

EFECTOS DEL CONTENIDO DE NAFION, NIVEL DE HIDRATACIÓN Y TEMPERATURA SOBRE EL ÁREA ELECTROQUÍMICAMENTE EXPUESTA DE CATALIZADORES DE Pt EN LA ZONA DE TRES FASES

Jiménez Juan¹, Olmos-Asar Jimena¹, Franceschini Esteban² y Mariscal Marcelo¹

¹INFIQC, Departamento de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

²INFIQC, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

Introducción

En las últimas décadas las celdas de combustible con membranas poliméricas (PEMFC) se han estudiado ampliamente. Sin embargo, a pesar de un gran esfuerzo científico, todavía existen algunos aspectos de operación de las PEMFC que son difíciles de dilucidar desde un punto de vista experimental, como es el caso de la zona de tres fases, considerada de gran importancia debido a que el rendimiento que ofrecen estos sistemas de conversión de energía está asociado a esta región. En esta zona, la membrana (comúnmente Nafion) está interactuando con los nanocatalizadores de Pt soportados sobre C de los que depende la actividad catalítica del sistema. En este trabajo realizamos estudios de dinámica molecular y experimentos electroquímicos en un sistema de Nafion/Pt/C para evaluar cómo afectan los principales factores: contenido de Nafion, los niveles de hidratación, las temperaturas y los diferentes tamaños y estructuras de las NP metálicas que se pueden encontrar en las PEMFC con el objetivo de buscar las condiciones adecuadas para maximizar el área electroquímicamente activa (ECSA) de los catalizadores de Pt/C, optimizando su uso. Todos estos factores son fundamentales en la caracterización del área electroquímicamente expuesta de las NP metálicas.

Simulaciones de Dinámica Molecular

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular (DM) con el programa LAMMPS [1] (Large-Scale Atomic/ Molecular Massively Parallel Simulator) para estudiar los sistemas Pt/C/Nafion (Figura 1) con diferentes contenidos de Nafion(Olg) y nivel de hidratación $\lambda = n \text{ H}_2\text{O} / \text{SO}_3^-$.

Usamos un time step de 1 fs, en un ensamble canónico (NVT), con un termostato de Nosè-Hoover a diferentes temperaturas de operación de la celda. A partir de estructuras en equilibrio, la membrana de Nafion fue depositada sobre un sistema Pt/C. El sistema, finalmente fue equilibrado durante 5 ns.

Potenciales usados: Amber GAFF (Nafion), Airebo (C-C), EAM (Pt-Pt), Morse (Pt/Nafion/H₂O/H₃O⁺/C), SPC/E Model (H₂O/H₃O)

