

PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE PLATINO SOBRE DIFERENTES SOPORTES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM

Ángela Contreras¹; Silvina Ramos¹; René Calzada¹; Bárbara Lombardi²; Alberto Scian²; Diego Barsellini¹; Walter E. Triaca¹.

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, diag. 113 y calle 64, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), Cno. Centenario y 506, 1897, Gonnet (La Plata), Buenos Aires, Argentina.

acontreras@inifta.unlp.edu.ar

Se sintetizaron electrocatalizadores de Pt para celdas de combustible PEM sobre diferentes soportes: SC, modificado y sin modificar, y Vulcan XC72 para comparación. El material SC exhibió características que lo hacen un potencial sustituto del soporte Vulcan XC72. El estudio de estabilidad en las condiciones de operación de una celda de combustible PEM mostró que el electrocatalizador soportado sobre SC tiene una velocidad de degradación mayor al soportado sobre Vulcan XC72. Se requiere optimizar el método de modificación superficial para lograr la incorporación de los grupos necesarios para aumentar la estabilidad del material en las condiciones de operación.

PALABRAS CLAVE: Celdas de combustible PEM, hidrógeno, soporte.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de electrolito polimérico que operan con H₂ se proyectan como tecnologías altamente eficientes para la conversión de energía. Sin embargo, el costo de sus partes y la durabilidad siguen siendo barreras importantes para su comercialización. En el estado del arte de las celdas de combustible PEM (PEMFC), los catalizadores usualmente utilizados son Pt o sus aleaciones soportadas sobre Vulcan XC72. No obstante, la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre estas superficies limita su eficiencia, obligando al uso de cargas de Pt que representan alrededor del 30% del costo de un stack^[1]. La meta para 2017 es que estos dispositivos alcancen un desempeño mayor a 0,44 A/mgPt a 0,9 V y un tiempo de vida (a nivel stack) mayor a 5000 h, bajo condiciones de ciclado típicas (40000 ciclos de encendido-apagado)^[2]. Para la superación de estas barreras, la investigación se ha enfocado en el desarrollo de rutas sintéticas que permitan controlar la geometría de la nanopartícula (NP) de Pt y sus aleaciones, síntesis de NPs tipo núcleo-cubierta, desarrollo de catalizadores moleculares libres de Pt^[3] y desarrollo de nuevos soportes y recubrimientos que logren aumentar la durabilidad de la capa catalítica, su autohumidificación dentro de la PEMFC o la mejora de las propiedades electrónicas de la fase activa^[3-5]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio del desempeño de un material carbonoso de desarrollo nacional, en adelante denominado SC, como soporte de catalizadores de Pt para PEMFC, la evaluación de su comportamiento en operación y estabilidad.

METODOLOGÍA

La síntesis de SC ya ha sido informada en detalle^[6]. El material obtenido es funcionalizado en una mezcla de HNO₃/HCl/HClO₄ con el fin de incorporar grupos oxigenados a la superficie y obtener una mayor dispersión de Pt. La síntesis de NPs de Pt se llevó a cabo sobre tres muestras, SC, SC funcionalizada y Vulcan XC72, para comparación, utilizando el método de polioles. El precursor, H₂PtCl₆, es disuelto en una solución de etilenglicol, pH=12. A continuación, se añade la cantidad

necesaria de carbono para una carga de Pt de 20%; la reacción se lleva a cabo a 140 °C en reflujo durante 5 h. La dispersión obtenida se deja enfriar a temperatura ambiente, es acidificada con H₂SO₄ hasta obtener un pH=3 y sometida a agitación durante 12 h adicionales. Finalmente, el catalizador es filtrado, lavado con etanol y agua y secado en estufa a 160 °C. Los materiales de carbono y los electrocatalizadores sintetizados fueron caracterizados por DRX, BET, intrusión de Hg y SEM. Para el estudio del desempeño del catalizador en condiciones de operación de una PEMFC, se fabricaron ensambles electrodo-membrana-electrodo (MEA) con una carga de 0,1 mg Pt/cm² y 9 cm² de área geométrica. Los electrodos porosos de difusión de gases que constituyen la membrana se prepararon con el siguiente procedimiento: en la primera parte, se construye la capa de difusión de gases mediante técnica de pincelado sobre tela de carbono a partir de una tinta preparada con negro de acetileno y politetrafluoroetileno en alcohol isopropílico. Luego del pincelado, la tela es rolada y tratada a 300 °C en presencia de aire. En la segunda parte, se genera la capa catalítica depositando una tinta a base del electrocatalizador en Nafion al 5% mediante la misma técnica de pincelado. Finalmente, el ánodo y cátodo preparados de idéntica forma, se colocan a cada lado de la membrana polimérica (Nafion 117) y se somete a prensado por 5 min a 155 °C y 70 Kg/cm². Los MEAs así preparados fueron activados en una celda unitaria a 0,2 A/cm² (E= 0,5 V) bajo suministro de H₂ y O₂ con una estequiometría 2:1 y una temperatura de celda de 45 °C durante 1 h antes de realizar las curvas de polarización correspondientes. La estabilidad del soporte fue evaluada mediante un experimento potencioestático (prueba acelerada de estrés), en el cual, se aplicó al cátodo un potencial constante de 1.2 V con respecto al ánodo durante 320 h, mientras se suministra N₂ al compartimiento catódico y H₂ al compartimiento anódico, ambos gases humidificados a una temperatura de 55 °C en una relación 2:1. La pérdida de potencia de la celda se monitoreó mediante el registro de curvas de polarización a intervalos de 8 h y voltamperometrías cíclicas in situ. En estas últimas se alimentó el cátodo con N₂ y el ánodo con H₂ y se utilizaron las mismas

