

**MODIFICACIÓN DE LA POROSIDAD EN LA CAPA CATALÍTICA DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO EMPLEANDO AGENTES FORMADORES DE POROS.**

J. Roberto Flores Hernández<sup>1</sup>, Brenda Reyes<sup>2</sup>, Romeli Barbosa P.<sup>3</sup>, Ulises Cano Castillo<sup>1</sup>, Lorena Albarrán<sup>1</sup>,

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

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

<sup>3</sup>CIE-UNAM, Av. Xochicalco s/n, Col. Centro, 62580, Temixco, Morelos. México

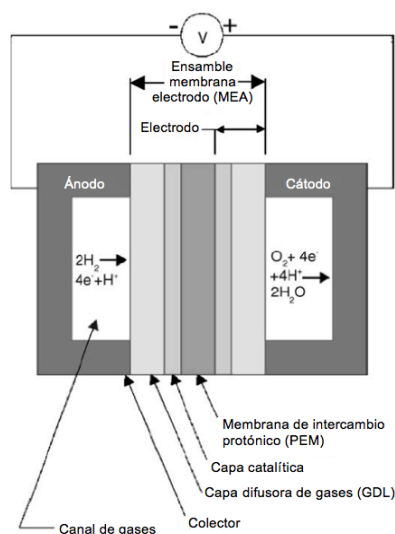
Tel. (777)3623811, ext.7781, Fax (777)3623881, ext. 7781, jrflores@iie.org.mx

**RESUMEN**

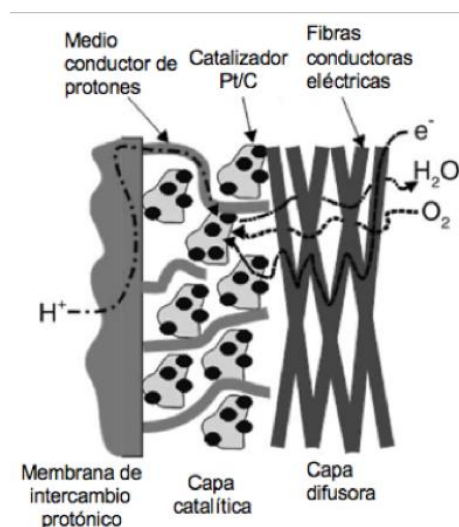
Los Ensamblados Membrana-Electrodo (MEA's) son la parte más importante en las celdas de combustibles tipo PEM, ya que en su interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que hacen posible la generación de electricidad. El MEA está compuesto de una membrana de intercambio protónico a la cual se le impregna en ambos lados una capa catalítica normalmente de platino soportado en carbón. Dependiendo de la técnica empleada en su fabricación (atomizado, serigrafía, brocha, reducción química, etc.), las propiedades del MEA pueden ser diferentes en cuanto a porosidad, distribución del catalizador, grosor y estructura de la capa catalítica, así como la calidad de la unión entre la capa catalizadora y la membrana, etc. Actualmente, la porosidad de los electrodos es generada por la evaporación del isopropanol (solvente utilizado en la tinta) durante el proceso de fabricación que se realiza en el IIE. En este documento se presentan los resultados obtenidos al integrar un agente poroso a la composición base de la tinta catalítica que se utiliza en la fabricación de MEA's en el IIE.

## 1.- Introducción

El corazón de las celdas de combustible tipo PEM es el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA por sus siglas en inglés), donde se llevan a cabo las reacciones de descomposición de hidrógeno (ánodo) y la reducción de oxígeno (cátodo) para formar agua, calor y electricidad, ver Figura 1a. El MEA consiste en una membrana de intercambio protónico, capas catalíticas y capas difusoras de gases (GDL por sus siglas en inglés). Este MEA se coloca entre dos placas con campos de flujo, para permitir la alimentación y salida de los gases de reacción. Cuando se quiere obtener mayores voltajes, normalmente los MEA's se colocan apilados en serie entre placas bipolares para formar un stack. 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 lo cual, dicha región 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 1b.

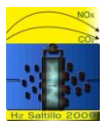


(a)



(b)

**Figura 1.** Esquema típico de una celda de combustible tipo PEM (a) y estructura que debe tener la capa catalítica para el transporte de gases, protones, electrones y agua en una celda tipo PEM (b).



