

ESTUDIO DEL USO DE UN TENSOACTIVO EN LA FABRICACIÓN ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO Y SU EFECTO EN LA ESTABILIDAD DE LA TINTA ELECTROCATALÍTICA Y EL DESEMPEÑO DE EME's

J. Roberto Flores Hernández¹, F. Isaías Martínez², 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, jrfflores@iie.org.mx

Modalidad: oral

RESUMEN

El control del tamaño de partícula suspendida es un factor importante en la preparación de la tinta catalítica para obtener una buena estabilidad de la misma y un depósito exitoso en la fabricación de los Ensamblados Membrana-Electrodo (EME's por sus siglas en español). Típicamente la tinta catalítica es una mezcla de platino soportado en carbón, ionómeros y solventes. La interacción entre estos diferentes componentes define la estabilidad ó inestabilidad de la tinta catalítica. En la literatura se ha reportado el uso de algunos dispersantes, surfactantes y defloculantes para estabilizar la tinta catalítica, sin embargo la adición de estos materiales a menudo interfieren los sitios activos del catalizador. En este trabajo se estudió el uso de un tensoactivo en diferentes concentraciones para la preparación de la tinta catalítica con el propósito de mejorar su estabilidad como suspensión. Algunos EME's fueron fabricados para determinar la concentración adecuada de tensoactivo y obtener el mejor desempeño electroquímico. Los resultados de la caracterización física y electroquímica de los EME's (morfología y estructura de la capa catalítica, curvas de polarización, voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica) son presentados. Una estabilidad de al menos 20 días de la tinta catalítica fue obtenida.

1. Introducción

Una celda de combustible tipo PEM (celda de combustible de membrana de intercambio protónico), es una celda capaz de producir energía eléctrica que puede ser aprovechada para realizar trabajo. La celda consiste en una membrana de electrolito sólido, comúnmente Nafion[®], capas catalíticas, difusores, placas bipolares, sellos, placas colectoras de corriente, entre otros componentes.

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) se trabaja con celdas de combustible tipo PEM, los gases de alimentación para este tipo de celdas de combustible son típicamente hidrógeno y oxígeno que se alimentan por el ánodo y cátodo respectivamente. El catalizador comúnmente empleado para esta reacción es Pt/C. Para evitar el uso de grandes cantidades de platino, la tendencia es utilizar partículas de Pt de tamaño nanométrico. Sin embargo, existe un límite en el cual la disminución del tamaño de estas nanopartículas es útil para incrementar la actividad catalítica¹.

Una celda de combustible eficiente debe cumplir que la capa catalítica tenga una porosidad tal que las moléculas de oxígeno y de hidrógeno puedan llegar a las partículas de Pt en donde se realiza la catálisis además de permitir la salida del agua (producto de la reacción). Debe tener una cantidad adecuada de Nafion[®] tal que exista una red de conducción de protones desde el sitio de catálisis en el ánodo hasta el sitio catalítico ubicado en el cátodo para poder completar la reacción. Todas estas características llevan a un compromiso en la cantidad de Pt y negro de carbón que puede utilizarse, la cantidad de dispersión de Nafion[®], y la porosidad de la estructura tridimensional².

A la unión de las capas catalíticas con el electrolito sólido (membrana) se le conoce como Ensamble Membrana-Electrodo (EME). En la preparación de EME's por el método de rociado el problema principal es la estabilidad de la tinta catalítica. La estabilidad de una tinta catalítica se encuentra determinada por una serie de factores fisicoquímicos como la diferencia de densidades entre el medio de dispersión y la fase

dispersa, la viscosidad y las interacciones de Van der Waals entre la fase dispersa y la energía interfacial entre otros³.

La estabilidad actual de la tinta catalítica con la que se fabrican los EME's en el IIE es reducida, ver Figura 1. Como se mencionó anteriormente en este trabajo se busca incrementar la estabilidad de la tinta catalítica mejorando las interacciones entre el medio de dispersión con el medio disperso a través de cambiar las propiedades interfaciales vía tensión superficial. Con este propósito se eligió trabajar con un tensoactivo. El propósito de este agente humectante es el de cambiar las propiedades superficiales del negro de carbón con el propósito de mejorar la estabilidad de dispersión de las partículas.

