

FABRICACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO EMPLENANDO LA TÉCNICA DE ATOMIZACIÓN Y CARBONATO DE AMONIO COMO AGENTE FORMADOR DE POROS

J. Roberto Flores Hernández*¹, Brenda Reyes², Lorena Albarrán¹, Ulises Cano Castillo¹

¹IIE. Gerencia de Energías No Convencionales. Av. Reforma 113 Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos, C.P. 62490

²UNAM. Facultad de Química, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F. C.P. 04510

Tel. (777)3623811, ext.7781, Fax (777)3623881, ext. 7781, jrflores@iie.org.mx

RESUMEN

Se tiene conocimiento que la morfología y la estructura de la capa catalítica de los Ensamblados Membrana-Electrodos (EME's, por sus siglas en español) dependen directamente de la composición de la tinta catalítica y de la técnica de deposición empleada en la fabricación de los EME's. La capa catalítica debe ser de espesor micrométrico y porosa para permitir el acceso de los gases reactantes, para desalojar el agua que se genera (en fase vapor y líquida) y para proveer un mayor número de sitios activos del catalizador (Pt), pero al mismo tiempo permitir una buena conducción de electrones y protones en el electrodo. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al caracterizar física y electroquímicamente algunos EME's fabricados con la técnica de atomización y la introducción de carbonato de amonio (agente formador de poros) a la tinta catalítica. Variando la carga de este agente formador de poros, se estudió su morfología y estructura por medio de imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido; mientras que la influencia de estas estructuras en el EME se estudió mediante curvas de polarización y voltamperometría cíclica. El grado de porosidad obtenido y su distribución en el electrodo también son presentados.

1.- Introducción

En la actualidad las celdas de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane) son de gran interés comercial, ya que su aplicación en productos electrónicos estacionarios o móviles es variada, además de ser sencillos y por supuesto atractivos desde el punto de vista ecológico, ya que no generan más que electricidad, calor y agua como productos.

Es por esto que existe un gran esfuerzo en pasar esta tecnología del laboratorio al mercado, para esto se busca que los Ensamblajes Membrana Electrodo (EME por sus siglas en español), tengan un buen desempeño, lo que impactaría no solo en el desempeño del stack y su durabilidad, sino también en el costo del producto final.

Una mayor densidad de corriente por unidad de área del EME significa que se necesita menos hardware externo, lo que lo hace más pequeño, ligero y barato [1].

Para tratar de alcanzar este objetivo en este trabajo se estudió el efecto que tiene introducir en el proceso de fabricación de los EME's un agente promotor de poros esperando mejorar el transporte de masa en el ensamble y una mayor área activa.

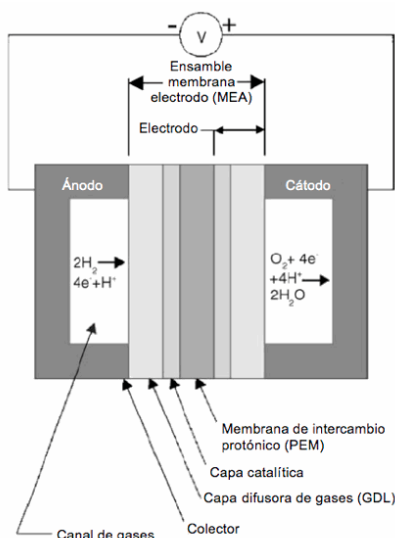


Figura 1. Esquema de una celda de combustible tipo PEM.

El EME consiste en una membrana de intercambio protónico, capas catalíticas y capas difusoras de gases (GDL por sus siglas en inglés). Este EME se coloca entre dos placas con campos de flujo, para permitir la alimentación y salida de los gases de reacción Figura 1 [2]; cuando se necesita generar valores de voltaje mayores a 1V, normalmente

se colocan varios EME's apilados en serie entre placas bipolares para formar un stack de celdas de combustible.

El electrodo o capa catalítica está formado por un material conductor de electrones (partículas de carbón Vulcan) que sirve de soporte para el catalizador (nanopartículas de Pt), el cual además, debe estar en contacto con un electrolito disperso (Nafion®). Esto forma una región tridimensional donde coexisten: un conductor y soporte, un catalizador y un electrolito en forma dispersa, además de un gas reactante. La capa catalítica suele ser de espesor micrométrico y en ella ocurren las reacciones electroquímicas, y parte del transporte de masa que determinará el desempeño de la celda de combustible. Por tal motivo la estructura de la capa catalítica debe ser porosa para permitir el acceso de los gases reactantes, para desalojar el producto formado (agua en fase vapor y líquida) y para proveer una mayor área activa; pero al mismo tiempo permitir una buena conducción de electrones y protones en el electrodo, Figura 2 [2].

