

PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO A PARTIR DE COMPÓSITOS DE NAFION CON MOLECULAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

J. Astiazarán¹, A. Álvarez², R. Nava³, L. G. Arriaga², J. Ledesma-García^{3*}.

¹*Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro.*

²*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.*

³*División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro.*

*Tel: 442-1921200, ext 6016, Email: janet.ledesma@uaq.mx

En este trabajo, se prepararon tres tipos de membranas a partir de la incorporación de dos materiales de SiO₂, con estructuras mesoporosas (HMS, SMD) y una molécula orgánica Dendrímero PAMAM-OH G4 en una matriz polimérica de Nafion. Esto con el propósito, por un lado, de incrementar la retención de agua a altas temperaturas, y por el otro disminuir el crossover de metanol. Las membranas son caracterizadas a partir de la determinación de la capacidad de intercambio iónico, contenido de humedad, retención de agua, espesor de cada formulación y estudios de permeabilidad de metanol. Los resultados son comparados con una membrana comercial. Resultados preliminares muestran que estas nuevas membranas de intercambio protónico ofrecen potenciales posibilidades para ser empleadas en sistemas tipo PEM.

Introducción

Una celda de combustible es un dispositivo que genera energía eléctrica a partir de energía química. Las celdas de combustible que han tenido un mayor auge son aquellas en las que los compartimentos anódico y catódico son separados por un polímero con la capacidad de conducir iones. De éstos polímeros, los conductores protónicos son aquellos que han sido estudiados más extensamente, siendo el Nafion® el polímero de referencia para la gran mayoría de los estudios.

En años recientes, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés) han recibido gran atención como una fuente de poder alternativa para varios tipos de dispositivos electrónicos portátiles como computadoras y teléfonos celulares. Este tipo de celda tiene ventajas sobre otros tipos de baterías pues el metanol es un líquido de toxicidad limitada, económico y de fácil manejo, además de tener una alta densidad de carga (4.42 kWh/L) comparada con otras fuentes de energía, como por ejemplo: hidrógeno 0.77 kWh /L a 360 atm, Batería de níquel-cadmio (NiCd) \approx 0.5 kWh , batería de níquel e hidruro metálico (NiMH) \approx 0.14 kWh, batería de zinc-manganeso (alcalina) \approx 0.36 kWh ¹. Sin embargo existen varios problemas sin resolver que impiden la comercialización de este sistema de energía. Las tres principales complicaciones son:

- Alta energía de activación para la oxidación en el ánodo.

- Permeación y contaminación del cátodo por el CO producido durante en el ánodo
- Permeación del metanol a través de la membrana por lo que se genera un potencial mezclado en el cátodo debido a la oxidación catalítica del metanol lo que se traduce en una caída del potencial total y una pérdida de eficiencia de la celda ¹⁻³.

Nafion® es un polímero derivado del Teflon® con una estructura principal hidrofóbica debido a la presencia de flúor con ramificaciones hidrofóbicas debido a la presencia de grupos sulfónico, los cuales le confieren la propiedad de ser un polímero ácido fuerte, es decir, que se encuentra disociado en todo el rango de pH. El Nafion, debido a su estructura presenta una gran estabilidad en una amplia variedad de condiciones (acidez, humedad, temperatura, potencial redox.), buenas propiedades mecánicas y además tiene una buena capacidad de intercambio iónico. Estas características han convertido al Nafion en el material de referencia utilizado como electrolito sólido en celdas de combustible ⁴.

