementos clave del sistema energético del futuro basado en la electricidad y el hidrógeno como vectores energéticos que se está postulando en los últimos tiempos.

La PEMFC es la tecnología de pilas de combustible más versátil en cuanto a la variedad de potencias y aplicaciones para las que pueden ser útiles, destacando el potencial impacto socioeconómico que se espera que tengan en el campo de la automoción, por un lado, así como en el de las aplicaciones portátiles y de baja potencia, por otro, donde no tienen prácticamente alternativa (considerando las pilas de metanol directo, DMFC, una versión de la tecnología PEMFC).

Sin embargo, la tecnología PEMFC aún se enfrenta a algunas dificultades que están ralentizando el proceso de introducción en el mercado, a pesar de haber demostrado ya su viabilidad técnica: son fundamentalmente su elevado coste e insuficiente durabilidad. Es de esperar que una incipiente producción a escala industrial contribuya notablemente a solventar el problema del coste. Sin embargo, son aún necesarios avances tecnológicos que permitan incrementar su durabilidad, idealmente en paralelo a una mejora de sus prestaciones específicas.

Uno de los elementos clave de cara a ambos aspectos –durabilidad y nivel de prestaciones– se encuentra en la membrana electrolítica. CIDETEC viene trabajando en el desarrollo de nuevas membranas electrolíticas alternativas al Nafion® de DuPont desde hace varios años y en el marco de diversos proyectos de investigación, destacando la colaboración mantenida con la Facultad de Química de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

En la actualidad, y gracias a la reciente aprobación del Proyecto Cenit “DEIMOS: Desarrollo e Investigación en Pilas de Combustible de Membrana Polimérica y Óxido Sólido”, coordinado por Cegasa, la línea de

investigación en membranas de baja temperatura de CIDETEC ha pasado a formar parte del paquete de actividades de I+D en pilas de combustible de membrana polimérica que se viene desarrollando para Cegasa desde el año 2000.

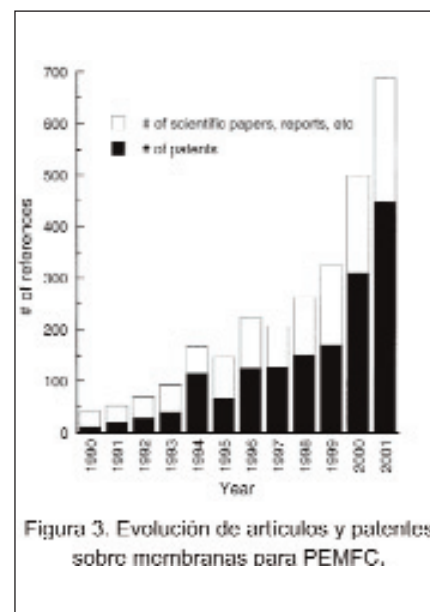
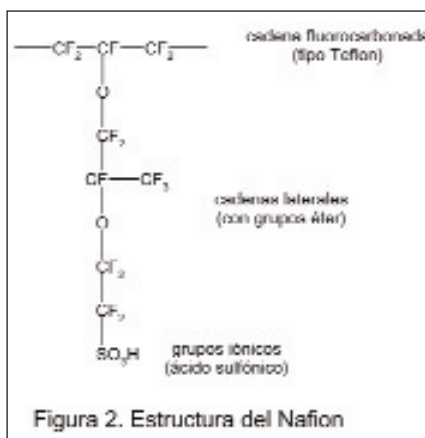
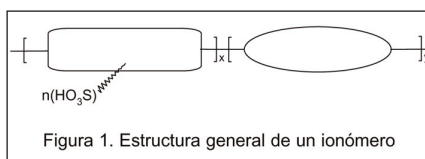
Desarrollo tecnológico

El electrolito de las PEMFC está constituido por una membrana de un polímero especial cuya propiedad principal es separar los compartimentos anódico y catódico, así como permitir el paso de los protones para que las reacciones electroquímicas tengan lugar y se fuerce el paso de los electrones por un circuito exterior.

