

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Modificación química de membranas para su uso en la celda de combustible.

A. González-López¹, J. A. Galicia Aguilar^{1,*}, D. Santamaría Juárez¹, A. Ramos-Pérez², R. González-López²

¹Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, BUAP
San Claudio y 18 sur, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue.

²Departamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Amozoc, UPAM
Calle Ampliación Luis Oropeza No. 5202, Amozoc, Pue.

*Tel: 2295500 Ext.7250, fax 2295500 Ext.7250, mail: jose.galicia@correo.buap.mx

ABSTRACT

Realizamos la síntesis de una serie de membranas a base de quitosano modificadas con ácido sulfúrico con objeto de reticular la estructura de la membrana formada y usarla en la celda de combustible. Las membranas se sintetizaron mediante el método de disolución-evaporación del disolvente en medio ácido a temperatura ambiente. El espesor de las películas modificadas varía entre 100 y 200 micras, en función del grado de reticulación. Adicionalmente, se estudiaron dos procedimientos de derivatización de las membranas, los cuales modifican el factor de hinchamiento, la fracción en gel y la densidad. Las caracterizaciones mediante FTIR permitieron identificar el efecto de la reticulación mediante la presencia de los grupos funcionales.

Las membranas fueron evaluadas en celdas de combustible para caracterizar su desempeño en la producción de energía eléctrica. Se utilizó un banco de pruebas consistente en un panel solar fotovoltaico expuesto a radiación constante, que alimenta a un sistema electrolizador con membrana de NAFIÓN. El electrolizador disocia el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, los cuales alimentan a la celda de combustible que contiene la membrana de quitosano. Los resultados de las celdas de combustible con membrana de quitosano se compararon con los datos obtenidos en la caracterización de celdas de combustible con membrana de NAFIÓN.

1. Introducción

La tecnología de celdas de combustible es una opción viable para la generación de energía. A pesar de encontrarse en etapas incipientes de desarrollo, esta tecnología presenta grandes expectativas para substituir a las fuentes tradicionales de energía. El principio de la operación de las celdas es bastante sencillo. En el caso de la celda de intercambio iónico (PEM por sus siglas en inglés), un flujo de hidrógeno llega al ánodo donde los electrones se transportan a través de un circuito externo y los protones atraviesan la membrana, que es selectiva a estos últimos. En el otro lado, una corriente de oxígeno arrastra los protones que salen de la membrana, produciendo vapor de agua [1]. El éxito del proceso, consiste en el transporte selectivo de los protones a través de la membrana. La membrana comercial de NAFION se encarga de llevar a cabo el transporte de los protones en la celda de combustible para que lleguen al cátodo. Las membranas comerciales de NAFION tienen el mejor desempeño en el mercado y a la fecha, los prototipos diseñados siguen teniendo a NAFION como patrón de referencia. Las investigaciones en el área de preparación de membranas continúan, dado que un incremento en la variedad de membranas útiles para las celdas de combustible, detonarán el avance de la tecnología. Otro aspecto importante a destacar, es el desarrollo de materiales reciclables para la celda de combustible, con objeto de detener los daños adicionales al ambiente, generados por el desecho de las membranas sintéticas una vez que terminan su vida útil.

Las membranas a base de quitosano son una alternativa viable para su uso en la celda de combustible, dado el carácter biodegradable del polímero. El quitosano es un polielectrolito catiónico, que puede ser utilizado para la conducción iónica a través de su estructura. La conductividad eléctrica del quitosano es muy baja en su estado natural, y se incrementa al estar en medio acuoso donde los grupos funcionales se encuentran hidratados [2]. No obstante, dadas las características cristalinas del quitosano, su grado de hidratación es bajo y las membranas formadas a partir de quitosano deben ser modificadas en su estructura química, para incrementar el factor de hinchamiento y poder llevar a cabo la conducción de los protones a través de ésta.

Diversos autores, han propuesto la modificación del quitosano mediante la adición de grupos funcionales iónicos, como los grupos fosforilados, que interaccionan con los grupos hidroxilos del quitosano, incrementando su carácter hidrófilo [3]. Por otra parte, la modificación de la membrana de quitosano mediante reticulación química con H_2SO_4 y dopada con óxido de zirconia sulfonado ($S-ZrO_2$) permite incrementar la conductividad iónica de la membrana cuando se incrementa la cantidad de dopante. No obstante, se debe garantizar que el espesor de la membrana sea el adecuado para que soporte el proceso difusivo de transporte de los gases a través de ella [4].

