

APLICACIÓN DE MATERIALES ESTRUCTURADOS COMO CATALIZADORES, SOPORTES Y CAPA DE DIFUSIÓN DE GASES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM

Mariano Bruno
mbruno@exa.unrc.edu.ar
Esteban A. Franceschini
efrances@tandar.cnea.gov.ar
Yohann Thomas
thomas@tandar.cnea.gov.ar
Horacio R Corti
hrcorti@cnea.gov.ar
Grupo de Celdas de Combustible, Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro
Mariano Roberti
mariano@inti.gov.ar
Liliana Fraigi
lili@inti.gov.ar
Laboratorio de Microsistemas, Centro de Investigación y Desarrollo en Telecomunicaciones,
Electrónica e Informática, INTI

Resumen. En celdas de combustible PEM, se observa que diversos procesos afectan su eficiencia más allá de las características intrínsecas de los materiales empleados. El ingreso de combustible, el escape de los productos de oxidación y el área electroactiva del catalizador son algunos de los aspectos que pueden ser mejorados a partir del empleo de materiales estructurados. En este trabajo se estudió y caracterizó la integración de la sección anódica (capa difusora – soporte – catalizador) de una celda de combustible de metanol directo. Se buscó adaptar y optimizar catalizadores mesoporosos. La reducción de sales de platino disueltas en los dominios acuosos de fases cristalinas de surfactantes fue utilizada como ruta para la formación de catalizadores porosos alineados y separados periódicamente. Estos materiales fueron caracterizados superficialmente y electroquímicamente tanto por SAXs como por reflectometría. Por otra parte se utilizó carbón monolítico con estructura jerárquica de poro como capa difusora de gases, que a su vez actúa como soporte del catalizador. Además, se propuso el mecanizado de la capa difusora con el objetivo de optimizar el transporte de masas desde o hacia el catalizador. Este procedimiento de integración permite mejorar la miniaturización del sistema para su uso em miniceldas de combustible como fuente de potencia para pequeños equipos portátiles.
Palabras clave: Mesoporoso, Catalizador, Carbón Mesoporoso, DMFC.

APPLICATION OF STRUCTURATED MATERIALS: CATALYSTS, SUPPORTS AND GAS DIFUSION LAYER IN PEM FUEL CELLS.

Abstract. Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), i.e. hydrogen or methanol, showed that several processes were affecting its efficiency in addition to the intrinsic characteristics of the materials used. The inlet of the fuel, the outlet of the oxidation products, the catalyzer electroactive area are some of the points that can be improved with the use of structured materials. This work will focus on the integration of the anodic part (diffusion layer – support – catalyzer) in a PEMFC. In the first part, the work focused on adapting and optimizing meso-porous catalyzers that will be used in a DMFC (Direct Methanol Fuel Cell). The reduction of platinum salts dissolved in the aqueous regions of the surfactants crystalline phases was used as a way for the formation of porous catalyzers with a system of pores lined up and periodically separated. The thickness of the deposited metal was improved in order to reach the best catalytic area with the smallest mass of platinum. These materials were charaterized superficially and electrochemically by SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) and relectometry. Secondly, the monolithic carbon with a hierarchical pore structure was used as a gas diffusion layer, which also acted as a catalyzer support. Moreover, the optimization of the product transport was studied via the mechanization of the material. This process of integration can improve the miniaturization of the system and will be a powerfull help for small portable devices. **Key words:** Mesoporous, Catalyzer, Mesoporous Carbón, DMFC.