condiciones de temperatura de celda y humidificación que las utilizadas durante la prueba acelerada de estrés.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización del material SC ha sido informada anteriormente^[6]. Los resultados por DRX sugieren una estructura subgrafítica no cristalina como microestructura dominante. Las imágenes por SEM (ver referencia 6) evidencian estructuras espongiiformes características de materiales turbostráticos. Los estudios por intrusión de mercurio dieron como resultado un radio máximo de poro de 20 nm y un porcentaje de porosidad de 87%. Se obtuvo una superficie específica medida por BET de 1144 m²/g. Los resultados se resumen en la tabla 1 y se muestran los valores registrados para Vulcan XC72 a fines de comparación. Se ha establecido que los nuevos soportes para catalizadores de Pt que operen en PEMFC deben ser capaces de formar estructuras porosas mayores a 25 nm en la capa catalítica para evitar la difusión de Knudsen^[2]. Los materiales actualmente en uso suelen tener porosidades mayores al 80% (excluyendo al ionómero), con tamaños de poro entre 20 y 100 nm. Un material que sirva como soporte debe tener un área superficial medida por BET mayor a 50 m²/g para obtener una alta dispersión de Pt^[2,4,5]. La red de carbono SC cumple con los requisitos antes mencionados, por lo que se proyecta como un potencial soporte para catalizador en PEMFC.

Tabla 1. Resultados obtenidos en la caracterización de SC

Catalizador	Intrusión de Hg	Adsorción de N ₂	pzc
	R máx. de poro (nm)	BET (m ² /g)	Ph
SC	20	1144	6-7
Vulcan XC72	12	254	8-9

*pzc: punto de carga cero.

La figura 1 muestra los espectros de DRX de los catalizadores sintetizados. Para los tres soportes se obtuvieron bandas a 39,8°, 46,2°, 68,1° y 81,4° de 2θ, correspondientes a las fases cristalinas de Pt (111), (200), (220) y (311), características de una estructura cristalina fcc. El tamaño de las NPs fue calculado mediante la ecuación de Scherrer, suponiendo cristalitas esféricas y siguiendo la banda para la fase (220). Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2. Para los tres tipos de soporte el tamaño de NP estuvo comprendido entre 10 y 10,5 nm, sugiriendo que la previa funcionalización del soporte no genera un efecto significativo en la cinética de crecimiento de las partículas de Pt durante la reacción.

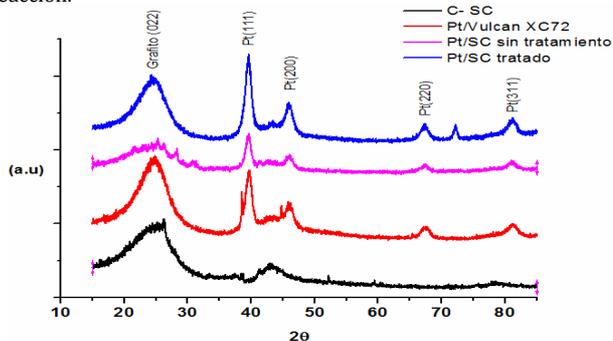


Figura 1. DRX de los catalizadores sintetizados sobre los diferentes soportes

La figura 2 muestra las curvas de polarización obtenidas para los tres catalizadores sintetizados luego de la activación a 1,2 A/cm² bajo las condiciones óptimas de operación (presión de los gases de alimentación, temperatura de celda y temperatura de humidificación), determinadas en

un estudio previo, que permitieran obtener el máximo de potencia en la celda unitaria.