2. Parte experimental

Todas las tintas catalíticas se prepararon a temperatura ambiente en viales con una capacidad de 6 ml. Los reactivos utilizados para preparar las tintas catalíticas fueron grado reactivo analítico. El agua utilizada fue desionizada con una resistividad de 17.8 MΩcm. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica. Para preparar las tintas catalíticas se adiciona el medio de dispersión al vial, variando la composición según cada experimento, y el catalizador. Las tintas se mantuvieron en agitación en un baño ultrasónico marca BRANSON, modelo 1510 con una frecuencia de operación de 40kHz hasta su homogenización. Después de esto cada tinta fue empleada para fabricar los EME's mediante la técnica de rociado. Se preparo una tinta catalítica base (sin tensoactivo), y tres tintas catalíticas con diferentes concentraciones de tensoactivo.

Las micrografías para observar la morfología de las capas catalíticas se obtuvieron con un DSM 960 ZEISS West Germany. Las muestras no requirieron preparación para su observación al microscopio. Los cortes transversales se hicieron sumergiendo las muestras en nitrógeno líquido para después fracturarlas con ayuda de un par de pinzas.

Para la caracterización electroquímica se realizaron voltamperometrias cíclicas y curvas de polarización con un potenciostato Solartron modelo SI 1287. En las curvas de polarización el barrido se hizo de 0 V a 0.84 V a una velocidad de 10 mV/s, mientras

que las voltamperometrias cíclicas se realizaron de 0 a 0.8 V a una velocidad de 40 mV/s. Las mediciones de impedancia se hicieron con un Analizador de Ganancia de Fase marca Solartron modelo 1260A. Los espectros de impedancia fueron tomados en un rango de frecuencia de 10 000 a 0.1 Hz a 0.3 V. Ambos equipos acoplados a un Power Booster modelo 11290 marca Solartron.

3. Resultados y discusión

Primero se probó que el tensoactivo tuviera un efecto estabilizador en la tinta catalítica.

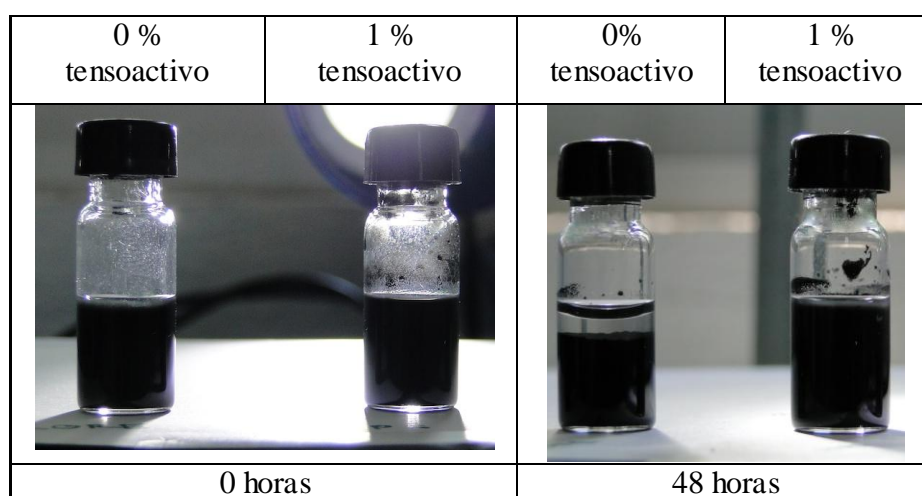


Figura 1. Comparación de la estabilidad de la tinta catalítica sin y con tensoactivo.

Se puede observar en la Figura 1 una precipitación apreciable en la tinta catalítica base a partir de los dos días de haber sido fabricada, mientras que en la tinta con 1 % de tensoactivo no hay rastros de precipitación.

Una vez que se comprobó el incremento de la estabilidad de la tinta catalítica usando tensoactivo, se decidió investigar tres concentraciones de tensoactivo (0.25, 0.5 y 1 % en peso) para evaluar su efecto en la estabilización de la tinta catalítica. Se observó que entre mayor fue la concentración de tensoactivo utilizado, la estabilidad de la tinta catalítica se incremento, como se puede observar en la Figura 2.