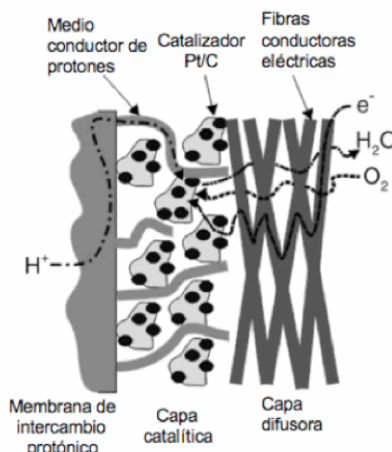


Figura 2. Transporte de gases, protones, electrones y agua en un electrodo de una celda tipo PEM.

2.- Parte experimental

Para estudiar el efecto de un agente formador de poros en la estructura de la capa catalítica, se escogió al bicarbonato de amonio como porógeno después de revisar varios artículos. De este análisis se encontró que para nuestro proceso de fabricación el bicarbonato de amonio podría ser el más adecuado, ya que este se descompone a una temperatura relativamente baja, antes de los $130^{\circ}C$ [3], [4] y [5] (ver Figura 3). Esta temperatura de descomposición permite atomizar la tinta catalítica con el porógeno sobre la membrana de Nafion en su forma protonada y no necesita de un tratamiento

especial para su eliminación. Aparentemente solo se requiere mantener el proceso de fabricación del EME a una temperatura adecuada para descomponer al porógeno en agua, amonio y dióxido de carbono que al ser gases formarán una estructura porosa en la capa catalítica.

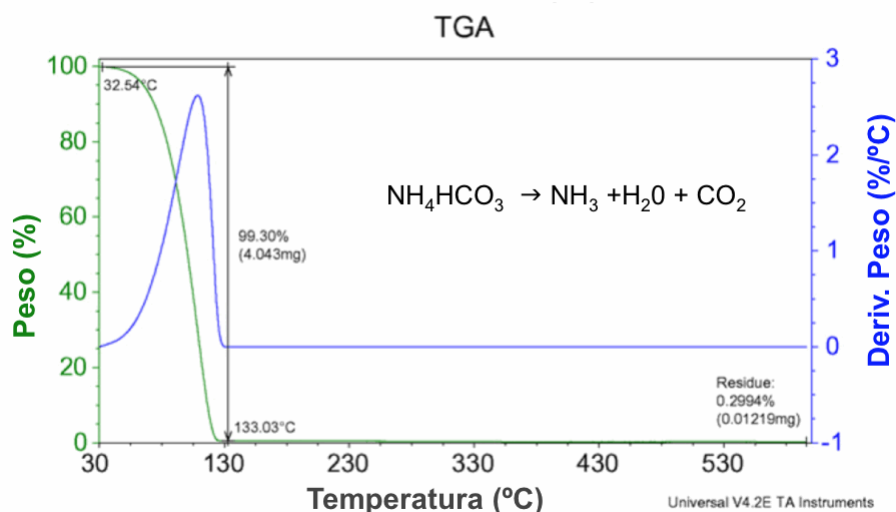


Figura 3. Análisis termogavimétrico del porógeno utilizado (NH_4HCO_3) [1].

Se puede observar en la curva de % en peso (color verde) que a 130°C todo el bicarbonato se ha descompuesto; en la curva de la derivada de % en peso (color azul) se ve que a 110°C se alcanza la máxima velocidad de descomposición. También se nota que a partir de una temperatura aproximada de 35°C ya empieza la descomposición de este porógeno. En este trabajo se realizaron algunos TGAs para observar el tiempo de descomposición del porógeno a diferentes temperaturas. Para esto se utilizó una rampa de 20°C por minuto hasta alcanzar las diferentes temperaturas de interés (70, 95, 100 y 120°C respectivamente). Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo constante por un intervalo de tiempo de 50 minutos. El equipo utilizado fue una termomicrobalanza NETZSCH TG 209 F1. El bicarbonato de amonio utilizado en todos los experimentos fue de la marca Fermont al 99.9% de pureza. Los TGA realizados fueron solo con el bicarbonato de amonio sólido sin ningún otro componente.