1. INTRODUCCIÓN

En celdas de combustible PEM (Proton Exchange Membrane), tanto las alimentadas con hidrógeno como con metanol, se observa que diversos procesos afectan su eficiencia mas allá de las características intrínsecas de los materiales empleados. El ingreso de combustible, el escape de los productos de oxidación, el área electroactiva del catalizador son algunos de los aspectos que pueden ser mejorados a partir del empleo de materiales estructurados (Abdelkareem et al., 2006; Kulikovskya et al., 2005; Haile, 2003; Zhang et al., 2007). En este trabajo se propone la utilización de sistemas estructurados para integrar la sección anódica (capa difusora-soporte-catalizador) de una celda de combustible PEM. En primer lugar se buscó adaptar y optimizar catalizadores mesoporosos para ser utilizados en celdas de combustible de metanol directo (Planes et al., 2007). La reducción de sales de platino disueltas en los dominios acuosos de fases cristalinas de surfactantes fue utilizada como ruta para la formación de películas de catalizadores porosos con sistemas de poros alineados y separados periódicamente. Se ha conseguido optimizar el espesor de metal depositado a fin de obtener la mayor actividad catalítica con la menor masa de platino posible. Estos catalizadores fueron caracterizados superficial y electroquímicamente tanto por SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) como por reflectometría. Como capa difusora se propuso la utilización de carbón monolítico poroso. Este material ES obtenido a partir de la carbonización de resina resorcinol-formaldehído estructurada, partiendo Del método de polimerización utilizada. Este procedimiento nos permite trabajar con el material en su estado polimérico, el cual es fácilmente mecanizable por métodos sencillos comparado con El estado carbonoso (Seyfang et al., 2007; Kuhnke et al., 2004). El mecanizado del material permitiría la integración la función de campo de flujo y entrada/salida de combustible y productos de reacción. Por otra parte, se utilizó carbón monolítico con estructura jerárquica que a su vez actúe como soporte del catalizador. De esta manera se puede optimizar los procesos de transporte desde y hacia el catalizador (Ramasamy et al., 2008; Wang et al., 2008). Por esta razón, se evaluó La formación del conjunto capa difusora-soporte catalizador como su respuesta a la oxidación de metanol. Este procedimiento de integración permite una mejora en la miniaturización del sistema para su uso en miniceldas de combustible como fuente de potencia para pequeños equipos portátiles.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La formación de platino mesoporo se realizó según el procedimiento propuesto por Attard ycol. (1997). Por la parte del mecanizado de la resina polimérica precursora de la capa difusora, se usó un sistema computarizado de control numérico (CNC) el cual permite lograr una precisión Del orden de los 10 μm . Con este equipo, se realizaron los canales de alimentación del metanol de tipo serpentina, los canales de salida del dióxido de carbono y los agujeros pasantes. Se efectuó la formación de carbón con estructura jerárquica de poros. El material obtenido tiene una superficie específica de 749 m^2/g con un máximo, en distribución de poro BJH, alrededor de los 40 nm de diámetro. Además, el carbón tiene capilares de 15 μm que conectan ambas caras de las láminas monolíticas del carbón. En el caso de la formación de capa difusora-catalizador la deposición de platino sobre electrodo de carbón se realizó en similares condiciones mediante electrodeposición de Pt desde la solución precursora. Posteriormente, el sistema compuesto se limpió mediante lavados periódicos durante 72 horas con agua tridestilada. Las imágenes fueran tomadas mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (FEI Company, Quanta 200). La caracterización electroquímica fue realizada con un potenciostato TEQ_02, microcontrolador conectado vía interfase RS232.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso del platino mesoporoso, se determinó que la densidad de corriente expresada por gramo de catalizador depositado es superior al catalizador depositado en forma de nanopartículas. (Planes et al., 2007). Con el objetivo de optimizar la carga de platino sobre el soporte, el platino meso poroso fue electrodepositado sobre placas de silicio recubiertas de oro (EMF), posteriormente caracterizando las muestras obtenidas mediante voltametría cíclica entre -200 y 1000mV vs SCE a 25°C em H₂SO₄ 0.5M, y en solución de metanol 1M con H₂SO₄ 0.5M. Con la Fig. 1, se analizó el espesor de platino electrodepositado por microscopia de fuerza atómica (AFM). En la Fig. 2, se ve la imagen obtenida para una electrodeposición de 600 segundos sobre la placa de oro, de donde se obtuvo el espesor del platino electrodepositado.