Además de estudiar el efecto de la concentración del tensoactivo en la estabilidad de la tinta catalítica, se fabricaron EME's con cada una de las diferentes concentraciones de tensoactivo antes mencionadas para evaluar su desempeño electroquímico. Al mismo tiempo se preparó un EME sin utilizar tensoactivo en la composición de la tinta catalítica y él cual se utilizó como referencia.










Tiempo	0.25 % tensoactivo	0.5 % tensoactivo	1 % tensoactivo
0 días			
8 días			
12 días			

Figura 2. Efecto de la concentración del tensoactivo en la estabilización de la tinta catalítica

De las curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para cada uno de los EME's fabricados con y sin tensoactivo (Figura 3), se observa que existe una disminución gradual del área activa del Pt (disminución de la altura tanto de la curva de desorción

como de adsorción del hidrógeno) conforme se incrementa la cantidad de tensoactivo en el EME.

Por otro lado, analizando las curvas de polarización se observa que el tensoactivo tiene un efecto negativo en cuanto al desempeño del ensamble membrana electrodo (ver Figura 4), probablemente por una disminución del área activa de catalizador. Sin embargo, para la concentración de tensoactivo de 0.25 % el efecto es prácticamente nulo para potenciales de operación de la celda menores 0.6 V. Asimismo, se observa que a altas densidades de corriente la pendiente no tiene un cambio significativo por lo que se puede pensar que no hay problemas difusivos adicionales por presencia del tensoactivo.

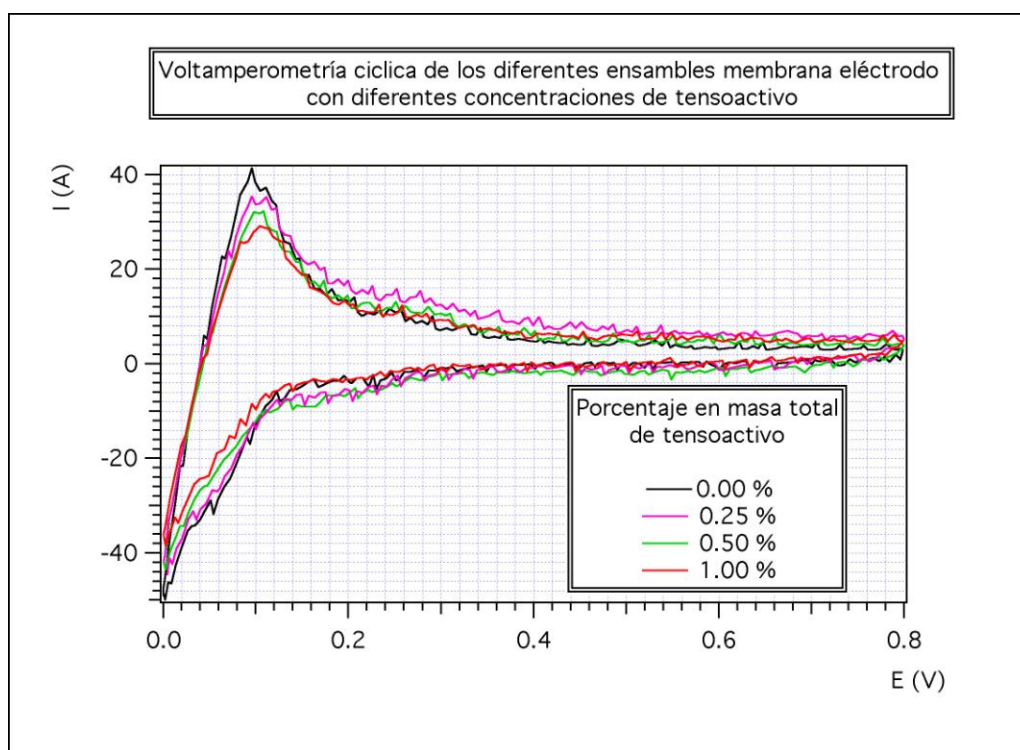


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas obtenidas en los EME's fabricados con diferentes concentraciones de tensoactivo, 0.00, 0.25, 0.50 y 1.00 % respectivamente.

