

### **Estudio para incrementar el tiempo de estabilización de una tinta catalítica para facilitar la fabricación de ensambles membrana-electrodo.**

J. Roberto Flores Hernández<sup>1</sup>, F. Isaías Martínez Vado<sup>2</sup>, Ulises Cano Castillo<sup>1</sup>, Lorena Albarrán Sánchez<sup>1</sup>

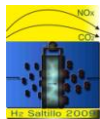
<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Eléctricas. Reforma, Col. Palmira. C.P. 62490

<sup>2</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Interior s/n, Ciudad Universitaria 04510 México D.F.

<sup>1</sup>Tel (777) 3623811 ext. 7781, Fax 3623881 ext. 7781, jrflores@iie.or.com

### **RESUMEN**

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) se ha venido trabajando en un proyecto de infraestructura sobre la tecnología de hidrógeno y celdas de combustible. Dentro de este proyecto se tiene una actividad orientada a la fabricación de Ensamblados Membrana-Electrodo (MEA's). Actualmente se tiene un proceso de fabricación bien establecido para la elaboración de MEA's utilizando la técnica de rociado, asimismo, se tiene una composición base de tinta catalítica con la cual se fabrican MEA's de buena calidad y con buen grado de reproducibilidad. Sin embargo, la inestabilidad de la tinta con respecto al tiempo impide tener una fabricación continua de los MEA's. En este documento se presentan los resultados obtenidos hasta ahora de una investigación que se realiza en el IIE orientada a incrementar la estabilidad de la tinta catalítica adicionando un tensoactivo en diferentes concentraciones, además de incrementar también la concentración de la solución de Nafion®. Se ha encontrado que el efecto de adicionar el tensoactivo a la tinta catalítica genera una disminución cualitativa en los tamaños de aglomerados aunque también disminuye la porosidad en la tinta una vez que se ha secado. Por otro lado, se encontró también que el incrementar el contenido de Nafion® en la tinta catalítica, genera un incremento en la porosidad.



### 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<sup>®</sup>, capas catalíticas, difusores, placas bipolares, sellos, placas colectoras de corriente, entre otros componentes.

En el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) los gases de alimentación para este tipo de celdas de combustible son típicamente hidrógeno y oxígeno, 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 capacidad catalítica<sup>1</sup>.

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 subproducto de la reacción, agua. Debe tener una cantidad adecuada de Nafion<sup>®</sup> 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 Nafion<sup>®</sup>, y la porosidad de la estructura tridimensional<sup>2</sup>.

A la unión de las capas catalíticas con el electrolito sólido (membrana) se le conoce como Ensamble Membrana-Electrodo (MEA). En la preparación de MEA'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, la energía interfacial entre otros<sup>3</sup>.

La estabilidad actual de la tinta catalítica con la que se fabrican los MEA'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 nonilfenol 12 moles etoxilado (NP-12), que es uno de los tensoactivos utilizados ampliamente en pinturas. El propósito de este agente humectante es el de cambiar las propiedades superficiales del negro de carbón con el propósito de observar si hay una mejora en la dispersión de las partículas.

### 2.- Condiciones experimentales

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 primero el catalizador al vial, seguido del medio de dispersión variando la composición según cada experimento. Las tintas permanecieron en agitación en un baño ultrasónico marca BRANSON, modelo 1510 con una frecuencia de operación de 40kHz por un intervalo de tiempo de 1 hora. Una vez homogenizada la tinta catalítica en el baño ultrasónico fue empleada en cada experimento no permitiendo que el tiempo de reposo excediera más de 10 minutos.

El medio de dispersión para los sólidos en cada experimento está compuesto por: solución de Nafion® en suspensión, agua, 2-propanol y tensoactivo en su caso. Los sólidos pueden ser negro de carbón o Pt/C. Cuando se utiliza negro de carbón en lugar de Pt/C se incrementa la masa de sólidos que correspondería a la del Pt, para conseguir la que concentración de sólidos sea constante. El tensoactivo utilizado en todos los casos fue nonilfenol 12 moles etoxilado (NP-12).