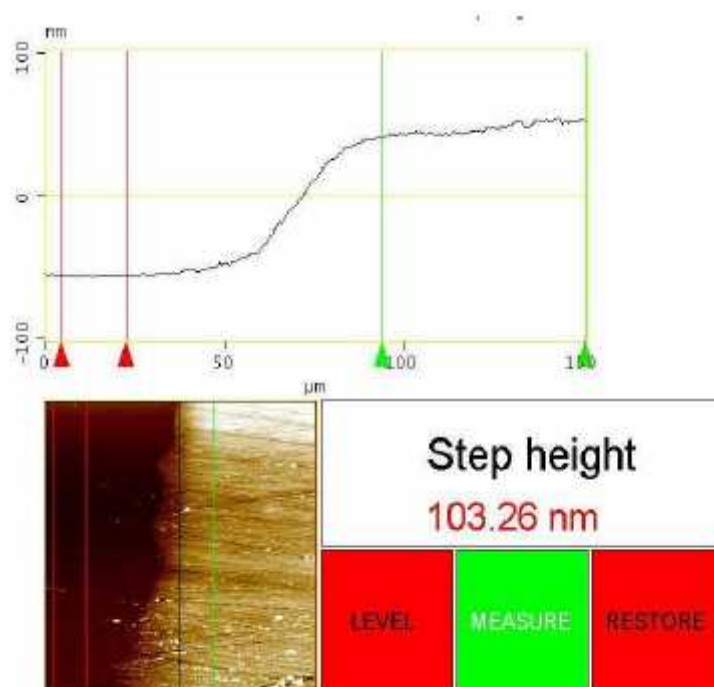


Figura 1 - AFM.

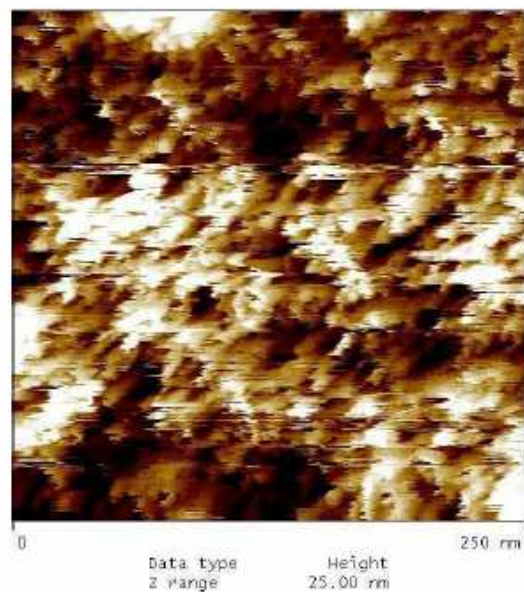


Figura 2 - STM muestra la estructura mesoporosa del material formado (250x250x25nm).

La Figura 3 muestra el mecanizado de la resina polimérica precursora de la capa difusora mediante un microscopio metalográfico. Se obtuvo una muy buena definición de los canales tanto el ancho, el largo y el contorno están muy bien realizados. Los canales de alimentación Del metanol son de 880 μm de ancho (con un espacio entre canales de 220 μm) mientras los que servirán para la salida del dióxido de carbono tienen un ancho de 240 μm . Los agujeros tuvieron un diámetro final de 480 μm .

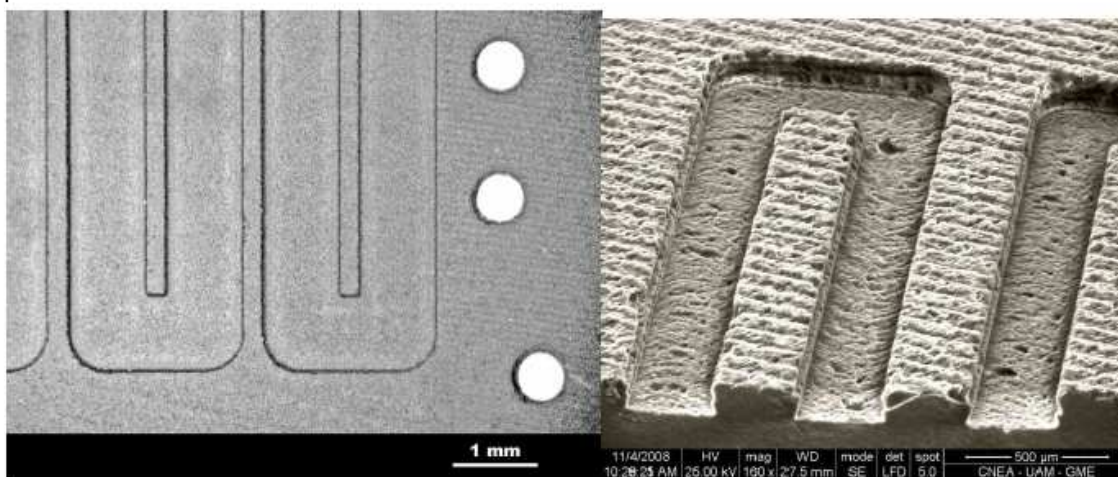


Figura 3 - Vistas superior (izquierda) y lateral (derecha) del polímero RF obtenido con CNC.