Tabla 2. Tamaño de partícula por XRD

Catalizador	Tamaño por DRX (nm)
20% Pt/C Vulcan XC72	10,5
20% Pt/C-SC sin tratamiento	10,2
20% Pt/C -SC tratado	10,0

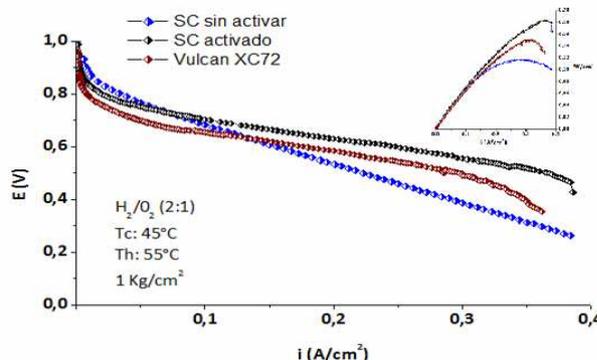


Figura 2. Comparación de las curvas de polarización obtenidas para los diferentes soportes. Tc= temperatura de celda, Th= temperatura de humidificación. Inset: curvas de potencia correspondientes.

El comportamiento de las curvas de polarización obtenidas para los MEAs preparados con los catalizadores soportados sobre SC funcionalizado y Vulcan XC72 es similar, observándose en ambas las tres zonas correspondientes a la pérdida de potencial por activación (0-0,05 A/cm²), pérdida de potencial por caída óhmica (0,05-0,25 A/cm²) y pérdida de potencial por transferencia de masa (0,25-0,40 A/cm²). La curva de polarización correspondiente al catalizador soportado sobre SC muestra un mejor desempeño que la correspondiente a Vulcan XC72, registrando una potencia máxima de 0,18 W/cm², sugiriendo que este material puede, efectivamente, constituir un potencial sustituto para el Vulcan XC72. Por su parte, la curva de polarización obtenida para el catalizador soportado sobre SC sin funcionalizar mostró un comportamiento altamente resistivo y una potencia máxima por debajo de las informadas para los otros dos. El tratamiento ácido introduce grupos oxigenados en la superficie, aumenta la microporosidad y elimina impurezas y defectos superficiales^[4], a su vez, contribuye a la polaridad de la superficie y a la humectabilidad a través de la reacción ácido-base con los grupos carboxílicos^[7]. La resistencia observada en la curva correspondiente a Pt/SC sin modificar sugiere una deshidratación de la capa catalítica en el MEA, por lo cual este material requiere la incorporación de grupos hidrofílicos para el óptimo manejo del agua dentro de la PEMFC. La tabla 3 resume los valores de potencia máxima para cada catalizador.

Tabla 3. Potencia máxima

Catalizador	W/cm ²
SC sin funcionalizar	0,12
Vulcan XC72	0,15
SC funcionalizado	0,18

La figura 3 muestra las curvas de polarización obtenidas para el catalizador soportado sobre SC antes y después de la prueba acelerada de

estrés. Transcurridas 320 h, la celda unitaria sufre una pérdida de potencial de 0,381 V y registra una caída de la potencia máxima de 83%.

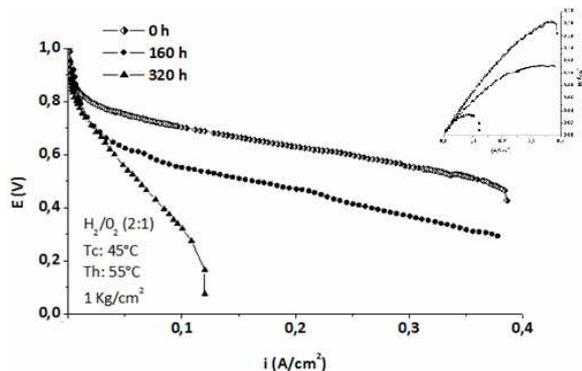


Figura 3. Curvas de polarización con gases de alimentación H₂/O₂ para el catalizador soportado sobre SC antes y después de 320 h de aplicación de 1.2 V al cátodo (40 ciclos de encendido-apagado)

En la figura 4 se muestran las voltamperometrías cíclicas correspondientes al cátodo antes y después de las 320 h a 1,2 V.

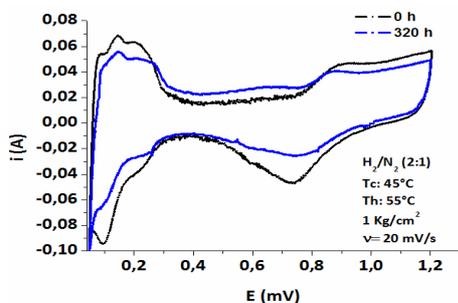


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas in situ antes y después de la prueba acelerada de estrés. E vs RHE.