Para las tintas catalíticas preparadas para su análisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM) se mantuvo constante la concentración de sólidos, con excepción en la tinta 2. El equipo aquí utilizado fue un DSM 960 ZEISS West Germany. Para mantener la concentración de sólidos se realizó lo siguiente: la masa del componente extra se resta a la masa de 2-propanol utilizado en la composición de la tinta catalítica base.

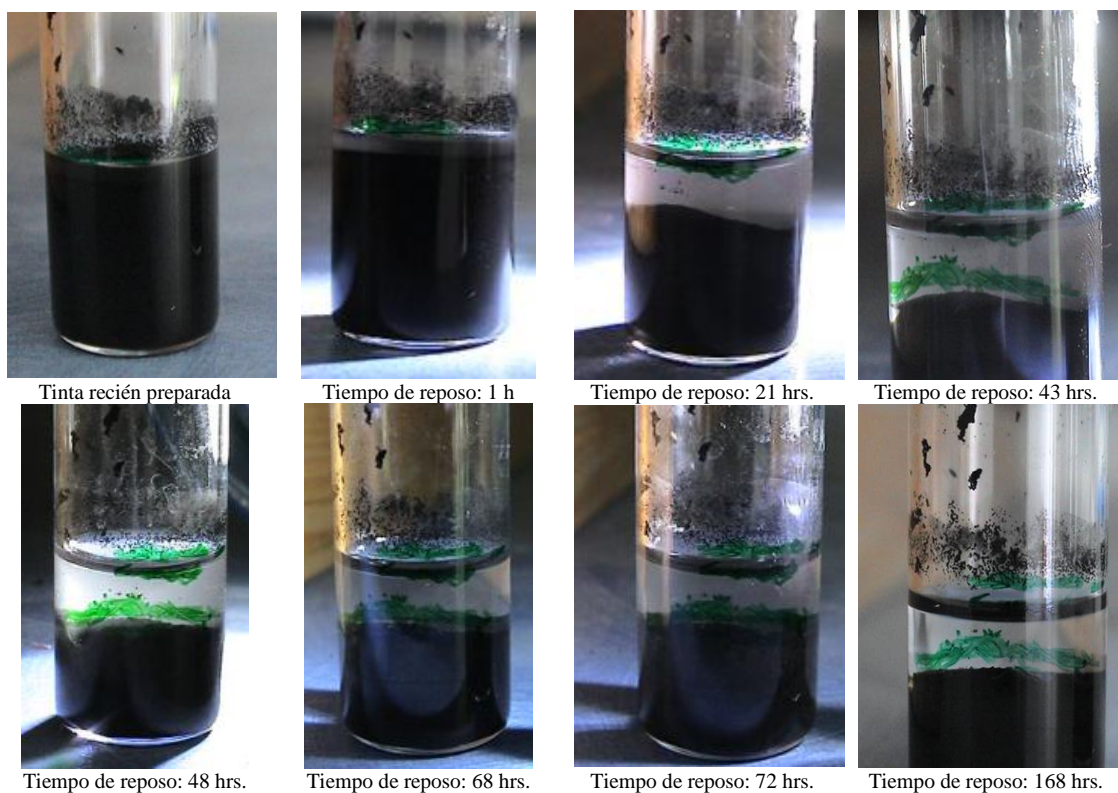
La preparación de las muestras para su observación en SEM se realizó depositando una gota de tinta catalítica con una pipeta de 1 ml sobre un cubre objeto de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente quedando así listas para su análisis.

