

MEMBRANAS COMPOSITAS BASADAS EN SILICA PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO A ALTAS TEMPERATURAS

A. Alvarez¹, C. Guzmán¹, Luis A. Godínez¹, R. Nava², J. Ledesma-García^{2*} y L.G Arriaga¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México.

²División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas S/N, C. P. 76010 Querétaro, México.

aalvarez@cideteq.mx, Tel (442)2116069
janet.ledesma@uaq.mx Tel (442) 1921200 ext. 6016

RESUMEN

La presencia de óxidos metálicos en el interior de una matriz polimérica de Nafion[®], aumenta la retención de agua a altas temperaturas extendiendo el rango de operación de la membrana compósita reduciendo el efecto de crossover de metanol (Difusión de metanol del lado del ánodo al cátodo). En este trabajo, una serie de membranas compositas fueron preparadas a partir de una mezcla de ionomero de Nafion[®] con óxido de silicio microestructurado y silica mesoporosa. La silica y la silica mesoporosa fueron sintetizadas por la tecnica de sol-gel y sus propiedades fueron caracterizadas por tecnicas fisicoquimicas TEM, BET, SEM y XRD. Una celdad de vidrio de dos compartimentos se utilizo para evaluar la permeabilidad de metanol en las membranas compositas por la tecnica de Amperometría de Corriente Directa; las membranas compositas comparadas con una membrana comercial (Nafion 115) muestran una disminución del 19% en la permeabilidad de metanol; por otro lado, la capacidad en retención de agua se incrementó 16% para ambas membranas. Estos resultados son prometedores para su futura aplicación en las celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Palabras clave: Membranas compositas, celdas de combustible de metanol directo.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) reciben una atención especial durante los últimos años. En la actualidad, el Nafion[®] es el punto de referencia estándar de las membranas de intercambio protónico para las celdas de combustible, debido a sus propiedades como: alta conductividad protónica, resistencia química y propiedades mecánicas. El límite de 80 °C de temperatura del que se habla habitualmente al referirse a celdas tipo PEM está impuesto por el Nafion[®]. Este material presenta el problema de que a partir de los 80°C el agua, imprescindible para permitir la conductividad de protones a través de la membrana, pasa a fase vapor y la estructura del Nafion[®] comienza a deshidratarse, con lo que se observan pérdidas significativas en el rendimiento de la celda [1-7]. A fin de mantener una alta conductividad protónica a temperaturas elevadas y extender la temperatura de operación de las celdas de combustible, el Nafion[®] se ha modificado incorporando óxidos inorgánicos y/o moléculas orgánicas en el interior de la matriz polimérica [8].

Este tipo de óxidos son ampliamente usados debido a sus propiedades higroscópicas, es decir, a la capacidad que tienen para atraer el agua presente en su entorno por los dipolos de los iones. Por otro lado, las moléculas orgánicas dan a la membrana un nuevo acomodo en la estructura inhibiendo la permeación de los combustibles. Estudios previos con membranas compósitas han demostrado que la retención de agua es mayor a altas temperatura y mejoran sus propiedades de estabilidad térmica y mecánica, extendiendo el rango de operación de la membrana así como de la celda [8-12].

En el presente trabajo se plantea la caracterización electroquímica por Amperometria de Corriente Directa para el estudio de la permeación de metanol de las membranas compósitas con moléculas inorgánicas (SiO₂ y SBA-15). Estos resultados fueron comparados con una membrana comercial (Nafion[®] 115).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los óxidos metálicos

La sílice fue sintetizada por el método de sol-gel sobre condiciones ácidas. El precursor usado fue tetraetóxido de Silicio (TEOS) y como catalizador se empleó ácido nítrico (HNO₃). Esta solución coloidal se mantuvo a temperatura ambiente para la formación de un

solido. El solido resultante fue tratado termicamente usando un horno tubular (Barnstead Thermolyne) a 150 °C por 2 h para remover el alcohol residual y obtener el oxido de silicio[13-14].

La síntesis del material SBA-15, se uso un Pluronic P123 como agente directriz de la estructura. El surfactante fue disuelto en una solución de agua y HCl (4M) sobre agitación, despues el precursor (TEOS) fue adicionado a la solución mateniendola en agitación a 35 °C por 24h. La solución resultante fue transferida en una botella de polipropileno y se llevo a cabo un tratamiento termico a 80°C por 24 h. El producto solido fue filtrado y lavado con agua deionizada, se deja secar a temperatura ambiente, seguido de un primer calcinado a 110°C por 18 h y un segundo a 500°C por 6h para remover el surfactante[15-17].