Después del carbonizado de la resina, se pudo observar por SEM una vista lateral del carbón (Fig. 4). El carbonizado no afectó la geometría del material y quedaron bien definidos los diferentes canales. Se puede apreciar las paredes de los canales.

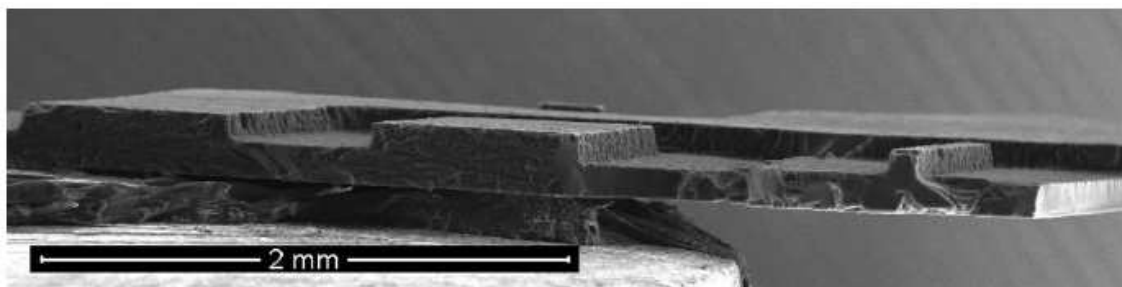


Figura 4 - Vista lateral del carbón obtenido después de la carbonización del polímero RF mecanizado.

El carbón jerárquico fue diseñado para actuar como capa difusora y soporte catalítico. El material mesoporoso posee capilares de $15\ \mu\text{m}$ (Figura 5). De esta manera se propone que la capa difusora permitiría transportar el líquido hacia el catalizador y los capilares actuarían como vías de escape de los productos de oxidación en la sección anódica de la celda de combustible. Una muestra típica es una pieza laminar de $5\ \text{cm}^2$ de área con un espesor de $300\ \mu\text{m}$. Los capilares de $15\ \mu\text{m}$ conectan ambas caras de la lámina de carbón.

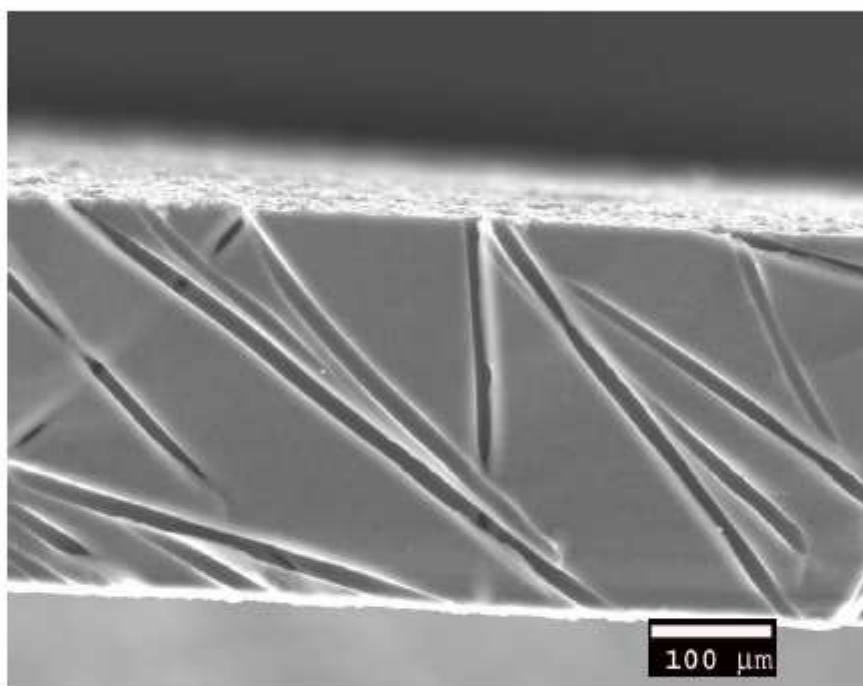


Figura 5 - Imagen SEM vista lateral, ensayo de fractura, del carbón jerárquico.