### 3.- Resultados y discusión

La Figura 1 muestra el proceso típico de sedimentación de la tinta catalítica que se utiliza en la fabricación de MEA's en el IIE. Se puede observar que la estabilidad de la dispersión es inferior a 1 hora (alrededor de 40 minutos), lo que impide preparar volúmenes grandes de tinta para tener una fabricación continua de MEA's. Es necesario señalar que durante el tiempo de reposo en que se mantuvo la tinta, existe una pérdida en el volumen del medio de dispersión debido a la evaporación, a pesar de que los viales se encontraban cerrados. Cuando se cumplen 21 horas de reposo se pierden aproximadamente 0.7 ml, cuando la tinta cumplió 1 semana en reposo la pérdida total del medio de dispersión fue de aproximadamente 1.7 ml. Sin embargo cuando el tiempo de reposo fue de 1 hora, no fue posible detectar pérdida alguna del medio de dispersión. Otro aspecto

que vale la pena resaltar aquí es la presencia de partículas suspendidas en la solución aún después de que la tinta estuvo en reposo por 72 horas. A la semana de estar en reposo (168 horas) se observa ya una solución completamente transparente, lo que evidencia la precipitación completa de las partículas.

Para estudiar el efecto del surfactante se prepararon diferentes tintas con negro de carbón sin platino con las composiciones que se muestran en Tabla 1, donde sólo se varió la concentración de NP-12. Cuando la concentración de NP-12 es del 4% cualitativamente no se observa diferencia alguna con respecto a la tinta base sin platino. Cuando la concentración de NP-12 se incrementa arriba del 4% se observa cualitativamente un incremento en la viscosidad y en la homogeneidad de la tinta.



**Figura 1.** Proceso de sedimentación de la tinta catalítica en reposo con respecto al tiempo. Las marcas verdes se utilizaron para registrar el volumen y la sedimentación de los sólidos durante el proceso.

**Tabla 1.** Concentraciones de NP-12 utilizadas en las diferentes tintas preparadas con negro de carbón. La tinta con 0% de NP-12 corresponde a la tinta base sin platino.

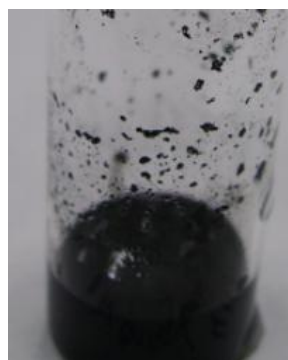
Experimento	Concentración de NP-12
1	0 %
2	4 %
3	13 %
4	17.5 %
5	18.5 %

A concentraciones mayores a 13 % de NP-12 cualitativamente se observa que la suspensión se vuelve muy viscosa y que el negro de carbón pierde afinidad por el medio de dispersión prefiriendo pegarse a las paredes del recipiente de vidrio que a permanecer en el seno del medio de dispersión.

De las diferentes concentraciones de NP-12 estudiadas, se encontró que la del 13% es la que mejor resultados da como se puede observar en la Figura2. Los resultados de estos experimentos indican que fue posible a través del NP-12 modificar las propiedades superficiales del negro de carbón.



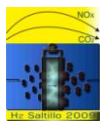
0 % NP-12



13 % NP-12

**Figura 2.** Comparación de la tinta preparada con y sin surfactante donde se observa una mejor afinidad del negro de carbón al medio de dispersión cuando se emplea 13% de NP-12 que cuando no se utiliza surfactante (mayor afinidad del negro de carbón al vidrio del vial).

Con base a los resultados obtenidos en las tintas con negro de carbón, se decidió preparar las siguientes tintas catalíticas: (i) tinta catalítica con la composición base, (ii) tinta catalítica base con una concentración de 13% de NP-12, (iii) tinta catalítica base con un exceso de 20% en masa de 2-propanol, y (iv) tinta catalítica base



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

con un contenido de 33% en peso de Nafion®. Los resultados de las observaciones realizadas a las micrografías obtenidas por SEM de cada una de las diferentes tintas catalíticas que se prepararon se muestran en la Tabla 2, mientras que las imágenes de las micrografías se muestran en la Figura 3.