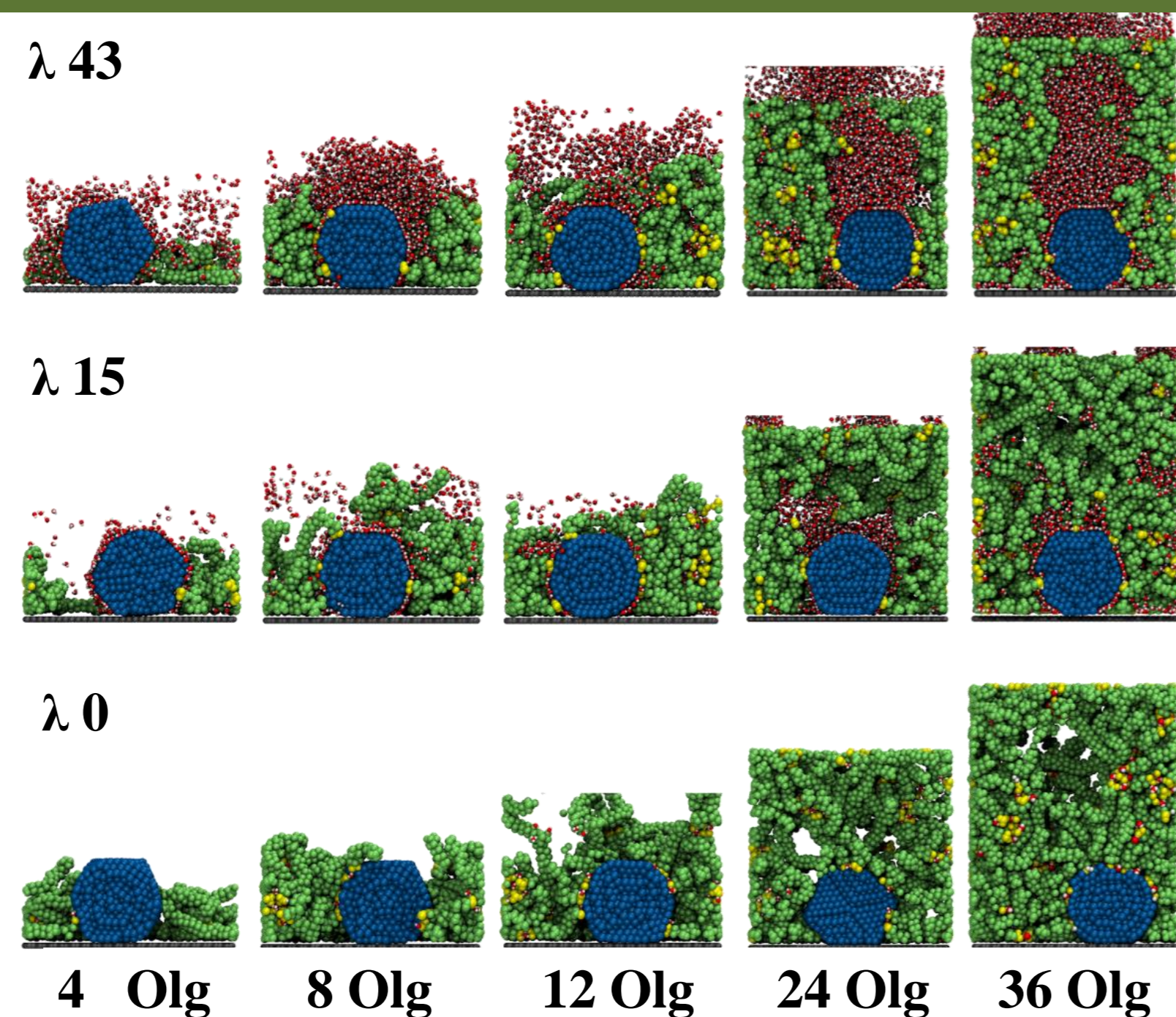


Figura 1. Estructuras equilibradas de Nafion/Pt. Color: azul: Pt, gris: carbon, verde: cadenas hidrofobicas (Nafion), amarillo: grupos sulfonados (Nafion), rojo: oxigeno y blanco: hidrogeno.