2.2. 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 del material inorgánicos. 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 Mufla (Thermo scientific) a 100°C durante 1 hora hasta alcanzar una película polimérica densa. [18,19]. Después se les realizó un tratamiento termico y una limpieza a las membranas.

2.3. Caracterización Fisicoquímica de los óxidos metálicos

Las propiedades texturales de los óxidos metálicos fueron determinados atraves isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K en un Micromeritics TriStar 3000. El área superficial fue calculada de acuerdo a la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los óxidos obtenicos fueron caracterizados por difracción de X-ray se realizaron en un difractometro Philips (PW3710). Los espectros de Infrarrojo (FT-IR) se llevaron a cabo usando un Bruker (Vector 33). Los datos fueron colectados en el rango de 400 hasta 4000 cm⁻¹.

2.4. Caracterización de las Membranas

2.4.1. Retención de Agua

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

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

Se obtuvieron los pesos secos realizando un secado de 80°C durante 2 horas en un horno al vacío. Los pesos húmedos de las membranas se obtuvieron después del proceso de secado se introducen en agua destilada durante 24 horas a temperatura ambiente, una vez pasado el tiempo remueve el exceso de agua y se pesan. [5,8, 20].

2.4.2. Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico se determinó introduciendo las membranas previamente secas en NaCl 1M por 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se titulan los protones liberados de las membranas compósitas con una solución de NaOH 0.01M [21].

2.4.3. 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 compartimento 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 compartimento II fue monitoreada por la técnica de amperometría de corriente directa [22]. Un potencial constante (0.679V vs electrodo de referencia) por un tiempo de pulso de 150 minutos por medio de un potenciastato 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 permeación de metanol en cualquier tiempo se puede estimar la permeabilidad de metanol (P) con la ecuación (2):

$$C_{II} = \frac{A}{V_{II}} \frac{DK}{L} C_I t \quad (2)$$

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 .

3. RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los óxidos metálicos

Las propiedades de los óxidos metálicos fueron evaluados por isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K. Las características físicas son presentadas en la Tabla 1. Los patrones de difracción de X-ray de los materiales SiO_2 y SBA-15 se muestran en la Fig. 1. Se puede observar un reflección centrada en el ángulo $2\theta = 24^\circ$ característico de una sílice amorfa (SiO_2) [23].

Tabla 1. Propiedades texturales de los óxidos metálicos

Óxidos metalicos	Area superfical m^2/g	Diametro de poro nm
SiO_2	1039	4
SBA-15	932	7

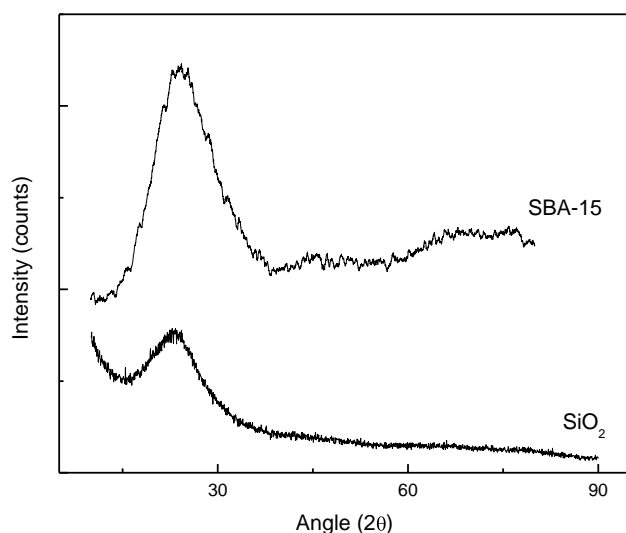


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los óxidos metálicos.

Los espectros de FT-IR de los óxidos metálicos se muestran en la Figura 2 donde se puede observar un espectro típico de la sílice (SiO_2). Las bandas 811 y 1087 cm^{-1} corresponden a la vibración simétrica y asimétrica del enlace Si-O-Si. La banda 463 cm^{-1} es asignada a la vibración de torsión del enlace Si-O-Si. La banda 967 cm^{-1} corresponde al grupo silanol (Si-OH). La banda 1635 cm^{-1} responde al agua libre. Finalmente, la banda ancha centrada a 3442 cm^{-1} es asignada a la superposición de las vibraciones de H_2O adsorbida físicamente y a los grupos silanoles. The previous assignments were made based on those reported in the literature [24,25,26].