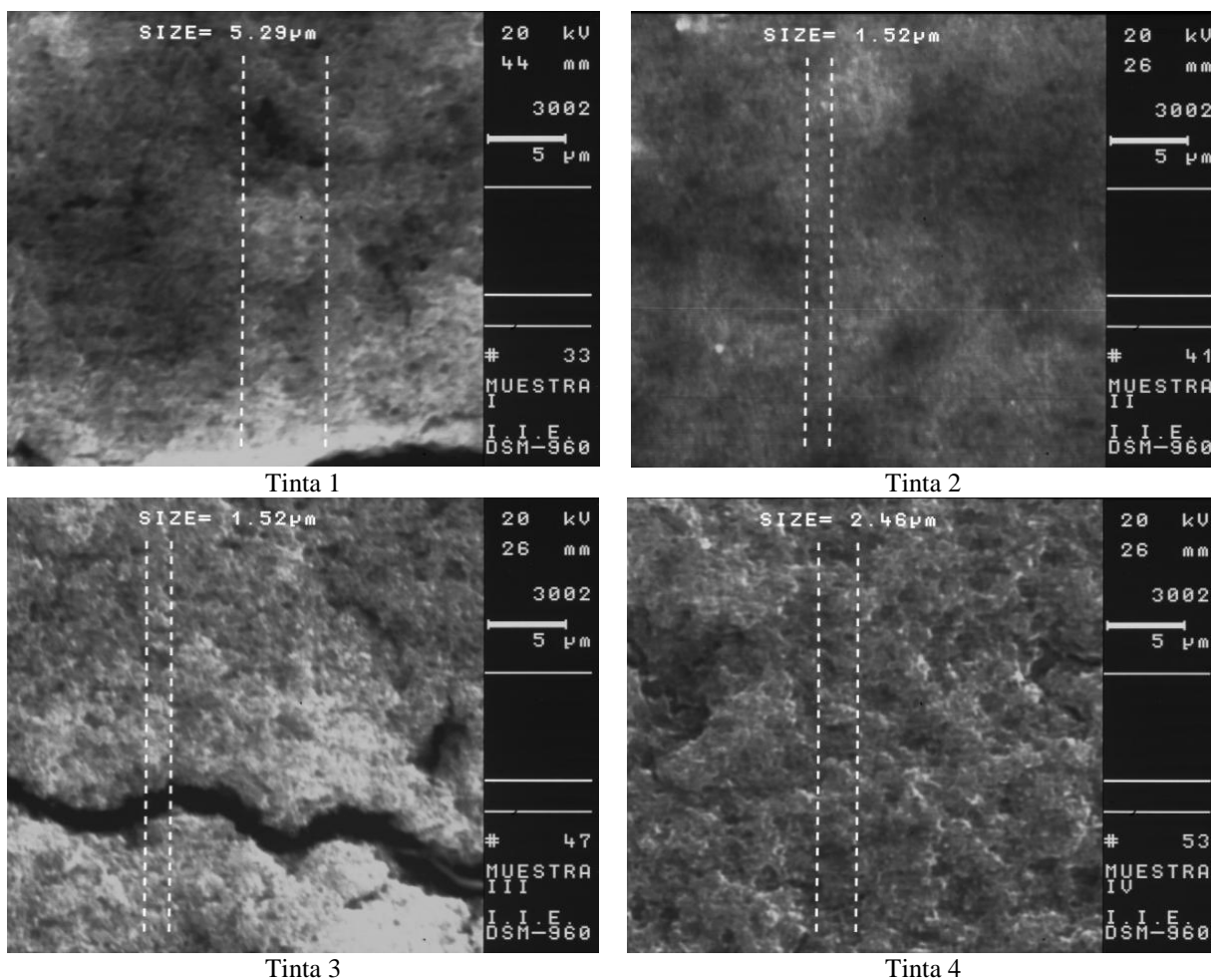
**Tabla2.** Resultado de las observaciones realizadas a las micrografías obtenidas por SEM de cada una de las diferentes tintas catalíticas que se prepararon. \*El peso en seco se refiere a la composición de la tinta catalítica base una vez que se han evaporado todos los disolventes.