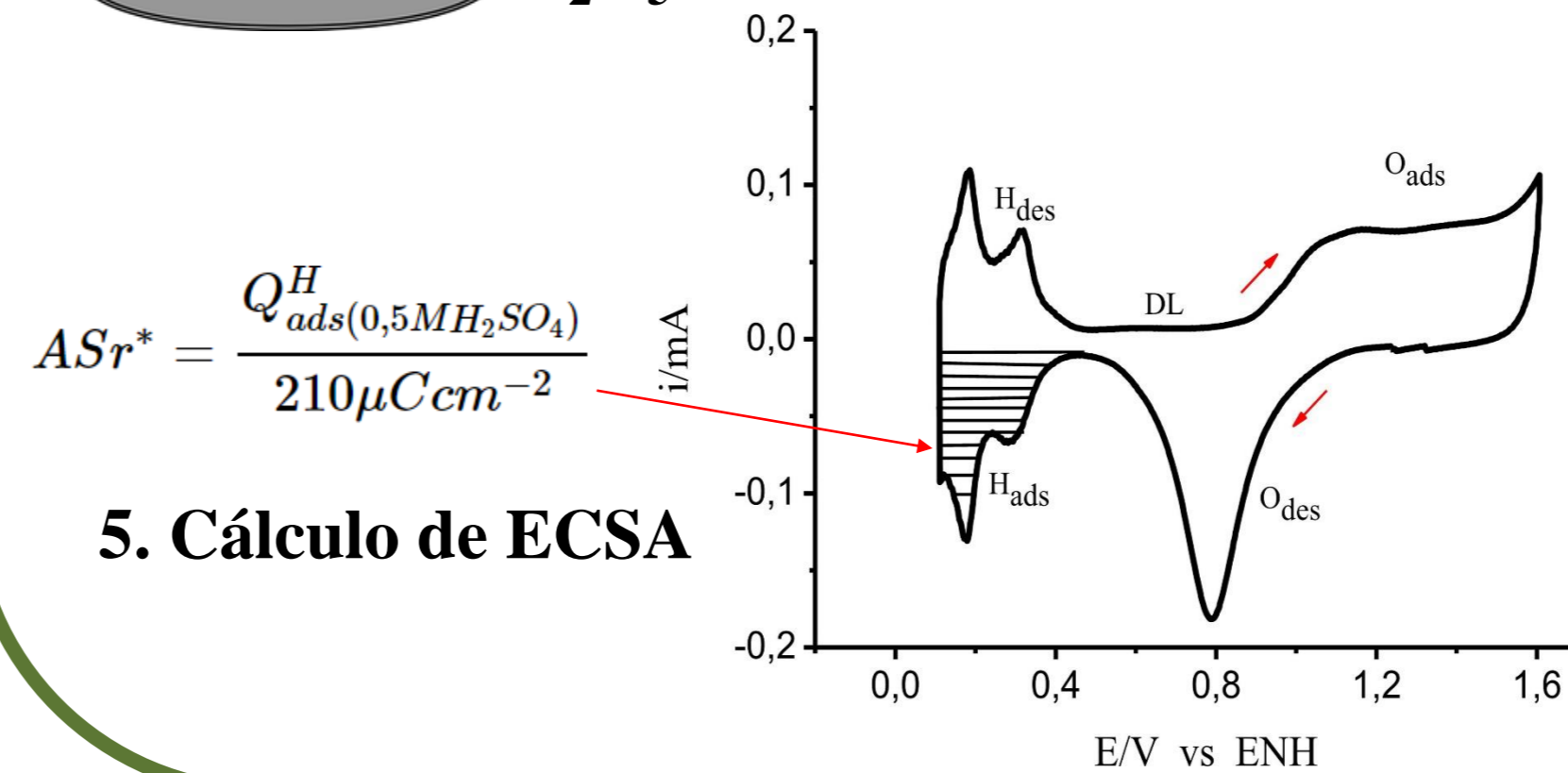
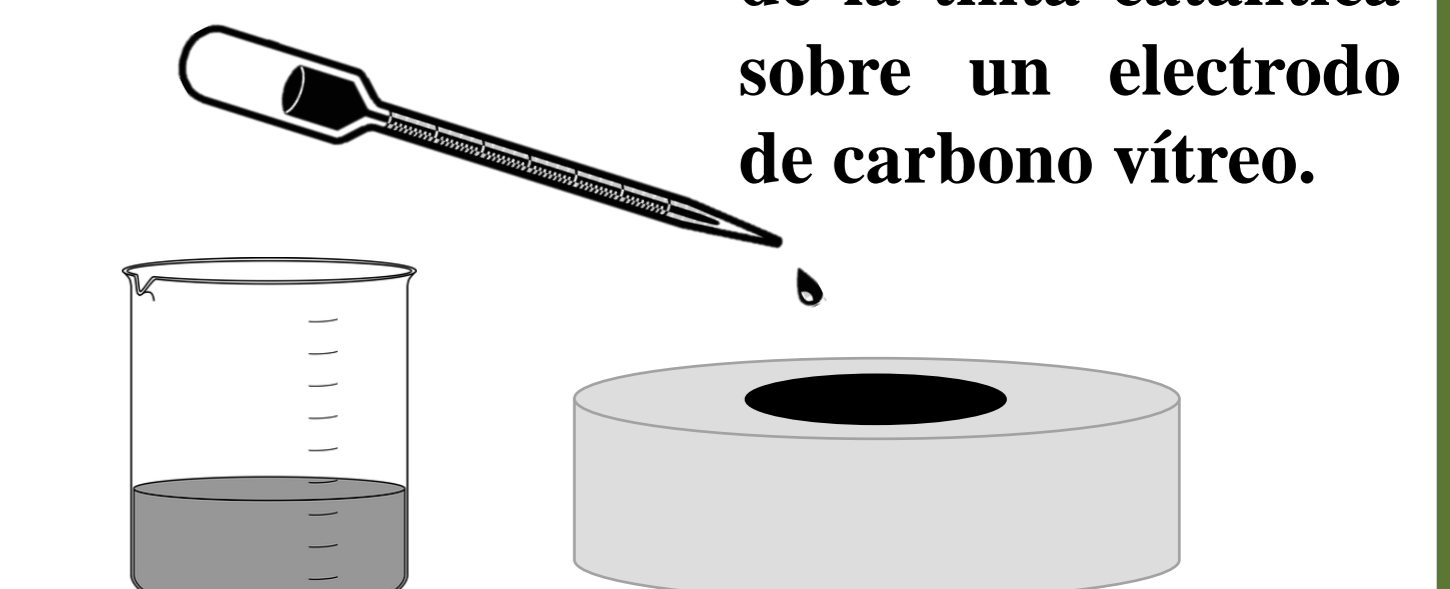
Experimentos electroquímicos