En este trabajo, realizamos la modificación química de quitosano comercial, de bajo peso molecular, mediante reticulación química. Se realizaron dos protocolos de reticulación, con objeto de determinar las mejores condiciones de preparación de las membranas. Las membranas fueron caracterizadas mediante su factor de hinchamiento, densidad de las películas, espesor en el estado hinchado y la identificación de los grupos funcionales. Adicionalmente, las membranas fueron evaluadas en un banco de pruebas, donde se determinó el voltaje máximo

alcanzado en función del tiempo. Los resultados obtenidos, nos permitieron determinar el protocolo de reticulación asociado a un mayor voltaje generado.

2. Sección Experimental

Se sintetizaron una serie de membranas con una disolución 1 % w/v de quitosano comercial de bajo peso molecular (Sigma-Aldrich) y ácido acético 0.1 M. La mezcla se sometió a 90 °C con agitación magnética constante durante 24 horas, se vertió en cajas petri de poliestireno, y se dejaron secar durante 2 días a temperatura ambiente. Una vez evaporado el disolvente, las membranas formadas se sometieron a dos protocolos diferentes de reticulación. El primer procedimiento, consistió en sumergir las membranas en una solución de H₂SO₄ 0.5M a diferentes tiempos, a saber una o dos horas. Posteriormente, las membranas fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro. Las membranas neutralizadas se sumergieron en una solución de NaOH 2M durante 5min y se lavaron nuevamente hasta pH neutro. El segundo procedimiento consistió en sumergir las membranas primero en la solución de NaOH 2M durante 5min seguidas de lavado hasta pH neutro, con posterior inmersión en H₂SO₄ 0.5M durante una y dos horas respectivamente. Finalmente, las membranas fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro. La Tabla 1 resume las características de las muestras sintetizadas.

Tabla 1.- Características de las membranas sintetizadas

Clave	Procedimiento	Tiempo en H₂SO₄, horas	Espesor **, micras	Densidad, g.cm⁻³	Hinchamiento, %
M1	1	1	107	1.103	151
M2	1	2	165	1.386	148
M3	2	1	128	1.163	132
M4	2	2	181	1.292	203
M5	2	4	199	1.672	200

* Todas las muestras se sometieron a un baño de NaOH 2M durante 5 minutos, de acuerdo al procedimiento usado.

** Medido en la membrana reticulada.

Luego de la etapa de reticulación se midió el espesor de las membranas utilizando un micrómetro digital para exteriores; marca CMS, modelo EM-9001N.

Las membranas fueron recortadas para formar un cuadro con un área de 25 cm², y montadas en la celda de combustible para su evaluación. El excedente de cada membrana fue utilizado para la caracterización del polímero mediante espectroscopia de FTIR, la determinación de la densidad de la membrana y el porcentaje de hinchamiento. La densidad se determinó mediante el principio de Arquímedes, usando metanol como disolvente. El factor de

hinchamiento por su parte, se determinó en agua, y se calculó como la relación entre el peso de agua absorbida y el peso del polímero seco, de acuerdo con la siguiente ecuación 1.

$$H, \% = \frac{\text{Peso de agua absorbida}}{\text{Peso de membrana seca}} \times 100 \quad (1)$$

La evaluación de las membranas se llevó a cabo en una celda de combustible Hydro-Genius™ Professional, mediante la cuantificación del voltaje máximo alcanzado por celda unitaria, es decir, sin apilamiento de celdas.

3. Resultados y discusión

Luego de la disolución del quitosano en solución ácida, se obtuvo una mezcla altamente viscosa. Se determinó la viscosidad inherente de la solución usando un viscosímetro de Ubbelohde, y una concentración de quitosano de 10 g.L⁻¹ a 20 °C, la cual fue de 0.27 g.dL⁻¹. Las membranas se formaron por la lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Las películas se despegaron de la superficie de las cajas Petri al quedar completamente secas, el espesor fue de 195 micras, y la textura era maleable.