Un electrodo efectivo es aquel que favorece los procesos de transporte requeridos para la operación de la celda de combustible. Los procesos de transporte requeridos son: el transporte de protones de la membrana al catalizador, el de los electrones del colector al catalizador a través de la GDL y el transporte de los gases reactivos y productos por y desde la capa catalítica a los canales de gases<sup>1</sup>. Actualmente se utilizan en la capa catalítica electrodos porosos debido a que proveen un área superficial activa mayor, sin embargo, un problema común de estos electrodos es que generan tortuosidades en el material y un mal diseño de la microestructura podría promover sitios no activos del catalizador.

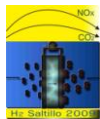
Según la estructura que se obtenga se tendrán distintos comportamientos eléctricos, iónicos, hidráulicos y catalíticos que influirán directamente en el desempeño electroquímico de la capa catalítica, los cuales repercutirán directamente en la respuesta global de la celda. En la elaboración de los electrodos es importante la composición y la técnica de depósito utilizada, éstos determinan la morfología y estructura de los elementos que conforman la capa catalítica, cabe mencionar que el actual trabajo solo se enfocará en el estudio de la composición del electrodo.

Actualmente la porosidad de la capa catalítica se debe solamente a la evaporación de disolvente y a la técnica de manufactura empleada para realizar los ensambles (atomizado), por lo que se ha introducido un agente formador de poros a la composición de la capa catalítica (carbonato de amonio), buscando promover una estructura porosa. Variando la carga de este agente formador de poros, se estudió su estructura por medio de imágenes obtenidas con microscopia electrónica de barrido; mientras que la influencia de estas estructuras en la MEA se estudiaron mediante curvas de polarización, voltamperometría cíclica e impedancia electroquímica. Para verificar que el proceso de eliminación del agente formador de poros no afecta los componentes de la capa catalítica, se realizó un análisis termogravimétrico a las muestras.

## 2.- Condiciones experimentales

### *Manufactura de los MEA's*

Para la elaboración de los Ensamblados Membrana-Electrodo se prepararon tintas con los siguientes componentes: como electrolito una dispersión de Nafion<sup>®</sup> al 5% (DuPont), como catalizador Pt soportado en carbón Vulcan XC-72 al 20% (E-tek), como disolvente agua desionizada e isopropanol (Fermont 06095) y por último el agente formador de poros carbonato de amonio (Fermont 17052) variando su contenido en cada ensamble. Las tintas se agitaron por una hora en ultrasonido (baño ultrasónico Bransons 1510 con una frecuencia de operación de 40 kHz) y se depositaron sobre el difusor (papel Toray BC30) por medio de la



técnica de atomizado y se dejaron secar en el horno por 30 minutos a 130 °C para eliminar el carbonato de amonio<sup>2,3</sup> y promover la formación de poros. Por último los ensambles se prensaron en caliente a 130°C durante 3 minutos a una presión de 50Kg/cm<sup>2</sup> junto con la membrana Nafion<sup>®</sup> 117, para formar MEA's de 5cm<sup>2</sup> de área activa.

De las diferentes cantidades de agente formador de poros que se reportan en la literatura<sup>2,3</sup> se tomó un valor de 25% en peso de la tinta en seco como la cantidad base para nuestro experimento. A partir de este valor se varió la carga del porógeno en 0.0, 0.5, 1.0 y 1.5 veces la reportada en la literatura, lo que corresponde a 0.0, 12.5, 25.0 y 37.5 % en peso del total de la tinta en seco.

### *Caracterización electroquímica de los MEA's*

#### Curvas de Polarización

Se obtuvieron las curvas I-E utilizando una celda de caracterización ElectroChem de 5 cm<sup>2</sup>, el MEA se colocó entre un plato monopolar con canales de flujo horizontales de serpentín en el ánodo y un plato monopolar con canales de flujo verticales en el cátodo. Los flujos de ambos gases reactantes fueron controlados para una relación estequiométrica 1.0/1.3 de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, ambos gases de alta pureza. Antes de realizar esta prueba se acondicionó el ensamble, operando la celda en las condiciones de caracterización durante 30 minutos a 0.6V, a una temperatura de celda de 70°C y una presión absoluta de los gases 10psi. El barrido de potencial se realizó desde circuito abierto hasta alcanzar una densidad de corriente límite mediante un potenciostato (Solartron SI1287).