Determinación del Area Electroquímicamente Expuesta (ECSA)

1. Preparación de tinta catalítica:

Pt (10 mg)
 Carbon Vulcan
 Nafion (6,12,18,28 y 55 μL)
 H₂O (15 ml)
 C₂H₅OH (15 ml)

2. Sonicar (30 min)

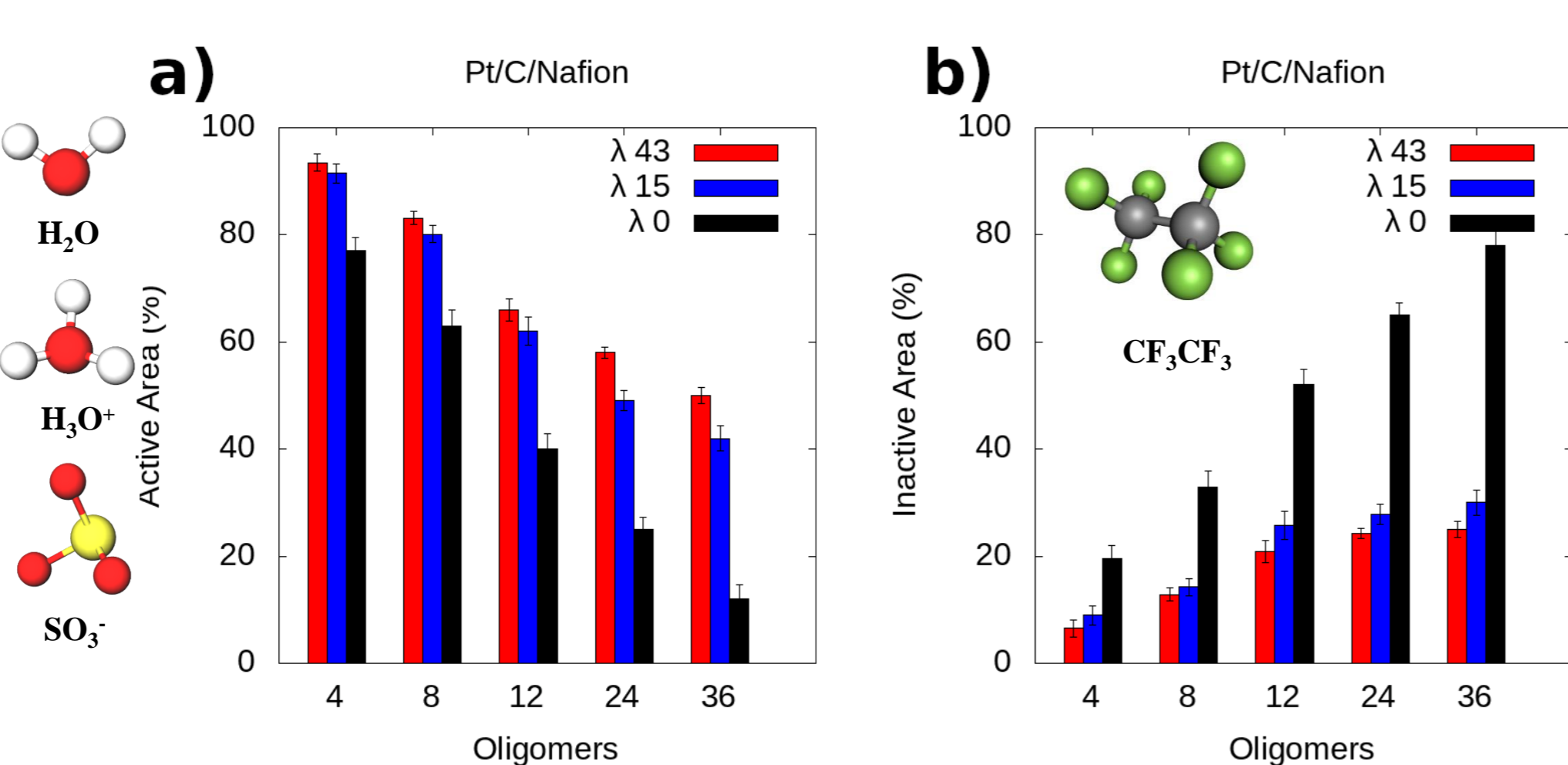


4. Voltamperometría Cíclica

Resultados teóricos

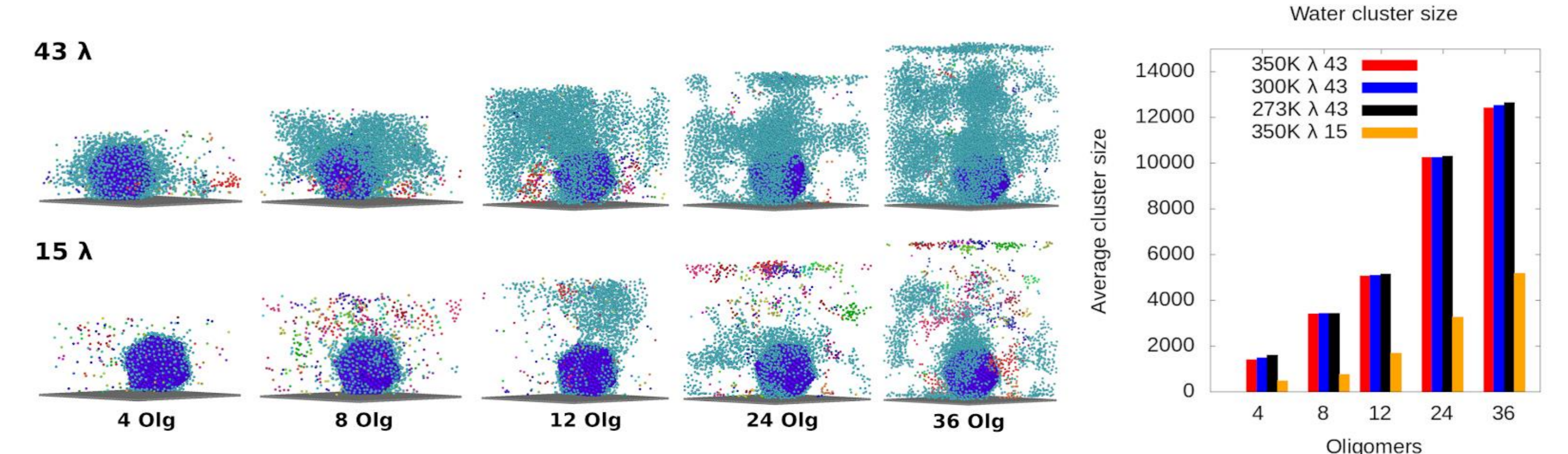
Utilización del catalizador

La Figura 2, describe el rendimiento del catalizador, el cual está asociado a los átomos metálicos involucrados en una reacción electroquímica. El **área activa** de un catalizador es definida como el número de átomos de Pt en contacto directo con SO₃⁻, H₂O y H₃O⁺. Por otro lado, el **área inactiva**, es definida como el número de átomos de Pt en contacto con el soporte de C y cubierta por las cadenas hidrofóbicas del Nafion (CF₃CF₂). **Observamos que, al incrementar el contenido del ionómero y al disminuir el nivel de hidratación, la utilización del catalizador es afectado.**