Se realizó la caracterización electroquímica del carbón en $\text{H}_2\text{SO}_4\ 1\ \text{M}$. La forma rectangular del voltamperograma es característica de un sistema capacitivo (Figura 6). Donde la banda alrededor de los $650\ \text{mV}$ corresponde a la contribución faradaica de los grupos superficiales, los cuales incrementan la hidrofiliidad del carbón (Lozano-Castelló et al., 2003). El material presenta una capacitancia específica de $200\ \text{F/g}$. Suponiendo una contribución a la capacitancia de grupos superficiales electroactivos en medio ácido del 50 % (Bruno, 2007), aproximadamente $100\ \text{F/g}$ sería correspondiente a la doble capa electroquímica, lo cual indicaría que el material presenta una alta superficie accesible al electrolito (Frackowiak et al., 2001).

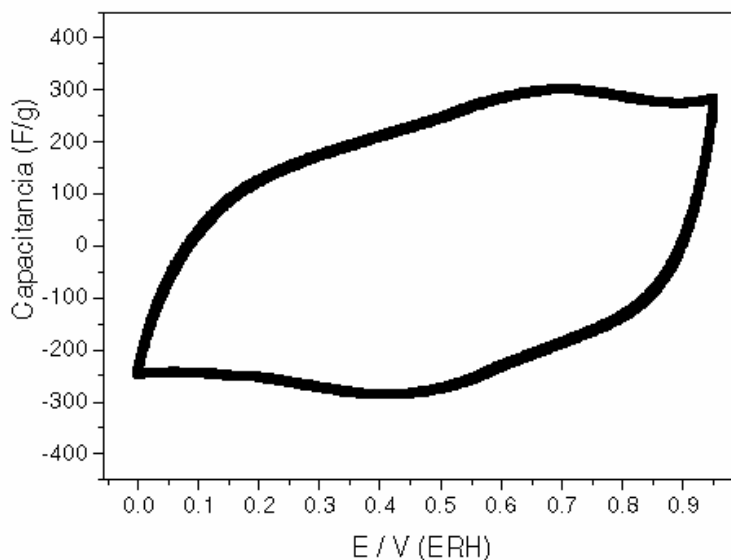


Figura 6 - Voltamperograma de carbón jerárquico en H₂SO₄ 1 M, vel. barrido 1 mV/s. Posteriormente a la electrodeposición del catalizador sobre el material, se analizó la respuesta electroquímica del sistema catalizador-capa difusora, en H₂SO₄ 1 M y H₂SO₄ 1

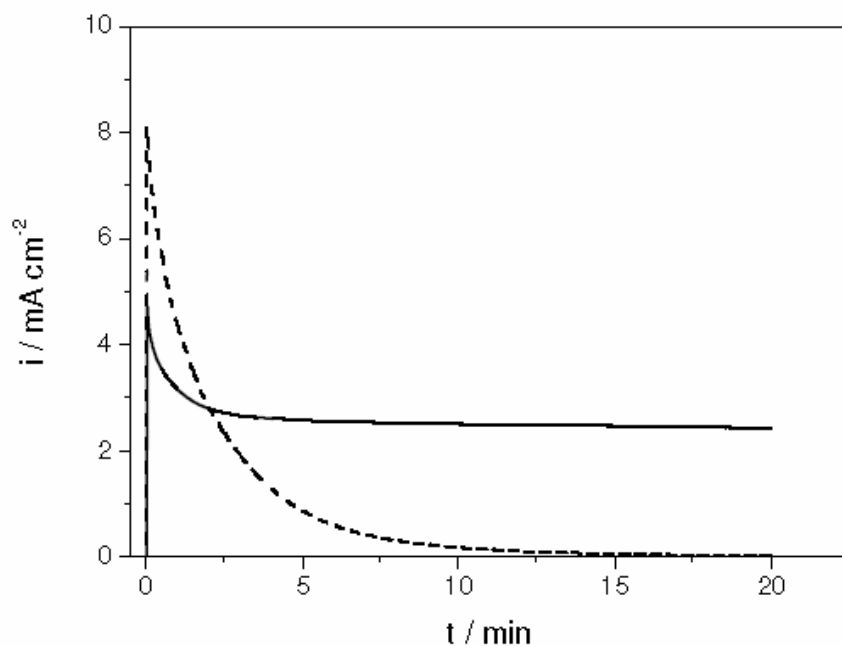


Figura 7 - Cronoamperometría (línea segmentada) en H₂SO₄ 1 M y en H₂SO₄ 1 M/MeOH 1 M (línea llena).