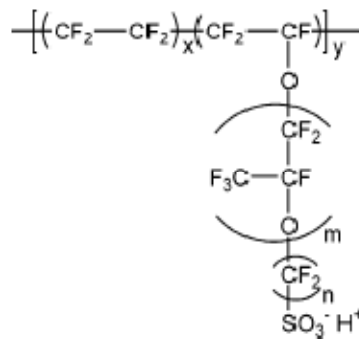


Figura 1: Estructura de un ionómero perfluorosulfonado.²

Sin embargo, al trabajar en un ambiente de baja humedad y alta temperatura (superior a 80°C) la membrana de intercambio iónico tiende a deshidratarse por lo que su capacidad de intercambio iónico decae, disminuyendo drásticamente el funcionamiento de la celda.⁵⁻⁷ Ante las dificultades que presenta el uso de estos combustibles, Una variedad de pruebas se han llevado a cabo para lograr contrarrestar o eliminarlas con el fin de lograr un desempeño adecuado para la implementación de estos dispositivos en la vida cotidiana. Entre estos intentos por mejorar el desempeño de las celdas de combustible se encuentra la modificación de membranas de intercambio protónico, las cuales funcionan como soporte para los electrodos, separan las sustancias reactivas y conducen protones del ánodo al cátodo.

La estructura del ionómero de Nafion provoca la formación de aglomerados iónicos cuando se forma la membrana, formando canales a través de ésta. Los canales iónicos permiten el transporte protónico a través de la membrana.^{3,4} El fenómeno de la permeación del metanol se atribuye principalmente a 2 causas: la difusión del combustible debido a la baja selectividad del material utilizado en la membrana y el arrastre electro-osmótico debido al transporte de los protones.^{1,2} La inclusión de moléculas afines a los aglomerados iónicos del Nafion podría suponer una barrera física para el paso de moléculas relativamente grandes como lo es el metanol en comparación a los protones.

La modificación de membranas de Nafion con diferentes óxidos metálicos, como el SiO₂ ha mostrado mejoras en el desempeño de las celdas de combustible ya que las membranas modificadas presentan una serie de beneficios tanto para las celdas de hidrógeno como para las de metanol directo. Entre estas características se encuentran:

- Mayor retención de humedad temperaturas superiores a los 80°C.

- Disminución en la permeabilidad de metanol.⁷⁻¹¹

La modificación de membranas también se ha realizado por la incorporación de compósitos orgánicos los cuales disminuyen la permeabilidad del metanol, mejoran la conductividad protónica e incrementan la estabilidad y adsorción de agua. Un enfoque interesante consiste entonces, en la modificación de las membranas a partir de moléculas orgánicas con tamaños controlables, portadoras de una gran cantidad de grupos funcionales terminales y propiedades fisicoquímicas interesantes. Particularmente, los dendrímeros, moléculas comercialmente disponibles y cuya estructura tiene un efecto sobre muchas de sus propiedades físicas y químicas, tales como: agregación, reactividad, estabilidad, solubilidad, mayor cantidad de interacciones ácido/base, donador-aceptor y puentes de hidrógeno.

Los dendrímeros son receptores moleculares muy versátiles, y por ello han sido extensamente evaluados en términos de sus propiedades de reconocimiento molecular. Así mismo, por su simplicidad y propiedades únicas de adsorción directa, permiten su uso en aplicaciones tecnológicas, incluyendo los sensores químicos y biológicos, adhesión, inhibición de la corrosión y química de membranas aportando un incremento en la conductividad protónica.¹²⁻¹⁴

En este trabajo se presenta la síntesis de membranas compósitas preparadas a partir de mezclas de Nafion con dos diferentes materiales inorgánicos mesoporosos de SiO₂ (HMS, SHD) y dendrímeros. Las membranas fueron caracterizadas mediante pruebas como retención de agua, capacidad de intercambio protónico, y por cronoamperometría de corriente directa para el estudio de la permeación de metanol a través de las membranas compósitas.

Metodología experimental

Materiales

Para la preparación de membranas compósitas se utilizó Nafion[®] al 5% en solución (Marca ElectroChem. Inc.), óxidos de Silicio mesoporosos HMS y SHD sintetizados vía sol-gel. Molécula orgánica Dendrímeros PAMAM G4 (sigma aldrich).