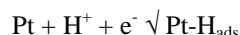
#### Voltamperometría cíclica

Por medio de esta técnica se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. En el caso de una celda tipo PEM la caracterización se realiza en un electrodo por separado pero *in-situ*, es decir dentro de la celda pero utilizando solo un compartimiento de la celda como simulador de un electrodo de referencia. El cátodo de la celda (electrodo de trabajo) es purgado con nitrógeno mientras se alimenta hidrógeno en el compartimento del ánodo. Este último compartimento es utilizado como contra electrodo y electrodo de referencia (CE/RE) conociendo que la polarización de dicho electrodo es relativamente pequeña comparada con la polarización impuesta por el cátodo de la celda.

Al hacer el barrido de potencial cíclico sobre el electrodo se obtienen voltamperogramas que caracterizan el platino que está accesible a reaccionar. Esto se obtiene integrando los picos de desorción y absorción de

hidrógeno que resultan de los barridos hacia delante y de regreso respectivamente, ayudando a estimar el área superficial electroactiva del electrocatalizador.

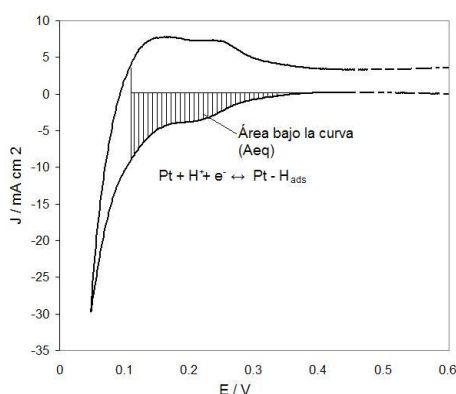
La reacción de interés es la reducción electroquímica de protones ( $H^+$ ) y subsecuentemente el depósito de hidrógeno atómico en la superficie del electrocatalizador de platino, el cual es:



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 2 muestra una curva típica de voltamperometría cíclica *in situ* para una celda de combustible tipo PEM y la región que se integra para obtener  $A_{eq}$

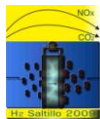


**Figura 2.** Voltamperometría cíclica *in-situ* en una celada tipo PEM y el área bajo la curva para estimar el área electroactiva.

El área superficial electroactiva (ASE) del catalizador es calculada mediante la ecuación 2, donde  $q$  es la densidad de carga,  $\Gamma$  la cantidad estabilizada de la carga para reducir una monocapa de protones sobre Pt ( $\Gamma=210\mu C/cm^2$  Pt) y  $L$  el contenido de Pt en el electrodo, [4].

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

La determinación del área electroactiva para los diferentes ensambles se llevó a cabo a una temperatura de 35°C. El ánodo fue drenado con  $H_2$  para ser utilizado como electrodo de referencia y como contra electrodo, mientras que el cátodo (electrodo de trabajo) fue drenado con  $N_2$ . La presión absoluta de los gases fue 10psi.



### Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia es una técnica electroquímica en la cual se aplica al sistema estudiado una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (potencial o corriente) de pequeña amplitud a distintas frecuencias. La respuesta obtenida, también es sinusoidal y se compara con la perturbación para conocer la impedancia a cada frecuencia aplicada. La relación perturbación-respuesta es expresada como una cantidad vectorial, y está determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, la cual define la magnitud de la impedancia  $|Z|$ , y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase ( $\theta$ ) del vector impedancia. En la caracterización de la celda de combustible tipo PEM la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica tiene un gran potencial para evaluar las capas catalíticas, la membrana y todo el ensamble en conjunto<sup>5</sup>. El equipo utilizado para las mediciones fue un analizador de frecuencia (FRA-SOLARTRON SI1260), esta técnica se utilizó en un intervalo de frecuencia de 100 Hz a 10kHz, evaluando la celda a potencial de circuito abierto.