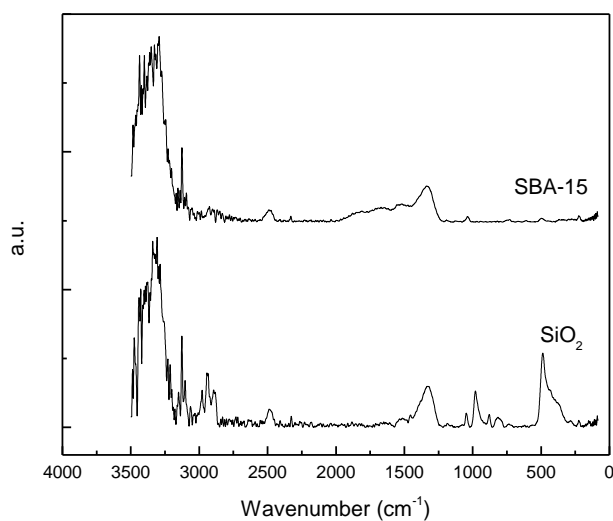


Figura 2. FT-IR de los óxidos metálicos

Tabla 2. Retención de Agua y Capacidad de Intercambio Iónico de las membranas compósitas.

Membranas	Retención de Agua (%)	Capacidad de Intercambio Iónico (mmol/g)
Nafion [®] 115	25.67	0.9028
SiO ₂	29.72	0.7856
SBA-15	29.87	0.620

La Figura 3a muestra la corriente obtenida de la permeación de metanol a través de la membrana; la concentración de permeación de metanol de las membranas compósitas es menor que la membrana comercial (Fig. 3b) estos compósitos pueden estar obstruyendo los canales del Nafion[®] creando un camino tortuoso para el paso de metanol [27].



Figura 3. Curvas de la Concentración de Permeación de Metanol de Nafion® 115 y de las membranas compósitas SiO₂ y SBA-15 a una temperatura de 25 °C.

La Figura 4 muestra que las membranas compósitas presentarón menor permeabilidad de metanol (P) que el Nafion® 115. Las moléculas de metanol se transfieren fácilmente junto con los protones solvatados, como la hidrofiliicidad de los grupos sulfónicos del Nafion® 115 exceden al de las membranas compósitas, este presenta mayor permeación. La permeabilidad de metanol (P) de la membrana SiO₂ fue de $4.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ más bajo que el nafion® 115[8]. La membrana compósita de SBA-15 su permeabilidad fue de $1.07 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, para la membrana Nafion® su vvalor de permeabilidad $1.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Las membranas compósitas presentan menor permeabilidad de metanol (P), debido a que los óxidos metalicos (SiO₂ y SBA-15) obstruyen los grupos de intercambio iónico (grupos sulfonicos) en el polímero (Nafion®), creando un camino tortuoso para el metanol.

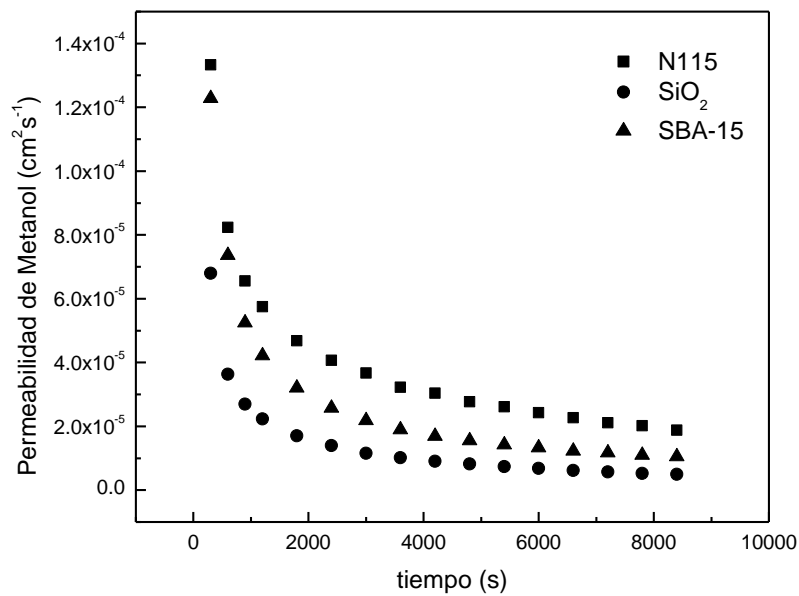


Figura 4. Curvas de Permeabilidad de Metanol de Nafion[®] 115 y las membranas compósitas SiO₂ y SBA-15 a una temperatura de 25 °C

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la preparación y evaluación de la permeación de membranas compósitas a partir de una mezcla de Nafion[®] al 5% y el 3% en peso de SiO₂ y SBA-15, en una celda de 2 compartimentos con una concentración 1M de metanol. Los resultados muestran una importante disminución en la concentración de permeación de metanol. Las moléculas inorgánicas (SiO₂ y SBA-15) obstruyen el paso de metanol bloqueando los grupos de intercambio lo cual disminuye la permeación de metanol.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del Proyecto FOMIX-Zacatecas (81728).