Preparación de las membranas

Las membranas compuestas fueron preparadas a partir de Nafion[®] al 5% (Marca ElectroChem. Inc.) en solución con el 3% en peso seco del material inorgánico u orgánico. Una vez obtenidas las mezclas se agitaron en un baño ultrasónico durante 10 minutos, se transfirieron a una caja de Petri, la solución fue evaporada en una estufa (Thermo scientific) a 100°C durante 1 hora hasta alcanzar una película polimérica densa^{9, 10}. Las membranas fueron prensadas a Posteriormente se prensó tres veces (50°C/45min, 70°C/15min y 155°C/10min) para mejorar las propiedades mecánicas y se sometieron a un tratamiento de activación que consiste en sumergir la membrana en una solución de H₂O₂ al 3% a ebullición por una hora luego a en H₂SO₄ 0.5M a ebullición por una hora y finalmente en agua destilada a ebullición por una hora.

Caracterización fisicoquímica de las membranas:

Retención de agua:

La retención de agua se determinó calculando la diferencia entre el peso seco (P_{seco}) y el peso húmedo (P_{hum}) de la membrana usando la ecuación (1):

$$\left(\frac{P_{hum}-P_{seco}}{P_{seco}}\right) 100\% \quad (1)$$

Se obtuvieron los pesos secos realizando un secado a 80°C durante 2 horas en un horno de vacío. Los pesos húmedos de las membranas se obtuvieron después del proceso de secado, introduciéndolas en agua destilada durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, se removió el exceso de agua y se pesaron.

Porcentaje de humedad:

La retención de agua se determinó calculando la diferencia entre el peso seco (P_{seco}) y el peso húmedo (P_{hum}) de la membrana usando la ecuación (2):

$$\left(\frac{P_{hum}-P_{seco}}{P_{hum}}\right) 100\% \quad (2)$$

Se obtuvieron los pesos secos realizando un secado a 80°C durante 2 horas en un horno de vacío. Los pesos húmedos de las membranas se obtuvieron después del proceso de secado, introduciéndolas en agua destilada durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, se removió el exceso de agua y se pesaron. A diferencia de la retención de agua, éste parámetro nos indica el contenido de humedad en la membrana al momento de llevarse a cabo las pruebas.

Capacidad de intercambio iónico

Para la determinación de la capacidad de intercambio iónico se hizo una titulación con NaOH 0.01M de una solución de NaCl 1M. Previo a la titulación, se dejó reposar un fragmento de membrana seca dentro de la solución por 24 horas para permitir el equilibrio.¹⁵

Espesor de la membrana.

La medición del espesor de las membranas se realizó con un micrómetro electrónico (Mitutoyo) en 15 puntos diferentes de la superficie.

Caracterización Electroquímica

Mediciones de la Permeabilidad de Metanol

Una celda de vidrio de dos compartimentos de 3.4 ml se utilizó para evaluar la permeabilidad de metanol en las membranas. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación. Compartimiento I se llenó de una disolución de Metanol 1M y H₂SO₄; el compartimiento II se llenó de una disolución de H₂SO₄ 0.5M. La membrana se sujetó entre los dos compartimentos, las 2 disoluciones fueron agitadas durante el experimento. La concentración de metanol en el compartimiento II fue monitoreada por la técnica de amperometría de corriente directa [15]. Un potencial constante (0.679V vs electrodo de referencia) por un tiempo de pulso de 150 minutos por medio de un potenciostato BAS-Epsilon. Un micro electrodo de platino de 10 µm de diámetro sirvió como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como contra electrodo. A partir de la concentración de metanol en cualquier tiempo se puede estimar la permeabilidad de metanol (P) con la ecuación (3):

$$C_{II} = \frac{A}{V_{II}} \frac{DK}{L} C_I t \quad (3)$$

Donde C_{II} es la concentración de metanol en el compartimento II, C_I es la concentración de metanol en el compartimento I, A y L son el área y espesor de la membrana, D y K son la difusión del metanol y coeficiente de partición entre la membrana y la solución respectivamente, t es el tiempo de permeación, y V_{II} es el volumen de la solución en el compartimento II. El producto de DK es la permeabilidad de metanol P .