Manufactura de los EME's

Se realizaron diferentes ensambles membrana electrodo de 6.25cm² de área, atomizando la tinta catalítica, directamente sobre una membrana de Nafion 117. La tinta catalítica

contenía: agua, dispersión de Nafion al 5% en peso, platino soportado en carbón (20/80 % en peso) y el porógeno en las siguientes concentraciones 0, 8.3, 15.4 y 21.4% en peso. Una vez fabricados los EME's por la técnica de rociado, éstos se sometieron a un proceso termomecánico para mejorar la unión de las capas catalíticas con la membrana de Nafion 117.

Caracterización electroquímica

Terminados los EME's, se mantuvieron en agua desionizada por 3 días a temperatura ambiente. En el tercer día se realizó su caracterización electroquímica utilizando los siguientes equipos: un potenciostato Solartron modelo SI 1260, un analizador de frecuencias y ganancia de fases marca Solartron modelo SI 1287, un amplificador de potencia Solartron 1290 y una estación de pruebas Electro Chem modelo MTS 150.

Se utilizó una mono celda de 25cm^2 para la caracterización electroquímica de los EME's, que se colocaron entre dos platos monopares con canales de flujo horizontales en serpentín.

Curvas de Polarización

Para esta prueba se utilizó hidrógeno como combustible en el ánodo y oxígeno en el cátodo ambos a una presión de 10 psi, y una temperatura de operación de 70°C .

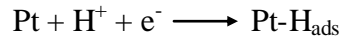
Para las curvas de polarización se realizó una prueba potenciodinámica desde -0.1V con respecto al potencial de circuito abierto, hasta un potencial de 0.1V con respecto al potencial de referencia a una velocidad de 10mV/s .

Voltamperometría cíclica

La caracterización de los diferentes EME's para determinar su área electroactiva se llevó a cabo a una temperatura de 35°C . El ánodo fue llenado con H_2 para ser utilizado como pseudoreferencia y como contra electrodo, mientras que el cátodo (electrodo de trabajo) fue llenado con N_2 , la presión absoluta de ambos gases fue de 10 psi.

Las voltamperometrias cíclicas se realizaron en un intervalo de voltaje de 0 a 0.8V con respecto al potencial del electrodo de referencia y a una velocidad de barrido de 40mV/s , realizando cuatro ciclos para guardar el último. Al hacer el barrido de potencial cíclico sobre el electrodo se obtienen voltamperogramas que caracterizan el platino que

está disponible para reaccionar. La estimación del área superficial electroactiva del platino se obtiene integrando ya sea el pico de desorción o adsorción de hidrógeno que resultan de los barridos anódicos y catódicos respectivamente. En este trabajo solamente se calculó la integración de la curva de desorción del hidrógeno, los experimentos se hicieron por triplicado y se presenta el valor promedio de las áreas activas calculadas. La reacción de interés es la reducción electroquímica de protones (H^+) y subsecuentemente el depósito de hidrógeno atómico en la superficie del electrocatalizador de platino, el cual es:



La densidad de carga de la adsorción de hidrógeno atómico (q en unidades de C/cm^2) debida a esta reacción es determinada mediante la integración de los picos de adsorción de hidrógeno (A_{eq}) resultantes de la curva de voltamperometría cíclica y la velocidad de barrido (v)

$$q(C/cm^2) = \frac{A_{eq}}{v} \quad (1)$$

La Figura 4 muestra una curva de voltamperometria cíclica *in situ* típica para una celda de combustible tipo PEM y la región que se integra para obtener el A_{eq} .

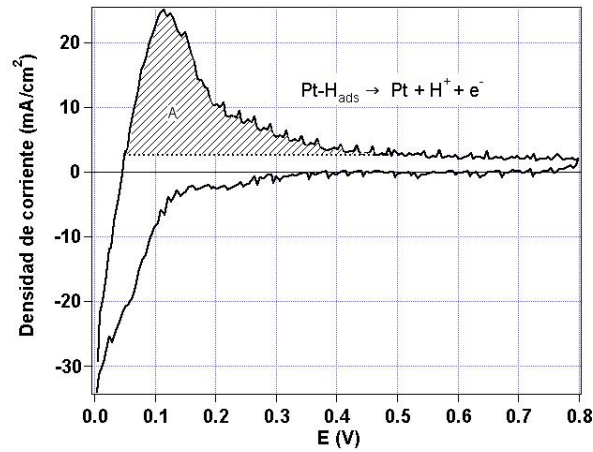


Figura 4. Voltamperometría cíclica *in-situ* en una celda tipo PEM y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