Además, la membrana va a ser sometida a unas condiciones de trabajo muy determinadas, por lo que ha de cumplir unos requisitos para su perfecto funciona-

miento dentro de la pila de combustible. Debe presentar una alta estabilidad química, pues durante su funcionamiento estará expuesta a una atmósfera oxidante por un lado y reductora por el otro; una alta resistencia térmica dentro de las temperaturas de utilización (entre temperatura ambiente y hasta 180°C); una baja permeabilidad a los gases H_2 y O_2 para impedir reacciones directas entre ellos; deben poseer una cierta resistencia mecánica para sus usos en dispositivos móviles y para el propio proceso de ensamblaje de la pila; una elevada conductividad de protones, dado que este proceso es central en el funcionamiento de la celda y, por último, han de ser aislantes eléctricos.

La membrana ionomérica para ser conductora de protones debe presentar fuertes agrupaciones funcionales ácidas, como las



agrupaciones sulfónicas. En agua, el ácido fuerte se disocia completamente y libera protones que se rodean de una o más moléculas de agua (esfera de solvatación), siendo así transportados. El número de grupos iónicos por unidad estructural fija la capacidad de intercambio iónico (CII) de la membrana y el transporte protónico a través de la misma (Figura 1). Un parámetro estrechamente relacionado con la CII es la llamada masa equivalente (ME), definida como el número de gramos de polímero por mol de grupos sulfónicos.

Actualmente el polímero más utilizado en el desarrollo de las PEMFC es el Nafion® (Figura 2), que fue sintetizado en 1966 por la compañía DuPont y mejorado varias veces. Se trata de un polímero perfluorado (con átomos de flúor en lugar de hidrógeno) compuesto por cadenas de tipo teflón de las que derivan cadenas laterales con grupos iónicos tipo sulfónico y que en presencia de agua se convierte en un excelente conductor protónico. Existen también otros tipos de membranas comerciales. Todas ellas tienen estructuras parecidas a la del Nafion®, con cadenas laterales de mayor (Flemion®, Aciplex®) o menor tamaño (Dow®).

Los problemas principales que presentan el Nafion® y derivados son su elevado coste (del orden de 500 €/m²) y su baja conductividad a altas temperaturas. A más de 80°C comienza a producirse la deshidratación de la membrana, lo que conlleva una pérdida importante de sus propiedades mecánicas, conductividad de protones y resistencia a la permeación de los gases. Todo esto supone un serio inconveniente, ya que está demostrado que a temperaturas más elevadas se incrementa la eficiencia global de la pila: por encima de 100°C la resistencia al envenenamiento por CO de los catalizadores presentes en la pila se incrementa significativamente, lo que permitiría reducir de forma considerable la cantidad de catalizador empleado y, por tanto, los costes. Al capítulo de costes también afecta la complejidad asociada a la necesidad de implementar en el sistema los componentes auxiliares necesarios para garantizar la correcta humidificación de las membranas.

Por ello, una de las principales líneas de investigación para la mejora de este tipo de pilas es la encaminada al desarrollo de nuevos materiales poliméricos más baratos y térmicamente más estables, como muestra el importante crecimiento en publicaciones y patentes alrededor de esta temá-

tica (Figura 3).

Si bien es cierto que en las últimas dos décadas apenas se han conseguido avances significativos en este campo, cada vez está más en boga el desarrollo de nuevas membranas que puedan superar estos problemas. De entre todas las familias de polímeros sulfonados estudiadas, las que han proporcionado mejores resultados son: poliéter cetonas (PEK); polisulfonas (PSU); polifosfacenos; polióxidos de fenileno (POP); poliimidas y polibenzimidazoles (Figura 4).