### *Verificación de los componentes debido al proceso de eliminación del carbonato de amonio*

#### Análisis Termogravimétrico

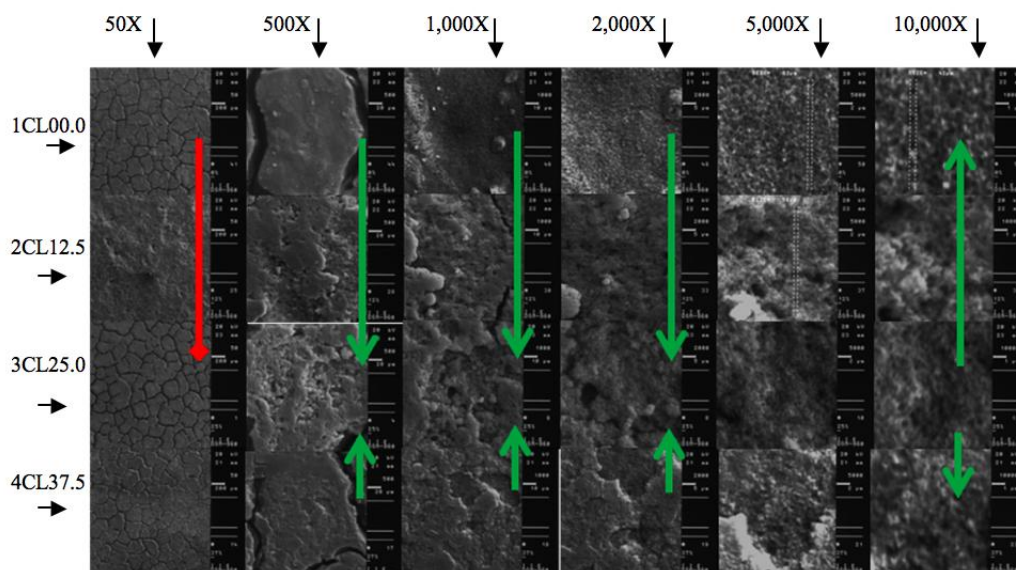
Para verificar si el tratamiento térmico utilizado para la eliminación del carbonato de amonio fue adecuado, es decir no hubo pérdida de otro componente de la capa catalítica, se realizó un análisis termogravimétrico midiendo la pérdida de peso de la muestra como función de la temperatura, lo que da la estabilidad térmica de los materiales. Los análisis se realizaron a los componentes de la capa catalítica por separado (Catalizador Pt/C, papel toray y a la membrana de Nafion<sup>®</sup> sin otro componente) y en el ensamble con 0% del agente porógeno. Todas las muestras se analizaron bajo atmósfera de oxígeno y en un rango de temperaturas de 20 a 900°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min.

### **3.- Resultados y discusión**

#### Imágenes del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

En la Figura 3 se presentan las imágenes del SEM para los electrodos manufacturados. A 50 aumentos (50X) no se encontró una tendencia clara sobre la estructura de la capa catalítica, ya que el electrodo con 12.5% de carga de porógeno no presenta grietas (o islas) evidentes. Sin embargo a 500, 1000, 2000 y 5000 de magnificación, la microestructura cambia: al introducir el agente formador de poros existe una tendencia a aumentar el tamaño de poros y aglomerados mientras se aumenta la carga del porógeno para las muestras con 12.5 y 25% de carga de porógeno y una disminución de estos tamaños para las muestras con 37.5% de carga de porógeno. Esta disminución en los tamaños de poros y aglomerados al tener la mayor cantidad de carga de

porógeno puede ser debida a un colapso en la estructura al tener mucho material que fue eliminado durante el pretratamiento. Por otro lado a 10,000 aumentos la tendencia del tamaño de los microporos parece ser inversa: la capa catalítica con 25% de carga de agente poroso tiene los microporos de menor tamaño y este tamaño se incrementa al disminuir o aumentar la carga de porógeno.



**Figura 3.** Microscopia de electrodos manufacturados. La magnificación aumenta por columnas de izquierda a derecha de 50 hasta 10,000 aumentos y de arriba hacia abajo por renglones la carga de porógeno aumenta de 0.0 a 37.5% de carga de porógeno.

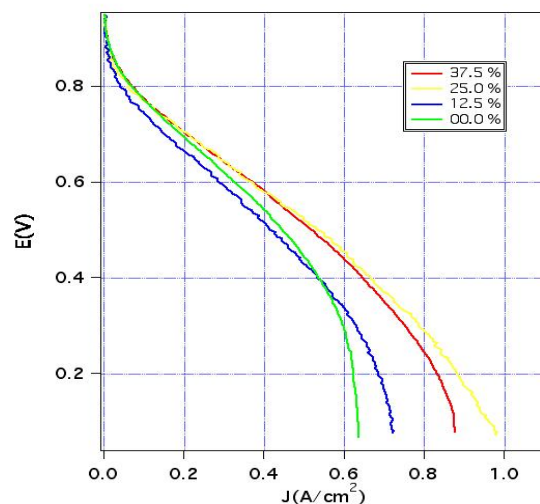
Es importante recalcar que las interpretaciones de este estudio preliminar deben ser sustentadas más adelante mediante otras técnicas (ejemplo: porosimetría, EIS exclusivo de la capa catalítica, TEM, etc.)