El área electroactiva (ASE) del catalizador es calculada mediante la ecuación 2, donde q es la densidad de carga, Γ la cantidad estabilizada de la carga para reducir una

monocapa de protones sobre Pt ($\Gamma=210\mu\text{C}/\text{cm}^2 \text{ Pt}$) y L el contenido de Pt en el electrodo, [7].

$$ASE(\text{cm}^2 \text{ Pt/g Pt}) = \frac{q}{\Gamma \cdot L} \quad (1)$$

Estructura de la capa catalítica

Para observar la morfología estructural de los diferentes EME's fabricados se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390LV a un voltaje de aceleración de 20KV en modo de alto vacío. Las muestras utilizadas para la vista superficial fueron recubiertas por una película muy delgada de plata utilizando la técnica de sputtering. Las muestras que se utilizaron para la vista transversal de la capa catalítica se introdujeron en nitrógeno líquido hasta congelarse y con la ayuda de unas pinzas se fracturaron. Los cortes así obtenidos se colocaron en porta muestras de cobre sin recubrimiento de plata para su observación al microscopio.

3.- Resultados y discusión

Análisis termogravimétrico

De los TGAs realizados se encontró que para una temperatura de 70 °C (normalmente utilizada en el proceso de fabricación de los EME's) se requiere de aproximadamente 60 minutos para descomponer casi en su totalidad al porógeno; para una temperatura de 100 °C se necesita alrededor de 20 minutos y para 120 °C 11 minutos (ver Figura 5).

De la literatura se conoce que entre 25 y 355°C los gases liberados en la termólisis del Nafion-H son H₂O, SO₂ y CO₂, antes de 290°C se cree que es mayoritariamente agua (aproximadamente un 6.4% del peso de la membrana), lo que indica alguna pérdida de los grupos sulfónicos de la membrana; también se sabe que entre 115 °C (dependiendo de la humedad, el contra Ion y el tiempo de relajación) hay un cambio estructural del polímero, punto de transición vítrea, relacionado con la cantidad de agua retenida en la membrana, [6].

Para tratar de conservar a la membrana lo mejor posible y no tener una pérdida importante de agua se decidió mantener una temperatura de 70°C durante el proceso de fabricación de los EME's.

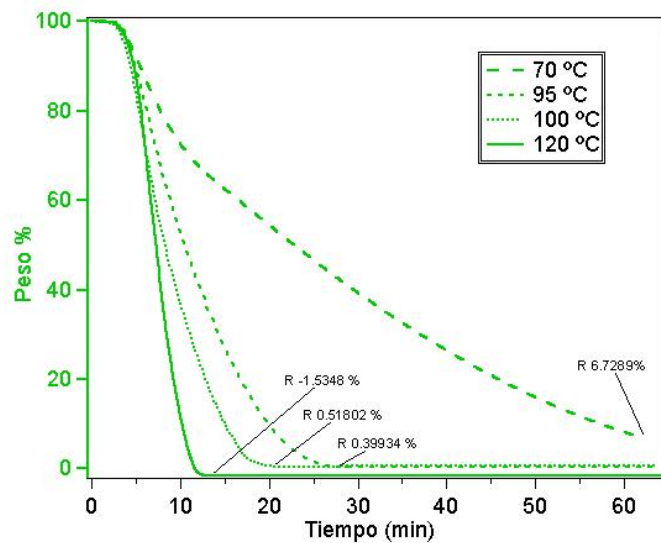


Figura 5. Análisis termogravimétricos del bicarbonato de amonio a cuatro distintas temperaturas 70, 95, 100 y 120 °C. Las etiquetas muestran el residuo (R) que se obtuvo en el momento señalado de la curva

Curvas de polarización

En la Figura 6 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los EME's fabricados con diferentes concentraciones de porógeno. Se puede notar que el mejor desempeño se obtuvo para el EME de referencia, es decir con 0% de porógeno, lo que nos indica que no hubo ninguna mejoría al agregar este agente formador de poros. Sin embargo, se puede notar también que el rendimiento de los ensambles con 15.4 y 21.4% de porógeno tienen un rendimiento menor al del ensamble de referencia, mientras que el EME con 8.3% de porógeno tuvo un rendimiento un poco inferior al de referencia.