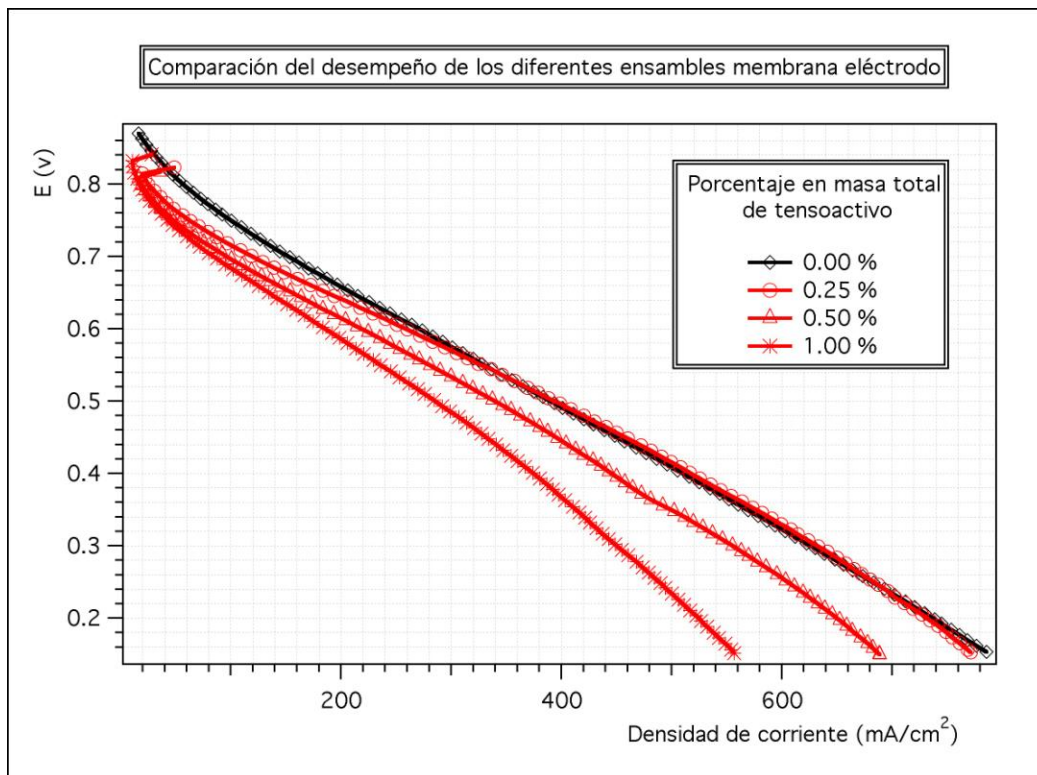
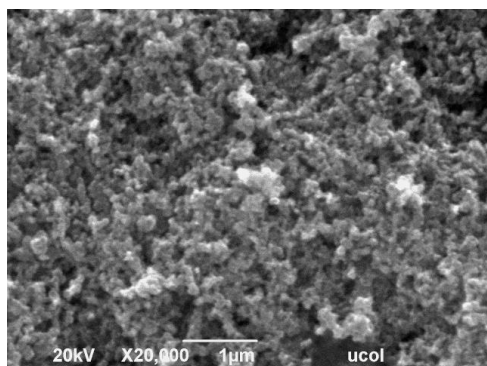
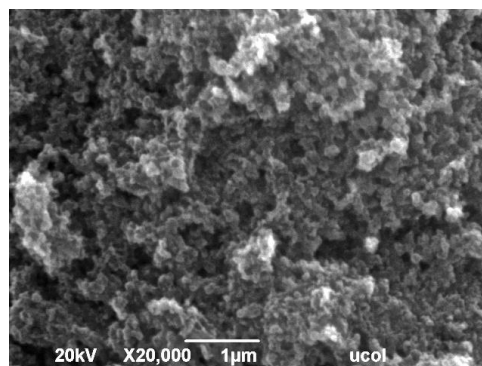


Figura 4. Curvas de polarización obtenidas en los EME's con concentraciones de tensoactivo de 0.00, 0.25, 0.50 y 1.00 %.

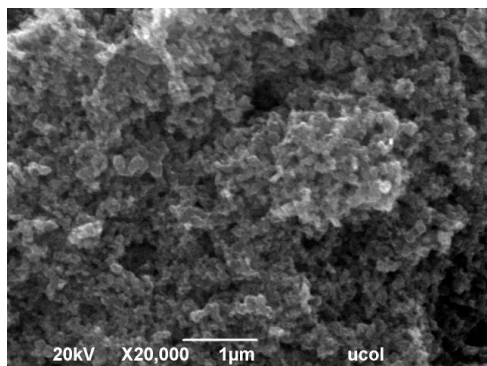
Observando las micrografías obtenidas de los EME's en el microscopio electrónico de barrido (Figura 5), se puede apreciar que las morfologías, los tamaños de los aglomerados y de poros son semejantes. Con base en estos resultados es difícil atribuir los cambios en el desempeño de los EME's a factores estructurales de las capas catalíticas de los electrodos.