Como se puede observar en la cronoamperometría, el salto de potencial a 800 mV, en ácido sulfúrico, carga la doble capa del sistema y la reacción de oxidación de catalizador disminuye con el tiempo y finalmente la corriente tiende a cero. En el caso de H₂SO₄ 1 M/MeOH 1 M el salto de potencial en la cronoamperometría genera la oxidación catalizada del metanol, observándose una línea de base de corriente de ca 2.5 mA/cm². Los estudios realizados sobre carbón vítreo compacto muestran que existe una baja adhesión de la película del catalizador depositado. Además, aunque existen numerosos estudios que indican que la funcionalización de la superficie del carbón mejoraría la adhesión del catalizador, cual efecto es el superficial que incrementa su estabilidad (Sepúlveda-Escribano et al., 1998; Prado-Burguete et al., 1989; Fraga et al., 2002). En este caso, se propone la adhesión del catalizador al sustrato, en base a que la rugosidad y porosidad posibilitarían el anclaje del mismo. Se realizaron diferentes análisis por microscopia electrónica con el objetivo de analizar la distribución y conformación del platino mesoporoso sobre la superficie del carbón con estructura jerárquica de poros (Fig. 8). Todos los análisis realizados con muestras previamente sometidas AL análisis electroquímico, indicarían que el platino es estable sobre la superficie del carbón com estructura jerárquica de poros.

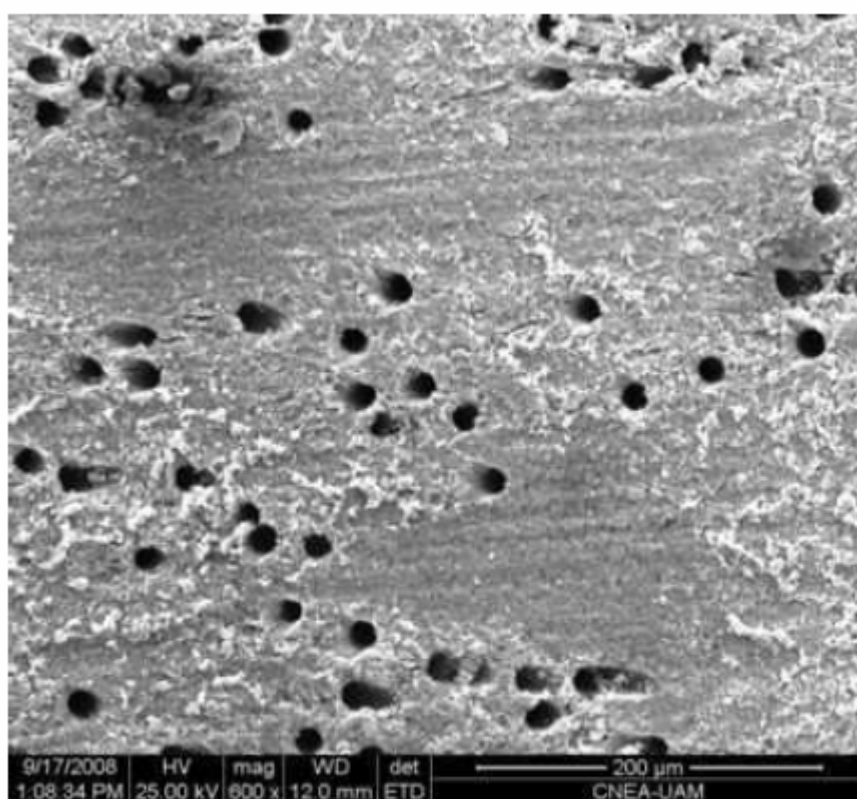


Figure 8 - Microscopia de platino depositado sobre el carbón.

Se encuentra aquí una diferencia sustancial con los datos obtenidos en carbones vítreos pulidos donde el Pt se desprende generando la pérdida de la actividad en el electrodo. Los resultados del mapeo EDAX realizado sobre una superficie de 500 x 450 μm, indican que el platino se encuentra distribuido en toda la superficie del sustrato (Fig. 9 izquierda), sin observarse acumulación de platino en los capilares del mismo. Se analizaron también imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica. Puede verse en la Fig. 9 (derecha) que la mayor parte de la superficie se encuentra recubierta con una capa de platino y solo se pueden observar pequeñas zonas donde hubo acumulación del metal.