Se observa una disminución de las señales correspondientes a la adsorción y desorción de hidrógeno entre 0 y 0,3 V vs RHE. Inicialmente se tiene un área superficial electroquímicamente activa, EASA (con corrección de doble capa) de $1.19 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$ y luego de 320 h sometidas a potencial constante se obtiene un EASA de $0.75 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$ lo que se traduce en una pérdida de 63 %. La pérdida de potencial en la región de transferencia de masa, junto con la pérdida de EASA, sugiere una severa corrosión del soporte, lo que resulta en el desprendimiento de las NPs, desconectándolas eléctricamente del sistema, y en la aglomeración de estas^[2,5]. Las tablas 4 y 5 resumen las pérdidas registradas durante la prueba de estrés acelerado, junto con las obtenidas para el catalizador soportado sobre Vulcan XC72 para comparación (cuyas gráficas no se muestran por limitaciones de espacio).

Tabla 4. Valores para SC en la prueba de estrés acelerado

t (h)	W/cm ²	- %	E _{0,10A/cm²} (V)	- mV
0	0,18		0,703	
160	0,11	39	0,552	0,151
320	0,03	83	0,322	0,381

Tabla 5. Valores para Vulcan XC72 en la prueba de estrés acelerado

t (h)	W/cm ²	- %	E _{0,10A/cm²} (V)	- mV
0	0,15		0,655	

160	0,11	27	0,574	0,081
320	0,05	67	0,510	0,145

Para el catalizador soportado sobre Vulcan XC72, si bien proporciona una potencia máxima inicial menor al soportado sobre SC, los ensayos de estabilidad indican un mayor tiempo de vida, con una pérdida de potencia máxima de 67% luego de las 320h de operación. Se ha señalado que las superficies de carbono parcialmente grafitizadas, con un alto grado de defectos superficiales, son susceptibles a la oxidación electroquímica, siendo este proceso catalizado por la presencia de Pt^[2,5]. La caracterización por DRX y SEM del soporte SC indica, como se mencionó anteriormente, una estructura amorfa, por lo que la mayor corrosión de este material frente al Vulcan XC72, dada su cuatro veces mayor área superficial, se debe a una mayor cantidad de sitios defectuosos. A su vez, se ha indicado que los materiales de carbono con mayor grado de humectabilidad tienen cinéticas de corrosión mayores^[2]. El tratamiento ácido que sufrió el material SC aumentó su humectabilidad, haciéndolo más propenso a la corrosión en las condiciones de operación empleadas.

CONCLUSIONES

Se sintetizó un electrocatalizador de Pt utilizando como soporte un material de desarrollo nacional, carbono SC, que mostró constituir un potencial sustituto para el soporte Vulcan XC72. La prueba de estrés acelerado mostró que el electrocatalizador soportado sobre SC tiene una velocidad de degradación mayor al soportado sobre Vulcan XC72. Se requiere tener un mayor control sobre la modificación de la superficie para lograr un equilibrio en la relación hidrofobicidad/hidrofilicidad necesaria para lograr una alta dispersión de Pt durante la síntesis y un óptimo manejo de agua dentro de la PEMFC.

REFERENCIAS

- [1] S. Satyapal. *Fuel Cell System Cost-2014*, DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Record 14014, http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/14014_fuel_cell_system_cost_2014.pdf, acceso: Febrero 2015.
- [2] A. Rabis, P. Rodríguez, T. J. Schmidt, "Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges", *ACS Catal*, 2, **2012**, 864-890.
- [3] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, "Tuning Nanoparticle Catalysis for the Oxygen Reduction Reaction" *Angew. Chem. Int. Ed*, 52, **2013**, 2-21.
- [4] I. Choi; H. Lee, K. G. Lee; S. H. Ahn; S.J. Lee; H. Kim, H. Lee, O. J. Kwon. "Characterization of self-humidifying ability of SiO₂-supported Pt catalyst under low humidity in PEMFC", *Appl. Catal. B- Environ*, 168, **2015**, 220-227.
- [5] T. Kim, T. Xie, W. Jung, F. Gadala-Maria, P. Ganesan, B.N. Popov. "Development of catalytically active and highly stable catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel cells", *J. Power Source*, 273, **2015**, 761-774.
- [6] B. Lombardi, M. Menchi, A.N. Scian, Congreso SAM/CONAMET, **2007**.
- [7] N. Lakshmi; N. Rajalakshmi; K.S. Dhathanthreyan. "Functionalization of various carbons for proton Exchange membrane fuel cell electrodes: analysis and characterization", *J. Phys. D: Appl. Phys*, 39, **2006**, 2785-2790.