Resultados

En la siguiente tabla se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las membranas compósitas y se comparan contra una membrana Nafion 115 no modificada.

Membrana	Retención de agua	Humedad	Intercambio iónico (eq/g)	Espesor (μm)
Nafion 115 ¹⁶	25.67%	20.43%	9.028E-04	127
HMS	31.583%	26.159%	8.94E-04	97
SHD	28.27%	22.00%	8.73E-04	127
PAMAM	30.37%	22.96%	8.95E-04	169

Tabla 1: Caracterización fisicoquímica de las membranas compósitas.

Se puede observar que la capacidad de retención de agua en las membranas compósitas es superior a la capacidad de la membrana sin modificar, lo mismo se observa para el contenido de humedad, sin embargo esto no es así en la capacidad de intercambio iónico.

Los porcentajes de retención de agua y humedad se relacionan con la capacidad de la membrana para poder trabajar a altas temperaturas sin disminuir su desempeño debido a la deshidratación de la misma. Estos resultados coinciden con la literatura^{3, 4, 7-11, 15-18}, en donde podemos encontrar estudios que relacionan la alta higroscopicidad de la de los grupos silanol presentes en la superficie de la sílice, la gran área superficial del material meso poroso y la mayor fuerza de interacción entre el agua y la matriz modificada con mayor capacidad de retención de agua.

La capacidad de intercambio iónico nos indica el número de grupos sulfónico por gramo de membrana. Esta concentración de grupos sulfónico se correlaciona con la capacidad de intercambio protónico y por lo tanto con el rendimiento de la celda de combustible. Se puede observar una disminución en éste parámetro en las membranas modificadas. El decremento se atribuye a que los óxidos metálicos no contienen grupos ionizables y por lo tanto no contribuyen a la cantidad de grupos ionizables en la membrana.³

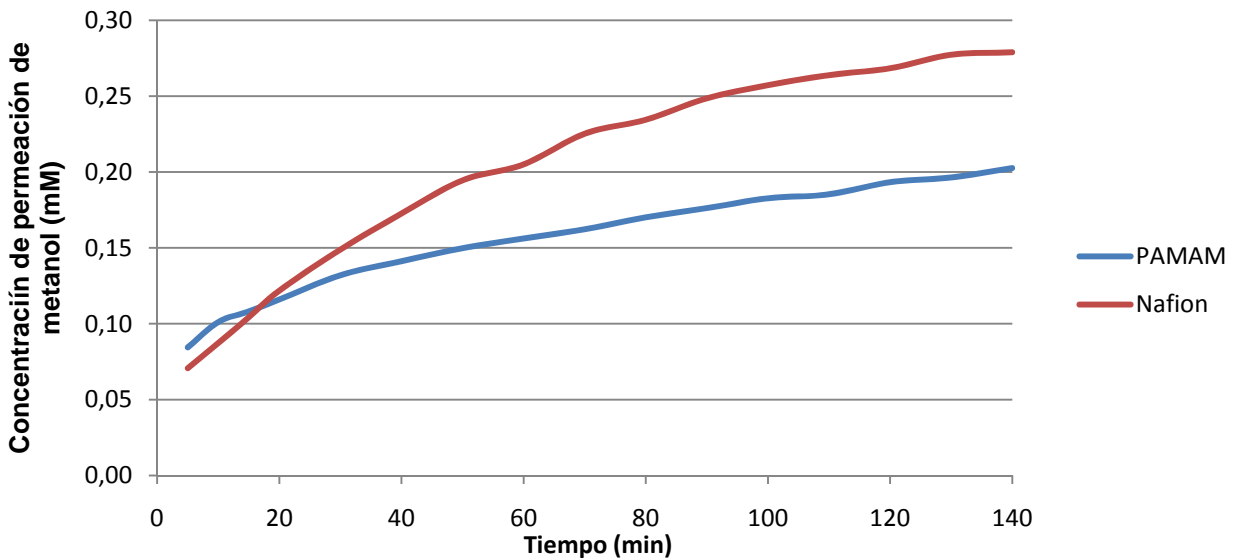


Figura 2: Cambio en la concentración de metanol debido a la permeación del combustible a través de la membrana.