Desde CIDETEC se ha trabajado intensamente en el desarrollo de membranas alternativas al Nafion®, como la familia de las poliimidas sulfonadas y más especialmente en el desarrollo de polinaftaliimidas sulfonada, debido en gran medida a su mayor resistencia térmica y a que poseen una conductividad iónica y una capacidad de absorción de agua comparables a las del Nafion®. Sin embargo, este tipo de estruc-

turas presentan, al igual que los polímeros perfluorados, serios problemas de deshidratación a temperaturas elevadas, siendo válidas exclusivamente en aplicaciones de baja temperatura, por debajo de 100°C. El objetivo para este tipo de membranas es sustituir al Nafion para el mismo tipo de aplicaciones, tratando de mejorar las prestaciones con un coste económico significativamente inferior. Esto último se puede conseguir fundamentalmente gracias a prescindir de la química del flúor, lo que a su vez conlleva ventajas medioambientales asociadas.

I+D en membranas para PEMFC de baja y alta temperatura

Así, se ha desarrollado una batería de membranas híbridas basadas en una polinaftaliimida sulfonada y diversas cargas inorgánicas nanoestructuradas que presentan un coste potencialmente muy inferior al de las membranas comerciales y una respuesta en pila de combustible de hidrógeno comparable a la del Nafion, como se muestra en las curvas de polarización (Figura 5). Actualmente se trabaja en la mejora de la interfase membrana-electrodo, con el fin de mejorar las prestaciones de esta familia de membranas. Estas mismas membranas fueron ensayadas en pilas de combustible de metanol directo, lográndose buenos resultados.

Por otra parte, se ha demostrado que el incremento en la temperatura de operación por encima de 100°C conlleva un incremento considerable del rendimiento termodinámico de la pila, así como una reducción considerable en la cantidad de catalizador de los electrodos y en los costes. Por ello, se están buscando nuevos materiales susceptibles de trabajar a alta temperatura (unos 150-180°C). La familia de los polibenzimidazoles se está erigiendo en los últimos años como la familia de polímeros más interesante a estas temperaturas de operación.

En CIDETEC se trabaja especialmente en la síntesis y desarrollo de dos polímeros de esta familia, los conocidos como PBI y ABPBI. Actualmente se trabaja en la optimización del proceso de síntesis de estos polímeros, en el procesamiento de las membranas, así como en la mejora del ensamblado membrana-electrodo. Hasta el momento se han obtenido resultados muy positivos, con una respuesta en pila de combustible de 500 mA cm⁻² a 0,5 V para una temperatura de operación de 150°C (Figura 6).

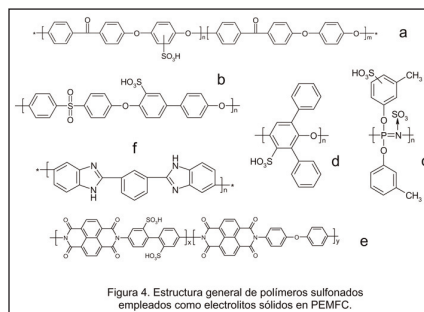


Figura 4. Estructura general de polímeros sulfonados empleados como electrolitos sólidos en PEMFC.

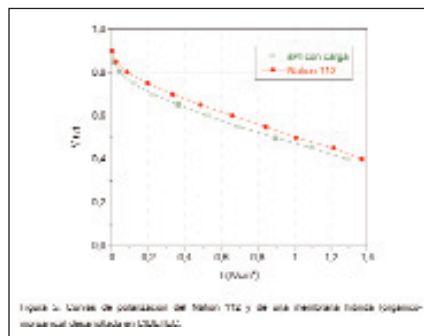


Figura 5. Curvas de polarización de Nafion T12 y de una membrana híbrida (polinaftaliimida sulfonada) en H₂/O₂ a 100°C.

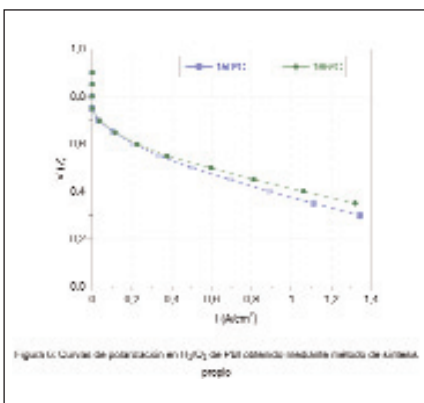


Figura 6. Curvas de polarización en H₂/O₂ de PBI obtenido mediante método de síntesis.