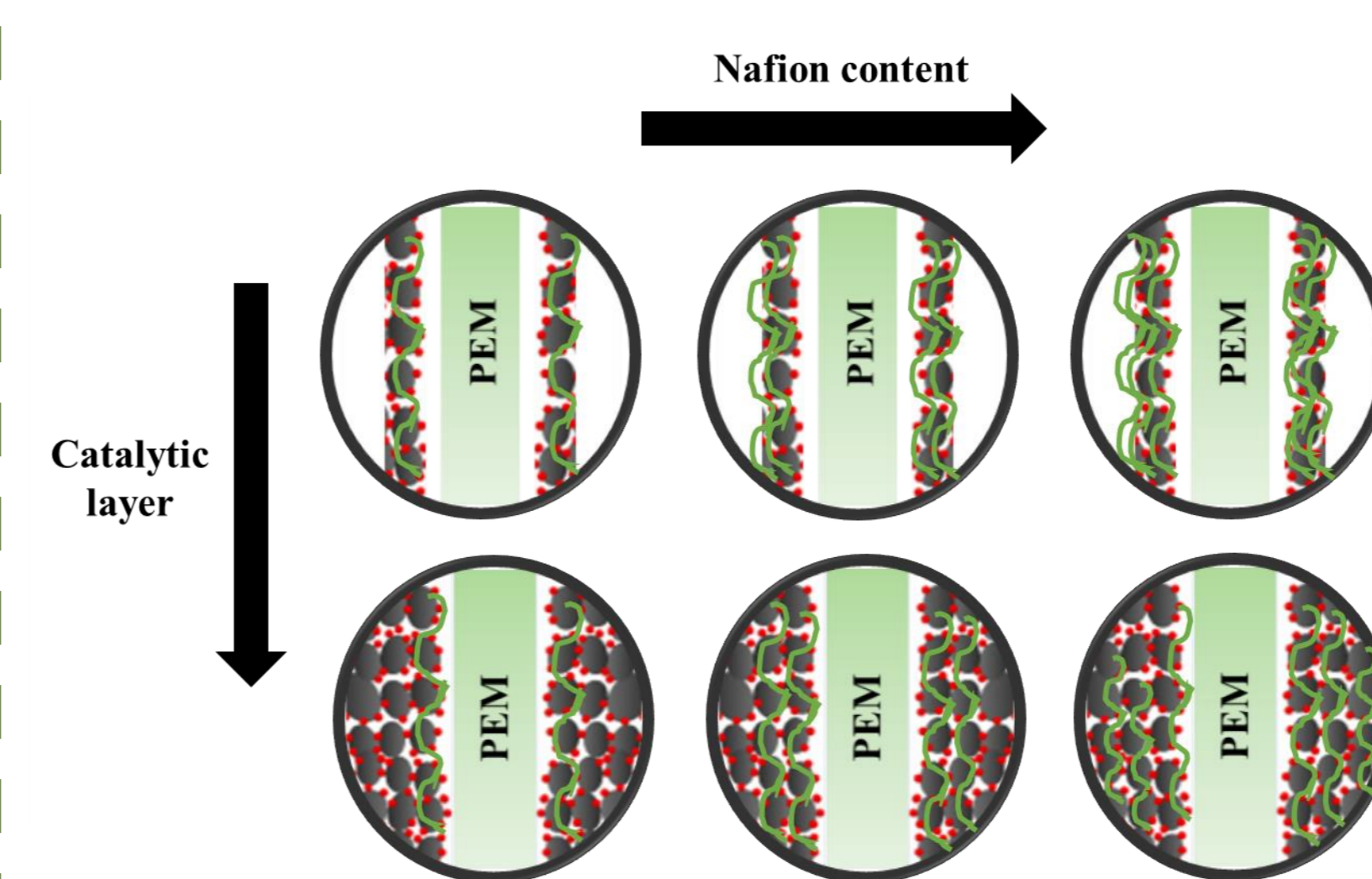
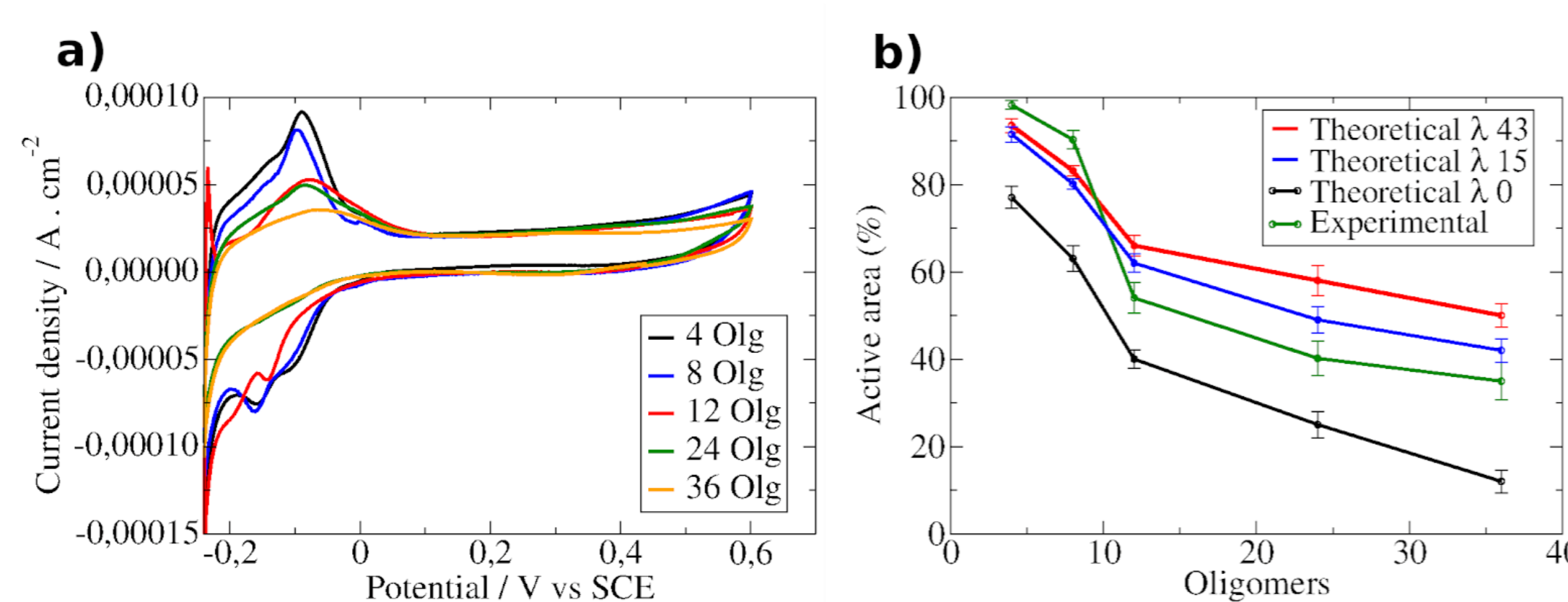
Distribución del moléculas de agua