Tintas preparadas	Composición de la tinta catalítica	Observaciones morfológicas	Tamaño de cualitativo aglomerado
Tinta 1	Composición base	Presenta los aglomerados más grandes y una porosidad intermedia	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 $\mu\text{m}$ y 6 $\mu\text{m}$
Tinta 2	Composición base con NP-12 al 13 % en peso	Muestra los aglomerados más pequeños y poca porosidad	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 $\mu\text{m}$ y 2 $\mu\text{m}$
Tinta 3	Composición base con un incremento de 20 % en masa correspondiente a 2-propanol	Los aglomerados son de tamaño pequeño y porosidad intermedia	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 $\mu\text{m}$ y 3 $\mu\text{m}$
Tinta 4	Composición base con un contenido de 33 % de Nafion en peso seco *	Aglomerados pequeños y la mayor porosidad	Los tamaños de los aglomerados oscilan entre 0.25 $\mu\text{m}$ y 3 $\mu\text{m}$

En la Figura 3, se observa que el incremento en la cantidad de 2-propanol en la tinta catalítica provocó que al disminuir la concentración de sólidos se pudiera disminuir el tamaño de los aglomerados, además de incrementar la porosidad con respecto a la tinta catalítica base. Por otro lado, la adición de NP-12 a la tinta catalítica promueve la formación de aglomerados más pequeños de la serie de experimentos, esto es debido a que las partículas de negro de carbón son recubiertas con el tensoactivo lo cual provoca que exista una repulsión estérica entre los aglomerados de negro de carbón evitando así la formación de aglomerados de mayor tamaño. El recubrimiento del negro de carbón por el tensoactivo se corroboró durante el análisis de esta muestra en el SEM, ya que se observó que al mantener por algún tiempo el haz de electrones en un solo lugar, la muestra se dañaba debido a que al estar cubierto el negro de carbón se reducía la conductividad del mismo. Asimismo, se pudo observar que la presencia del NP-12 promueve la menor porosidad de esta serie de

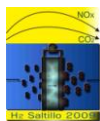


experimentos. Sin embargo, cabe aclarar que es posible que se obtenga una mayor porosidad cuando se fabrique un MEA utilizando la tinta catalítica con NP-12, ya que durante el proceso de fabricación se emplea temperatura para evaporar los solventes. Por otro lado, se encontró también que al incrementar la concentración de Nafion® es posible promover una mayor porosidad en la estructura y obtener aglomerados de tamaño muy similares a los de la tinta 2.



**Figura 3.** Imágenes obtenidas por SEM para las diferentes composiciones de tintas catalíticas preparadas. Tinta 1: composición base, tinta 2: composición base con NP-12, tinta 3: tinta base con 20 % extra de la masa de 2-propanol, y tinta 4: composición base con 33% de Nafion en peso seco.

## Conclusiones



La serie de experimentos realizados en este trabajo muestran que el tensoactivo tiene el efecto más importante sobre el tamaño de los aglomerados, mientras que el incremento en la concentración de Nafion<sup>®</sup> promueve una mejor porosidad en la estructura de la capa catalítica. Estos resultados sugieren que una combinación entre el Nafion<sup>®</sup> y tensoactivo podría mejorar la morfología de la capa catalítica.

Para conseguir mejorar el desempeño de la celda de combustible se debe tener cuidado en no recubrir excesivamente los aglomerados de Pt/C con Nafion<sup>®</sup> o tensoactivo para no perder desempeño en la celda de combustible. Por lo tanto, es necesario realizar más experimentos para conocer más a detalle el efecto de la concentración de cada uno de estos componentes en la morfología de la capa catalítica y después probar su desempeño en una celda de combustible del tipo PEM.

### 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

<sup>1</sup>Joshua D. Snyder, Yossef A. Elabd, *Journal of Power Sources*, 186, (2009), 385-392.

<sup>2</sup>S. -J. Shin, J. -K. Lee, H. -Y. Ha, S. -A. Hong, H. -S. Chun, I. -H. Oh, *Journal of Power Sources* 106, (2002), 146-152.

<sup>3</sup>Ronald F. Probstein, *Physicochemical Hydrodynamics – An Introduction*, 2nd ed., Wiley and Sons, New York, (2003), pp.237-276, 305-362.