#### Caracterización electroquímica de los MEA's

##### Curvas de Polarización

En la Figura 4 se muestran las curvas de polarización de diferentes electrodos a las mismas condiciones de operación. De estas gráficas se puede observar que la carga de porógeno afecta principalmente la región de transporte de masa. Debido a que el transporte de masa es un fenómeno afectado por la permeabilidad de los gases, se puede deducir que al ir aumentando la cantidad de porógeno en la capa catalítica la permeabilidad de los gases aumenta hasta encontrar un máximo entre 25 y 37.5% de carga de porógeno, lo cual es congruente con las imágenes observadas al microscopio electrónico de barrido y nos hace suponer que a cerca del 37.5% de carga de porógeno la estructura colapsa.

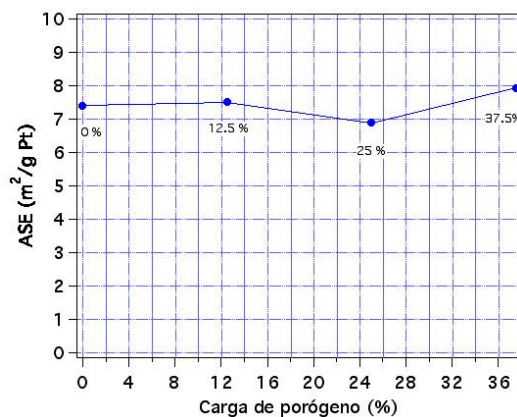




**Figura 4.** Curvas de polarización de las celdas caracterizadas con los electrodos manufacturados.

#### Voltamperometría cíclica

En la figura 5 se presentan los resultados del área electroactiva calculada mediante voltamperometría cíclica in-situ para los ensambles caracterizados. La tendencia del área electroactiva de los electrodos con diferentes cargas de porógeno no es clara, aunque parece tener una tendencia lineal, lo que hace pensar que el porógeno no promueve una mayor cantidad de sitios activos, solamente un mejor transporte de masa. Será necesario realizar futuros experimentos en base a un diseño de experimentos que permita comprobar estos resultados de forma estadística.

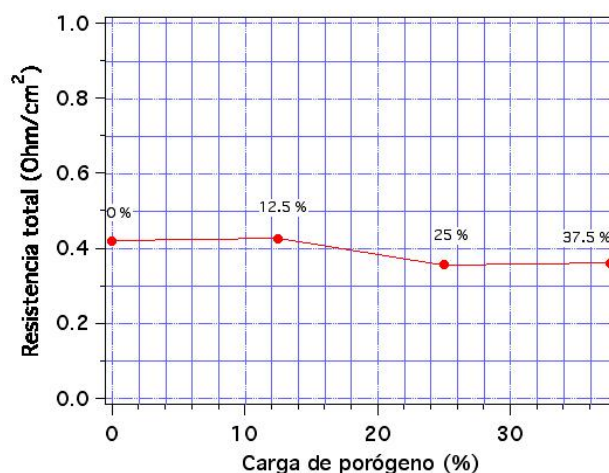


**Figura 5.** Área superficial electroactiva de las celdas con los electrodos manufacturados



### Espectroscopía de impedancia electroquímica

Por esta técnica se determinó la resistencia total de la celda, es decir la resistencia iónica y óhmica de todas las partes que componen la calda. La Figura 6 muestra los resultados obtenidos con los electrodos modificados.



**Figura 6.** Resistencia total de la celda empleando los diferentes electrodos manufacturados.

Se observa que el cambio en la resistencia es poco significativo, con una tendencia a disminuir conforme se aumenta la carga de porógeno. La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica muy poderosa de la cual se pueden obtener muchos parámetros, los resultados obtenidos en este estudio preliminar orientarán sobre las técnicas que se requieren implementar para la validación de la simulación estructural: (1) resistencia óhmica y eléctrica por separado y solo para la capa catalítica; (2) transporte de masa solo de la capa catalítica; (3) caracterización de la celda completa.