Observamos que, **los canales de agua conectados (Figura 3) en la superficie de la nanopartícula de Pt y en la membrana de Nafion, incrementan con el contenido de oligómeros y el nivel de hidratación.**



Comparación con experimentos electroquímicos

En la Figura 4a, observamos cómo los picos de adsorción/desorción de H⁺ en el Pt pierden resolución a medida que aumenta la cantidad de Nafion, lo que indica que existe una clara interacción entre la superficie del catalizador y el Nafion. **La tendencia mostrada en nuestras simulaciones coincide de gran forma con los resultados experimentales (Figura 4b).**



En la Figura 5, esquematizamos los resultados obtenidos. **En nuestro estudio utilizamos una masa de catalizador más baja, por lo tanto, a medida que aumenta la proporción de Nafion, la utilización del catalizador se ve afectada.** Por otra parte, algunos estudios [2-3] han reportado un máximo de actividad catalítica al aumentar la masa de Nafion. Estas discrepancias podrían deberse a las elevadas masas de catalizador utilizadas. Esta alta concentración de catalizador podría hacer que no toda la capa catalítica sea accesible electroquímicamente y, por lo tanto, a medida que aumenta la proporción de Nafion, una mayor cantidad de NPs de Pt participa en la zona de tres fases.

Conclusión

- 1- **A mayor contenido de ionómero**, la utilización del catalizador se ve afectada debido a las fuertes interacciones entre los grupos sulfónico y las NPs de Pt.
- 2- **A bajos niveles de hidratación**, los grupos sulfónicos tienen una mayor ocupación en la ECSA y bloquean el área activa con una cadena hidrofóbica de Nafion.
- 3- Observamos que, **los canales de agua conectados** en la superficie de la nanopartícula de Pt y en la membrana de Nafion, **incrementan con el contenido de oligómeros y el nivel de hidratación.**
- 4- La tendencia encontrada en los experimentos electroquímicos es la misma que se presenta en los resultados de los estudios computacionales.
- 5- **Utilizando una masa de catalizador baja**, se reducen considerablemente los posibles problemas de difusión presentes cuando la capa de catalizador es gruesa.

Referencias

- [1] S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [2] Huang, B., et al., Effects of Nafion content in membrane electrode assembly on electrochemical Bunsen reaction in high electrolyte acidity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(23), 11646-11654, 2019.
- [3] A. M. Chaparro, et al., "PEMFC electrode preparation by electrospray: optimization of catalyst load and ionomer content," *Catal. Today*, vol. 143, no. 3–4, pp. 237–241, 2009.