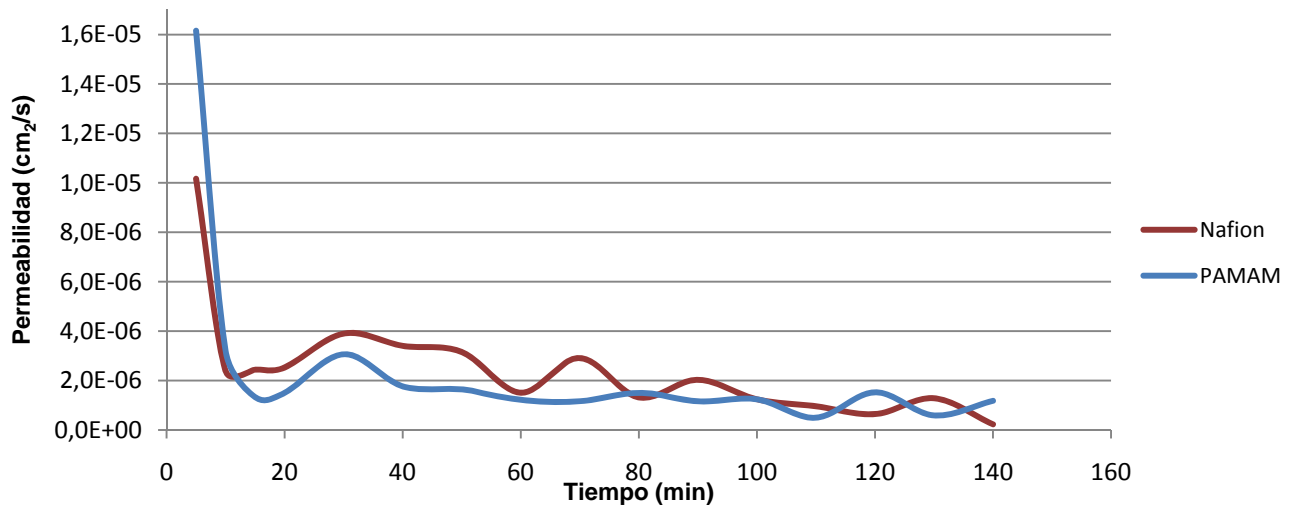


Figura 3: Cambio en la permeabilidad del metanol a través de la membrana.

Los resultados del cambio de concentración del metanol debido a su permeación muestran un menor cambio en la membrana modificada con el dendrímero, sin embargo, al calcular la permeabilidad del metanol con respecto al tiempo, tomando en cuenta el espesor de la membrana, podemos ver que existe una tendencia similar en ambas membranas por lo que no podemos afirmar que la modificación de la membrana haya causado un cambio en la permeabilidad del metanol. Por lo que podríamos atribuir la diferencia en el cambio de concentración al espesor de la membrana el cual varía de membrana a membrana por el método de preparación.

Conclusiones preliminares

La modificación de las membranas de Nafion con dendrímeros PAMAM-OH G4 no mostró diferencia contra una membrana de Nafion 115 comercial en la permeabilidad de metanol. La diferencia en el cambio de

concentración de metanol debida a la permeación del combustible se puede atribuir a la diferencia de espesor entre la membrana compósita y la no modificada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro por el financiamiento para la asistencia al congreso.