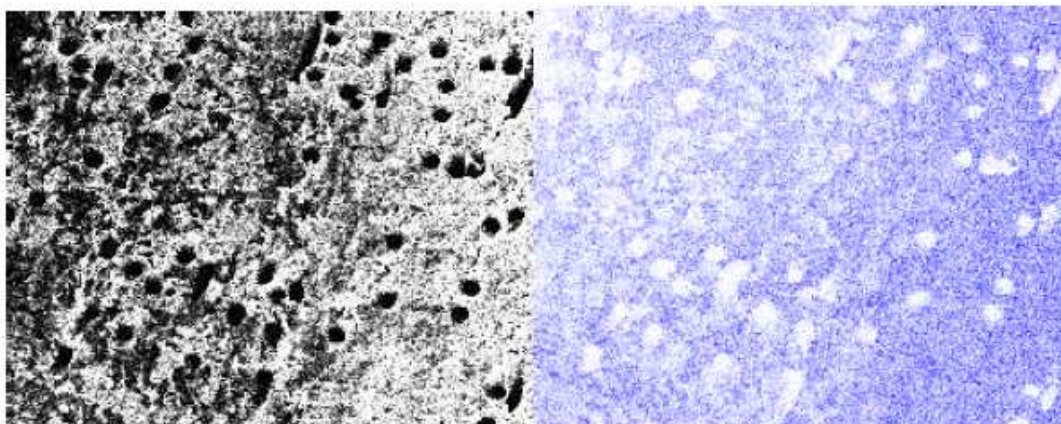


Figura 9 - Mapeo EDAX en una superficie de 500x450 μm . (izquierda) imagen SEM de la superficie del material y (derecha) imagen que muestra la distribución de platino.

Estos resultados son atribuidos a que la alta viscosidad del cristal líquido (fluido tixotrópico), utilizado en la electrodeposición de platino, impediría la penetración de la solución precursora en los capilares del carbón (Bender et al., 2007). Las imágenes SEM obtenidas (Fig. 10), vista superior, muestran que los poros no están obstruidos. Las imágenes obtenidas por fractura del material permiten observar en toda su longitud un poro completamente limpio.

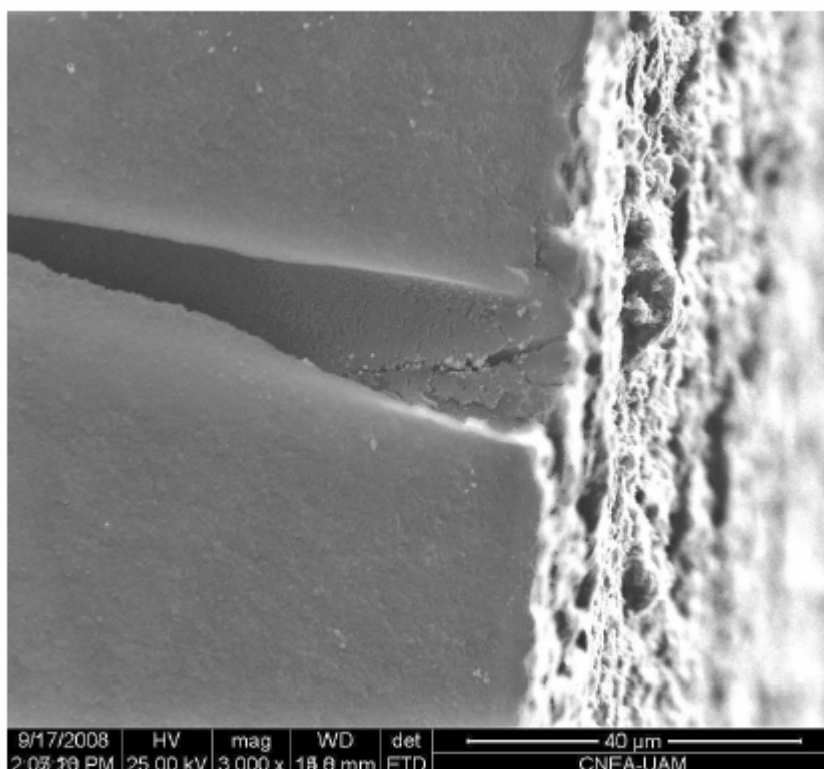


Figura 10 - Imagen SEM del capilar del carbon libre del deposito de Pt.