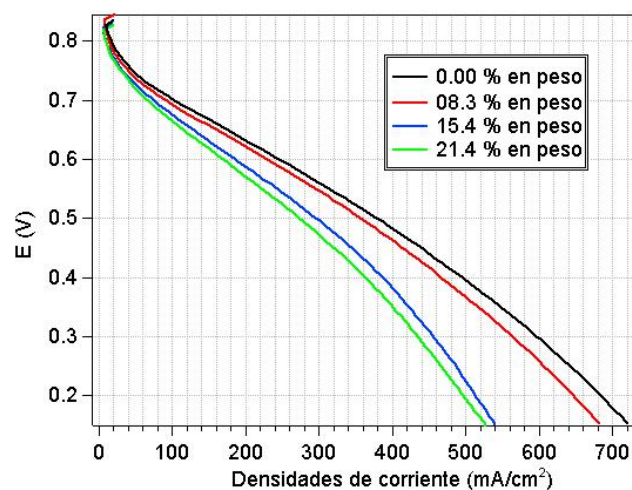


Figura 6. Curvas de polarización de los EME's con 0, 8.3, 15.4 y 21.4% en peso de agente formador de poros.

Voltamperometría cíclica

Al igual que en las curvas de polarización, en los resultados de las voltamperometrías cíclicas no se observó ninguna mejoría al utilizar porógeno, el valor calculado de las áreas electroactivas obtenidas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Área superficial electroactiva promedio de los EME's con diferentes cantidades de porógeno.

% en peso de porógeno	ASE (cm ² /g de Pt)
0	47.71
8.3	42.22
15.4	28.00
21.4	39.68

En la Figura 7, se muestran las curvas de voltamperometría cíclicas que se obtuvieron de los EME's caracterizados y que se utilizaron para el cálculo de las electroactivas que se muestran en la Tabla 1.

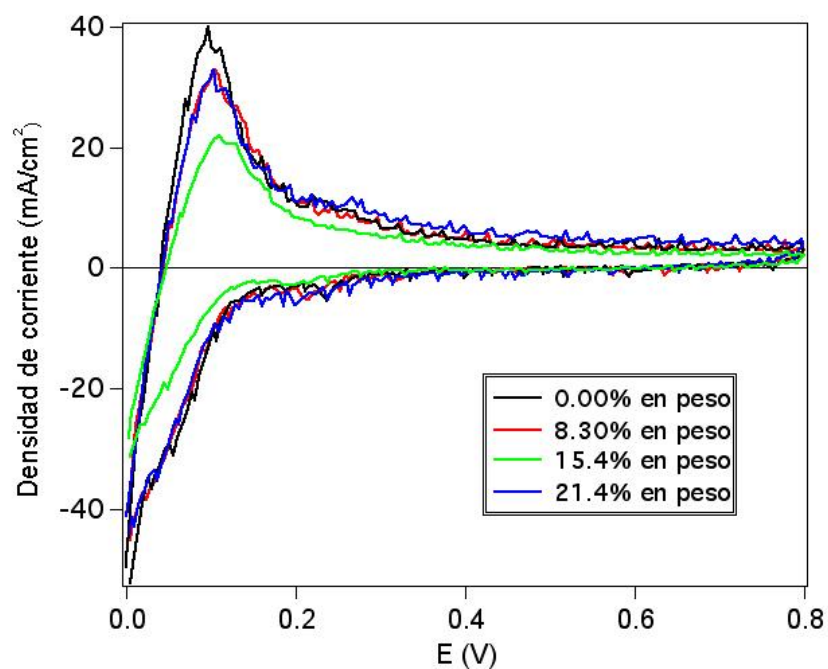


Figura 7. Voltamperometría cíclica de los ensambles con 0, 8.3, 15.4 y 21.4 de agente formador de poros.

Estructura de la capa catalítica

En la Figura 8, se muestran las morfologías superficiales de cada uno de los EME's fabricados sin y con diferentes concentraciones de porógeno. Vista superior: A veinte mil aumentos los ensambles membrana electrodo mostraron algunas diferencias, el electrodo con 8.3% de porógeno muestra partículas y poros ligeramente más grandes que los demás ensambles, los otros ensambles (0, 15.4 y 21.4% de porógeno) muestran estructuras muy similares entre si.