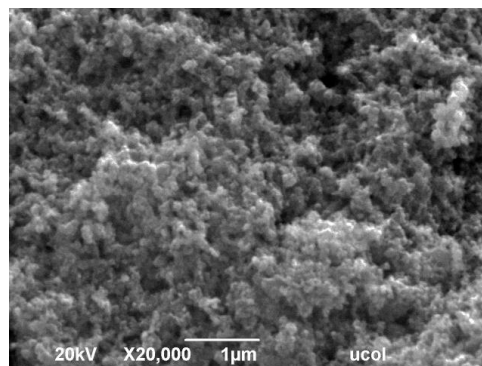
0% tensoactivo



0.25 % tensoactivo



0.5 % tensoactivo



1 % tensoactivo

Figura 5. Vistas de la sección transversal de la capa catalítica de los EME's caracterizados.

Analizando los espectros de impedancia en la Figura 6 se puede ver que la resistencia óhmica de la celda de combustible es relativamente la misma cuando se ensamblan los diferentes EME's. La diferencia es más notable cuando la concentración de tensoactivo es de 1 % en peso. Por esta razón, se cree que el tensoactivo no esta impidiendo de manera importante el flujo protónico y eléctrico.

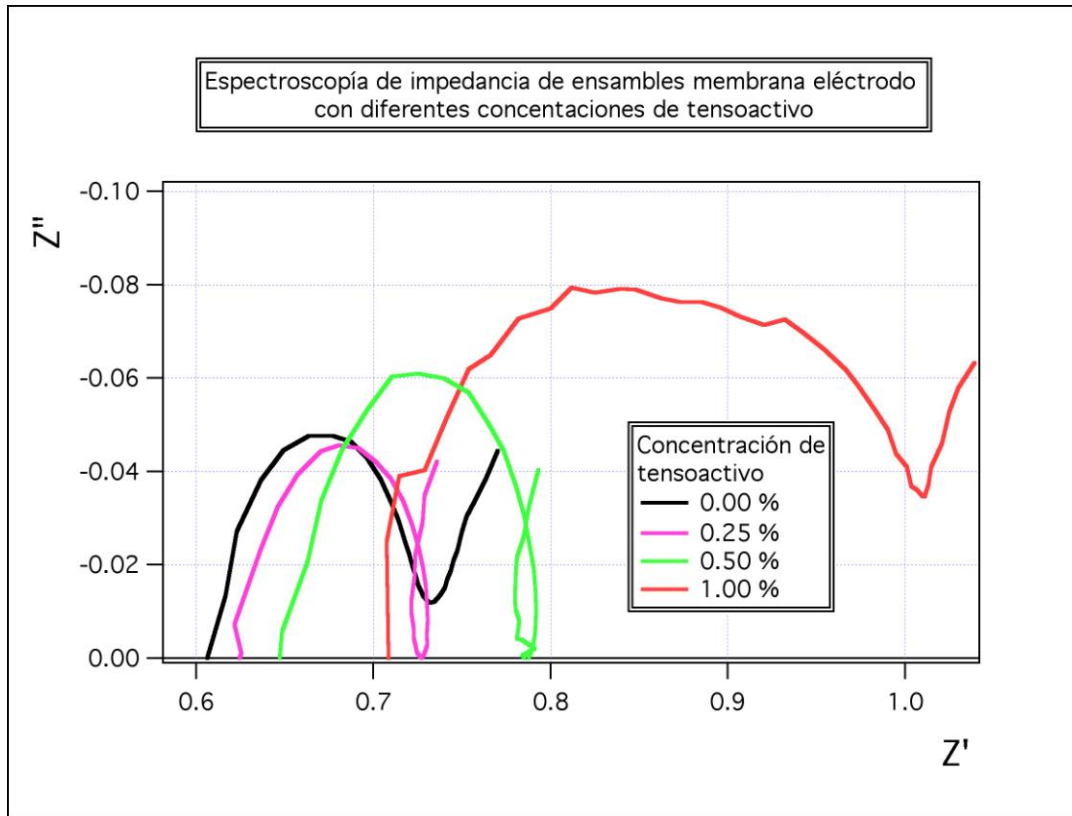


Figura 6. Diagramas de Nyquist para los diferentes EME's con concentraciones de tensioactivo de 0.00, 0.25, 0.50 y 1.00 % respectivamente.