Referencias

1. Rivera, H.; Lawton, J. S.; Budil, D. E.; Smotkin, E. S., Effect of sorbed methanol, current, and temperature on multicomponent transport in nafion-based direct methanol fuel cells. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, (29), 8542-8548.
2. Saito, M.; Tsuzuki, S.; Hayamizu, K.; Okada, T., Alcohol and proton transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, (48), 24410-24417.
3. Hickner Michael, A., Proton Exchange Membrane Nanocomposites. In *Functional Polymer Nanocomposites for Energy Storage and Conversion*, American Chemical Society: 2010; Vol. 1034, pp 155-170.
4. Kellarakis, A.; Alonso, R. H.; Lian, H.; Burgaz, E.; Estevez, L.; Giannelis, E. P., *Nanohybrid Nafion Membranes for Fuel Cells*. Washington, DC, 2010.
5. Wang, C.-Y., Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (10), 4727-4766.
6. Feindel, K. W.; Bergens, S. H.; Wasylishen, R. E., Insights into the Distribution of Water in a Self-Humidifying H₂/O₂ Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Using 1H NMR Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (43), 14192-14199.
7. Adjemian, K. T.; Dominey, R.; Krishnan, L.; Ota, H.; Majsztrik, P.; Zhang, T.; Mann, J.; Kirby, B.; Gatto, L.; Velo-Simpson, M.; Leahy, J.; Srinivasan, S.; Benziger, J. B.; Bocarsly, A. B., Function and Characterization of Metal Oxide-Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂ PEM Fuel Cells. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, (9), 2238-2248.
8. Antonucci, V.; Di Blasi, A.; Baglio, V.; Ornelas, R.; Matteucci, F.; Ledesma-Garcia, J.; Arriaga, L. G.; Aric, A. S., High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser. *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (24), 7350-7356.
9. Baglio, V.; Di Blasi, A.; Arico, A. S.; Antonucci, V.; Antonucci, P. L.; Fiory, F. S.; Licoccia, S.; Traversa, E., Influence of TiO₂ nanometric filler on the behaviour of a composite membrane for applications in direct methanol fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2004**, 7, (4), 275-280.
10. Baglio, V.; Aricò, A. S.; Blasi, A. D.; Antonucci, V.; Antonucci, P. L.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Fiory, F. S., Nafion-TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance. *Electrochimica Acta* **2005**, 50, (5), 1241-1246.
11. Pereira, F.; Vallé, K.; Belleville, P.; Morin, A.; Lambert, S.; Sanchez, C., Advanced Mesostructured Hybrid Silica- Nafion Membranes for High-Performance PEM Fuel Cell. *Chem. Mater* **2008**, 20, (5), 1710-1718.
12. He, Y.; Fu, P.; Shen, X.; Gao, H., Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. *Micron* **2008**, 39, (5), 495-516.
13. Slowinski, K.; Bilewicz, R.; Kublik, Z., Langmuir-Blodgett monolayer modified electrodes based on thiol-derived bifunctional alkanes. *Electrochemistry Communications* **1999**, 1, (10), 437-440.
14. Tsukruk, V. V.; Rinderspacher, F.; Bliznyuk, V. N., Self-Assembled Multilayer Films from Dendrimers. *Langmuir* **1997**, 13, (8), 2171-2176.
15. Saccà, A.; Gatto, I.; Carbone, A.; Pedicini, R.; Passalacqua, E., ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *Journal of Power Sources* **2006**, 163, (1), 47-51.
16. Alvarez, A.; Guzmán, C.; Godínez, L. A.; Nava, R.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L. G., CARACTERIZACION DE MEMBRANAS COMPOSITAS DE SiO₂ Y DENDRIMEROS PAMAM. In Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico en Electroquímica: Querétaro, 2010; p 8.

17. Luo, H. Polymer/Nano-Inorganic Composite Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application. University of the Western Cape, Cape Town, 2005.
18. Ye, G.; Hayden, C. A.; Goward, G. R., Proton Dynamics of Nafion and Nafion/SiO₂ Composites by Solid State NMR and Pulse Field Gradient NMR. *Macromolecules* **2007**, 40, (5), 1529-1537.