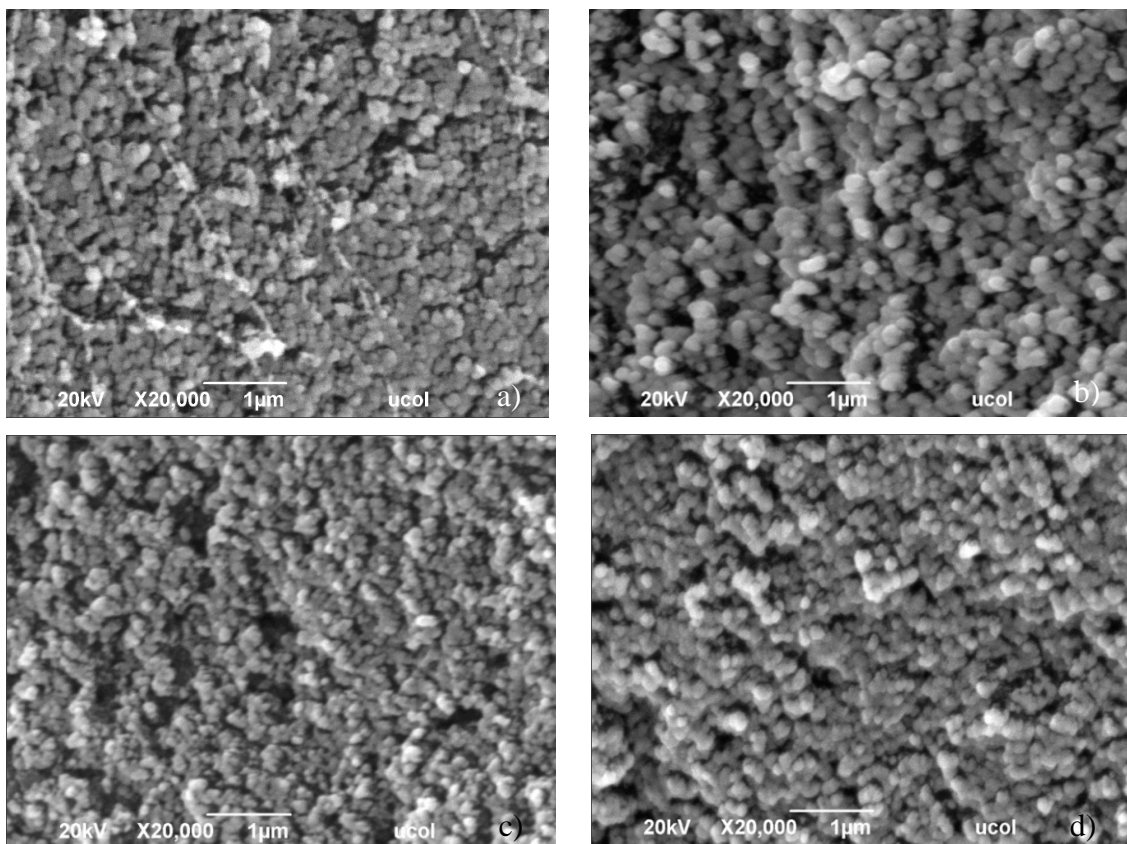


Figura 8. Vista superior de los ensambles membrana electrodo a) 0.00%, b) 8.3%, c) 15.4% y d) 21.4% en peso de porógeno, magnificación 20 000X

En la Figura 9, se muestran las morfologías de la capas catalíticas vistas de los cortes transversales que se realizaron a los EME's. Como se observa en las micrografías las estructuras son muy similares. Solamente el EME con 15.4% de porógeno es el que muestra una estructura algo más compacta que el resto de los EME's, lo cual puede explicar porque este ensamble tuvo el menor valor de área electroactiva.