6. REFERENCIAS

- [1] J. Yuan, G. Zhou, H. Pu, *J. Membr. Sci.* 325, 742 (2008).
- [2] J. Wu Z. Cui, C. Zhao, H. Li, Y Zhang, T. Fu, H. Na, W. Xing, *I. J. Hydrogen Energy* 34, 6740, (2009).
- [3] G. Gnana Kumar, A.R. Kim, K. Suk Nahm, R. Elizabeth, *I. J. Hydrogen Energy* 34, 9788, (2009).
- [4] J. Sauk, J. Byun, H. Kim, *J. Power Sources* 143, 136, (2005).
- [5] M. P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft, *J. Membr. Sci.* 325, 346, (2008).
- [6] K. Wang, S. McDermid, J. Li, N. Kremliakova, P. Kozak, C. Song, Y. Tang, J. Zhang, J. Zhang, *J. Power Sources* 184, 99, (2008).
- [7] K. Tae Park, U. Ho Jung, D. Woong Choi, K. Chun, H. Mee Lee, S. Hyun Kim, *J. Power Sources* 177, 247, (2008).
- [8] Y. F. Lin, C. Y. Yen, C. C. M. Ma, S. H. Liao, C. H. Lee, Y. H. Hsiao, H. P. Lin, *J. Power Sources* 171, 388, (2007).
- [9] M. Helen, B. Viswanathan, S. Srinivasa Murthy, *J. Membr. Sci.* 292, 98, (2007).
- [10] V. Antonucci, A. Di Blasi, V. Baglio, R. Ornelas, F. Matteucci, J. Ledesma-Garcia, L.G.Arriaga, A.S. Aricò. *Electroch. Acta* 53, 7350, (2008)
- [11] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *Solid State Ionics* 161, 251, (2003).
- [12] V. Baglio, A.S. Aricò, A. Di Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, F. Serraino Fiory, *Electrochimica Acta* 50, 1241, (2005).
- [13] J. González-Hernández, J. F. Pérez Robles, F. Ruiz, J.R. Martínez, Vidrios SiO₂ Nanocompuestos preparados por sol-gel, *Superficies y Vacío* 11 (2000) 1.
- [14] R. Pérez-Hernández, J. Arenas-Alatorre, D. Mendoza-Anaya, A. Gómez-Cortés y G. Díaz., Efecto de la titania en circonia sintetizada por sol-gel como soporte catalítico del CuO, *Revista Mexicana de Física* 50 Suplemento 1, (80-84).
- [15] K. Flodström, V. Alfredsson, Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Mater.* 59 (2003) 167.
- [16] R. Huirache-Acuña, B. Pawelec, E. Rivera-Muñoz, R. Nava, J. Espino, J.L.G. Fierro Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported

on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 168.

[17] R. Nava, B. Pawelec, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 92 (2009) 154.

[18] A.S. Aricò, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *Solid State Ionics* 161, 251, (2003).

[19] V. Baglio, A.S. Aricò, A. Di Blasi, V. Antonucci, P.L. Antonucci, S. Licoccia, E. Traversa, F. Serraino Fiory, *Electrochimica Acta* 50, 1241, (2005).

[20] S. Reichman, L. Burstein, E. Peled, *J. Power Sources* 179, 520, (2008).

[21] A. Saccà, I. Gatto, A. Carbone, R. Pedicini, E. Passalacqua, *J. Power Sources* 163, 47, (2006).

[22] T. Li, Y. Yang, *J. Power Sources* 187 (332-340)2009.

[23] R. G. Rodríguez Avendaño, J. A. De Los Reyes, T. Viveros, J. A. Montoya De La Fuente, Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania, *Catalysis Today* 148 (2009) 12.

[24] X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science* 276 (1997) 923.

[25] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L.-Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Chem. Eng. Technol.* 21 (1998) 97.

[26] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* (1997) 1769.

[27] T. Li, Y. Yang, *J. Power Sources* 187 (332-340)2009.