4. CONCLUSIONES

Se han propuestos diferentes materiales nanoestructurados para su aplicación en celda de combustibles. Todos los materiales han sido producidos en nuestro laboratorio. Esto permite utilizar al máximo las propiedades particulares de cada uno de los materiales de forma de obtener una relación sinérgica entre los mismos. Se puede utilizar un catalizador monolítico mesoporoso manteniendo la estructura jerárquica de poros del carbón soporte, la cual permite obtener un determinado control sobre la entrada y salida de reactivos y productos. Con este mismo objetivo de facilitar el transporte de masa y asegurar una mayor distribución del combustible y eliminación del gas, se demostró que el mecanizado, que resulta ser una técnica sencilla y de bajo costo, es aplicable a la resina RF antes de su carbonización. Se observó que el material podía soportar el proceso de mecanizado de un sistema de canales que permitiría abrir una nueva ventana de posibilidades estructurales y de integración a celda de combustible directa de metanol. Como perspectiva futura, se podrá integrar todos estos materiales como nuevos componentes de las celdas de combustible PEM.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT Start Up 35403), y CONICET (PIP 5977). Horacio Corti es investigador principal del CONICET. Mariano Bruno agradece a CONICET por su beca posdoctoral.

REFERENCIAS

- Abdelkareem, M. Ali, Nakagawa, N., 2006. DMFC employing a porous plate for an efficient operation at high methanol concentrations. *Journal of Power Sources* 162 (2006) 114–123.
- Attard, G. S., Bartlett, P. N., Coleman, N. R. B., Elliott, J. M., Owen, J. R., Wang, J.-H., 1997. Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases. *Science*, 1997, 278, 838.
- Bender, F., Chilcott, T. C., Coster, H. G. L., Hibbert, D. B., Gooding, J. J., 2007. Characterisation of mesoporous polymer films deposited using lyotropic liquid crystal templating. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 2640–2648.
- Bruno, M. M., 2007. Estudio de la síntesis y propiedades de materiales nanoestructurados usando plantillas moleculares. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina, 2007.
- Frackowiak, E., Béguin, F., 2001. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39 (2001) 937–950
- Fraga, M. A., Jordao, E., Mendes, M. J., Freitas, M. M. A., Faria, J. L., Figueiredo, J. L., 2002. Properties of carbon-supported platinum catalysts: Role of carbon surface sites. (2002) *Journal of Catalysis*, 209 (2), pp. 355-364.
- Haile, S., M., 2003. Fuel cell materials and components / *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000.
- Kuhnke, M., Lippert, Th., Ortelli, E., Scherer, G. G., 2004. A. Wokaun. Microstructuring of glassy carbon: comparison of laser machining and reactive ion etching. *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 36–41.
- Kulikovsky, A., Kucernak, A., Kornyshev, A. A., 2005. Feeding PEM fuel cells. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1323–1333.
- Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H., Oya, A., 2003. Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte. *Carbon* 41 (2003) 1765–1775.
- Planes, G. A., García, G., Pastor, E., 2007. High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study. *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 839–844.
- Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodríguez-Reinoso, F., 1989. The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts. *J. Catal.* 115 (1989), pp. 98–106.
- Ramasamy, R. P., Kumbur, E. C., Mench, M. M., Liu, W., Moore, D., Murthy, M., 2008. Investigation of macro- and micro-porous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells. *International Journal Of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3351 – 3352.

- Sepúlveda-Escribano, A., Coloma, F., Rodríguez-Reinoso, F., 1998. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties., *Appl. Catal. A: Gen.* 173 (1998), pp. 247–257.
- Seyfang, C., Kuhnke, M., Lippert, T., Scherer, G. G., Wokaun, A., 2007. A novel, simplified micro-PEFC concept employing glassy carbon micro-structures *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1958–1962.
- Wang, D.-W., Li, F., Liu, M., Lu, G. Q., Cheng, H.-M., 2008. 3D Aperiodic Hierarchical Porous Graphitic Carbon Material for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 373 –376.
- Zhang, J., Yin, G.-P., Lai, Q.-Z., Wang, Z.-B., Cai, K.-D., Liu, P., 2007. The influence of anode gas diffusion layer on the performance of low-temperature DMFC. *Journal of Power Sources* 168 (2007) 453–458.