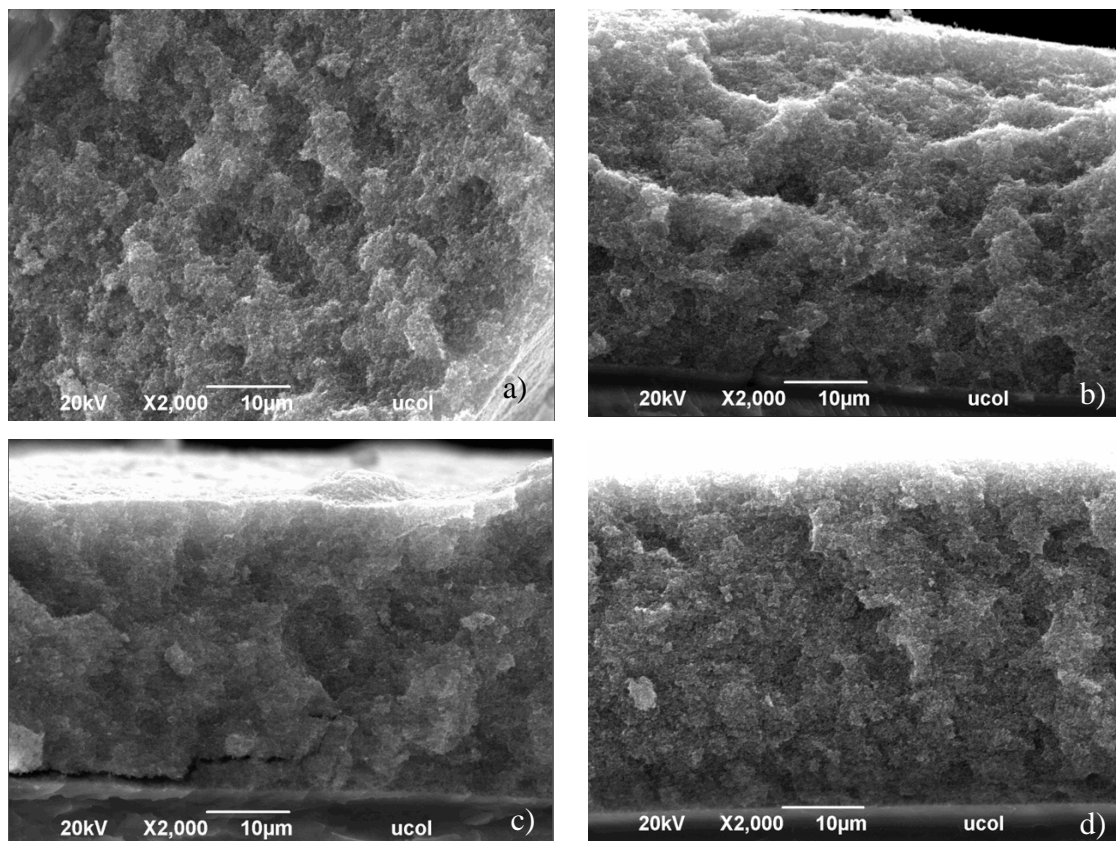


Figura 9. Corte transversal de los ensambles membrana electrodo con (a) 0.00%, (b) 8.3%, (c) 15.4% y (d) 21.4% en peso de porógeno, magnificación 2000X

4.- Conclusiones

Como conclusiones de este trabajo se obtuvo que no fue posible mejorar el desempeño de los EME's con la adición de bicarbonato de amonio a la tinta catalítica, ya que aparentemente la temperatura de 70°C y el tiempo de 50 minutos que se mantuvo constante esta temperatura durante el proceso de fabricación de los EME's no fueron suficientes para eliminar en su totalidad el porógeno de la capa catalítica. Esto quedó demostrado con el menor rendimiento, menor área electroactiva y ninguna mejoría en la porosidad de la capa catalítica de los EME's fabricados con porógeno.

5.- Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al IIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de infraestructura 13687.

A la Universidad de Colima por el tiempo y el equipo.

6.- Referencias

- [1] G. Hoogers *Fuel Cell Technology Handbook*. p.4-1, CRC press, Estados Unidos de América, (2003)
- [2] G. Mclean, S. Litster, *Journal of Power Sources*, 130, 61, (2004).
- [3] J. Jindra A. Fischer, H. Wendt, *Journal Of Applied Electrochemistry*, 28, 277, (1998).
- [4] H. K. Tatyana V. Reshetenko, H.Kweon, *Journal of Power Sources*, 171, 433, (2007).
- [5] Yu Wei Ying Song, HuiXu, Minkmas Williams, Yuxiu Liu, Leonard J. Bonville, H. Russell Kunz, James M. Fenton, *Journal of Power Sources*, 141, 250, (2005).
- [6] S. H. de Almeida and Y. Kawano, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 569, (1999).
- [7] V. Ramani, K. R. Cooper, J. M. Fenton, H. Russell Kunz, *Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cells*, Scribner Associates inc. p. 66-80, (2005).