### *Verificación de los componentes debido al proceso de eliminación del carbonato de amonio*

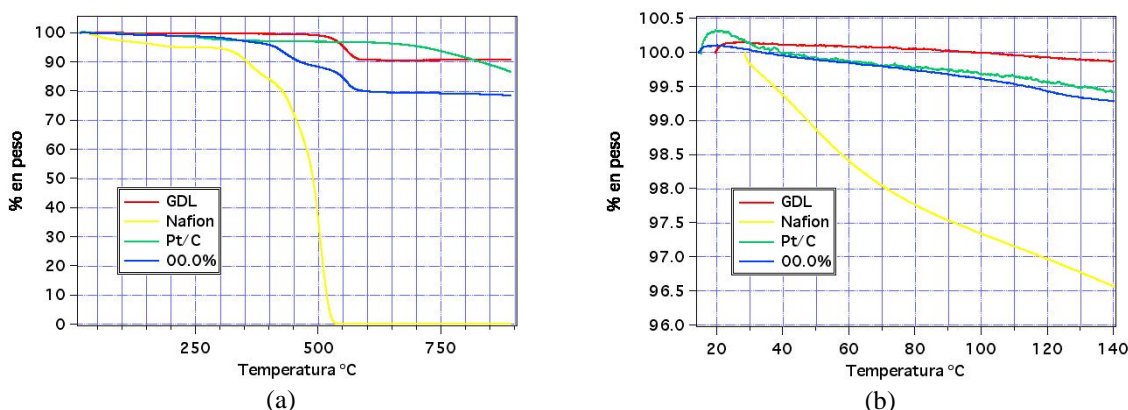
#### Análisis Termogravimétrico

De la Figura 7 se ve que hasta 300°C no hay una pérdida considerable de ninguno de los materiales que constituyen la capa catalítica, ni de la capa catalítica una vez manufacturada (0% de porógeno), por lo que se asume que antes de 130 °C los componentes solamente han perdido cierta cantidad de agua que acumulan en su estructura.

**Tabla I.** Muestras analizadas mediante análisis termogravimétrico.

Muestra	Descripción
Pt/C	Material referencia 1. Polvos de Pt/C
GDL	Material referencia 2. Papel toray (GDL) sin carga catalítica.
Nafion	Material referencia 3. Membrana de Nafion® sin otro componente.
0%	Capa catalítica sin porógeno depositada sobre el papel toray.

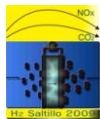
También vale la pena notar que la capa catalítica manufacturada (0% de porógeno) tiene dos pérdidas apreciables (aproximadamente entre 450 y 550 °C respectivamente), la primera pérdida puede corresponder a algún componente del Nafion®, mientras que la segunda a la descomposición del GDL.



**Figura 7.** Análisis termogravimétrico completo (de 20 a 900 °C) de los diferentes componentes de la capa catalítica por separado y una vez que han sido utilizados en la manufactura de un MEA (a). Ampliación de una parte del análisis termogravimétrico (de 20 a 140 °C) de los diferentes componentes de la capa catalítica por separado y una vez que han sido utilizados en la manufactura de un MEA (b).

#### 4.- Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir que la carga con 25% de porógeno es la que promueve una mejor estructura de la capa catalítica, permitiendo un mejor transporte de masa, ya que a 37 % se observa un colapso en la estructura y un menor transporte de masa, basándose en las imágenes al microscopio electrónico de barrido y a las curvas de polarización realizadas. Sin embargo, contrario a lo esperado, el porógeno parece no promover una mayor cantidad de sitios activos, quizá debido a que cierta cantidad de porógeno bloquea estos sitios, para saberlo, será necesario realizar más experimentos que nos permitan hacer un análisis



estadístico de los datos. Las interpretaciones de este estudio preliminar deben ser sustentadas más adelante mediante otras técnicas (porosimetría, EIS exclusivo de la capa catalítica, TEM, etc.).

### 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.

### 6.- Referencias

- <sup>1</sup>S. Litster, G. M. *Journal of Power Sources*, 130, (2004), 61–76.
- <sup>2</sup>Tatyana V., Reshetenko, H.-T. K., Ho-Jin Kweon, *Journal of Power Sources* 171, (2007), 433–440.
- <sup>3</sup>Ying Songa, Y. W., Hui Xu, Minkmas Williams, Yuxiu Liu, Leonard J. Bonville, H. Russell Kunz, James M.
- <sup>4</sup>K. R. Cooper, et al., *Experimental Methods and Data Analyses for polymer electrolyte Fuel cell*, Scribner Associates Inc. 2005.
- <sup>5</sup>Roni Fábio Dalla Costa, et al., *Journal of Membrane Science*, 215, (2003), 115–28.