Se sabe que la relación general entre el potencial y la corriente⁴ es:

$$i = i_0 \left[\frac{C_O}{C_O^*} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{C_R}{C_R^*} e^{\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}} \right] \quad (1)$$

dónde,

i_0 = densidad de corriente de intercambio

C_O = concentración de oxidante en la superficie del electrodo

C_O^* = concentración de oxidante en el seno del flujo

C_R = concentración de reductor en la superficie del electrodo

C_R^* = concentración de oxidante en el seno del flujo

F = constante de Faraday

T = temperatura

R = constante de los gases

a = orden de reacción

n = número de electrones intercambiados

η = sobrepotencial ($E - E_0$)

La expresión que relaciona la corriente de intercambio con la resistencia a la transferencia de carga⁵ (R_{ct}) está dada por:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFj_0} \quad (2)$$

Del diagrama de Nyquist no se puede evitar comentar que a pesar de que la resistencia óhmica es muy similar, la resistencia a la transferencia de carga es significativamente diferente entre los EME's caracterizados. Además, se observa que este valor de resistencia se incrementa al incrementar la carga de tensoactivo. Ya que el área activa de platino se relacionó con el área geométrica del electrodo (igual para todos), se supuso que el área activa de los EME's era constante. Sin embargo, el área activa de los EME's con diferentes composiciones fue disminuyendo conforme se incrementó la carga de tensoactivo, por lo cual al normalizar el valor de resistencia el área activa del electrodo fue disminuyendo, por lo que la concentración de oxidante en la superficie del electrodo no fue constante, de manera tal que la concentración aparente de oxidante y reductor sobre el electrodo disminuyó, por lo cual el valor de la resistencia de transferencia de carga fue aumentando por efecto de la disminución aparente de la concentración de oxidante sobre el catalizador. Sin embargo si el valor de resistencia se encontrará normalizado por el área activa de platino presente en el ensamble membrana electrodo se observaría que el valor de concentración de oxidante y reductor en la superficie del catalizador sería constante, por lo que el valor de resistencia de transferencia de carga sería constante.

Por lo que al disminuir la concentración aparente de oxidante en la superficie del electrodo se disminuye la corriente que produce el sistema y la resistencia de transferencia electrónica se incrementa, como se observa en la Figura 6.

Dada la suposición hecha en este experimento de que el área electroactiva de platino es constante, el incremento en el valor de transferencia de carga en los ensambles membrana electrodo muestra de manera indirecta el efecto de disminuir la cantidad de platino disponible para la reacción.

4. Conclusiones

El uso de tensoactivo en la fabricación de los EME's tiene un efecto negativo en su desempeño, sin embargo, empleando concentraciones pequeñas como 0.25% en peso, el efecto es prácticamente nulo, a concentraciones de 0.5% es difícil decir si presenta un efecto negativo o no, pero la evidencia muestra que en general se ve una pérdida pequeña en el desempeño. A concentraciones de tensoactivo de 1% en peso, la baja en el desempeño es ya notable, por lo que es importante controlar la cantidad de tensoactivo teniendo en cuenta el costo y beneficio en la fabricación de los EME's.

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. Asimismo, agradecemos al Dr. Jesús Porcayo del IIE por el apoyo brindado para realizar el análisis de las muestras en el SEM.

6. Referencias

- [1] J. D. Snyder, Y. A. Elabd, *Journal of Power Sources*, 186, 385, (2009).
- [2] S. J. Shin, J. K. Lee, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. S. Chun, I. H. Oh, *Journal of Power Sources* 106, 146, (2002).
- [3] R. F. Probstein, *Physicochemical Hydrodynamics – An Introduction*, p. 237-276, 305-362, Wiley and Sons, New York, (2003).
- [4] http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm
- [5] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wawng, J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells Fundamentals and Applications*, Springer, Vancouver Canada, (2010).