Una vez reticuladas las membranas a base de quitosano, fueron sumergidas en un baño de agua para determinar el equilibrio de hinchamiento. Los datos del agua absorbida por el polímero se obtuvieron al equilibrio termodinámico de hinchamiento, es decir, cuando el peso de la muestra no cambio más. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos para las muestras estudiadas. Las muestras M1 y M2, reticuladas mediante el procedimiento 1, se destruyeron ligeramente durante el proceso de hinchamiento, y los valores mostrados no muestran la tendencia esperada. Este resultado es importante, ya que se encuentra asociado a la ineficiencia del proceso de reticulación. Un polímero que forma estructuras químicamente reticuladas, absorbe el líquido del medio hasta alcanzar su equilibrio de hinchamiento, sin disolverse en él, debido a la naturaleza de sus enlaces. En tanto que un polímero no reticulado, es posible que se disuelva. Las muestras M3 y M4 reticuladas mediante el procedimiento 2, muestran una tendencia clara del factor de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en la solución de ácido sulfúrico, que es el agente reticulante. Así, cuando el tiempo de inmersión aumenta, el factor de hinchamiento aumenta. Es difícil tener una idea del grado de reticulación de los materiales y el efecto del mismo en el factor de hinchamiento con tan solo dos muestras. No obstante, este resultado es importante pues indica que en el protocolo de reticulación dos, la estructura de la membrana está efectivamente reticulada, en tanto que en el protocolo uno, las cadenas no se encuentran unidas o éstas solo están débilmente unidas. Este resultado se correlacionará con los datos de permeabilidad en la celda de combustible más adelante en el texto. Por otra parte, los valores reportados del factor de hinchamiento en agua son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura, obtenidos mediante condiciones similares. El hinchamiento de la membrana facilita el transporte de los protones a través de esta. La conducción de protones en la membrana sulfonada se debe a la facilidad de los protones a saltar en los grupos sulfoxi (mecanismo Grotthuss) [5].

La caracterización de los grupos funcionales de la membrana se llevó a cabo mediante espectroscopia de FTIR. La Figura 1 muestra el espectro obtenido, donde se identifican las vibraciones a 1638 cm^{-1} asociada a la amida, a 1532 cm^{-1} la vibración del grupo NH_3^+ asociado a la reticulación mediante H_2SO_4 [6], a 1380 cm^{-1} la vibración asimétrica del grupo SO_2 , a 1077 cm^{-1} la vibración del anillo piranósico, a 1053 cm^{-1} la vibración de tensión asimétrica del grupo C-O-C, y a 895 cm^{-1} la vibración del grupo CH_2 . El espectro muestra la presencia del grupo sulfonato, relacionado con la reticulación de las membranas. Ambos procedimientos de reticulación mostraron la presencia de dicho grupo, indicando que en ambos casos, se lleva a cabo la reacción de reticulación.

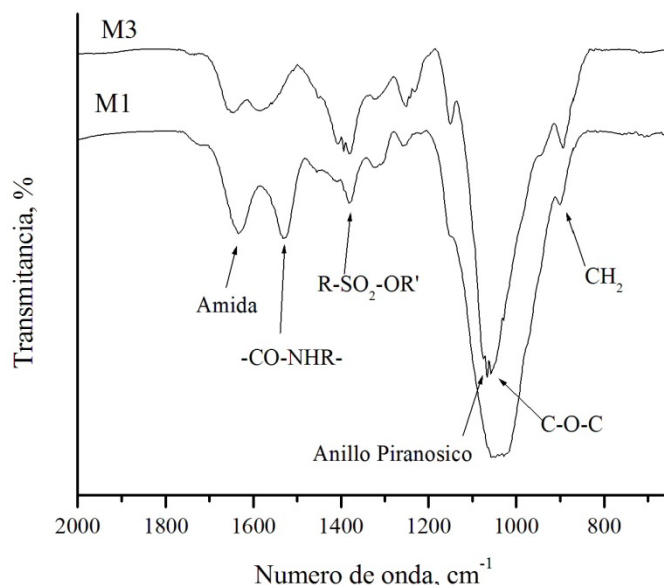


Figura 1.- Espectro de FTIR de las muestras reticuladas, comparación entre los dos procedimientos usados.

Evaluación de la membrana modificada en la celda de combustible

Las membranas sintetizadas y modificadas fueron evaluadas en una celda de combustible tipo PEM (PROTON EXCHANGE MEMBRANE). La membrana fue colocada en una celda de combustible, entre las placas bipolares. Luego de ensamblar la celda con la membrana de quitosano, se realizaron pruebas de voltaje en función del tiempo en el banco de pruebas, a flujo constante de gases, a saber $12\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hidrógeno y $6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxígeno. El desempeño de las membranas se siguió en intervalos de 10 minutos, hasta obtener un voltaje constante, generalmente entre 2 y 3 horas después de iniciado el experimento. Las muestras M1 y M2, modificadas mediante el procedimiento uno, presentan baja resistencia a la manipulación en su estado hinchado, necesario para llevar a cabo las pruebas. Fueron difícilmente colocadas en la celda, y generaron un voltaje de 42 mV. Al momento de desmontar

la celda, las membranas se destruyeron por completo, haciendo imposible verificar la reproducibilidad de los resultados.

Las membranas sintetizadas mediante el procedimiento dos, reportaron un voltaje de 65 a 70 mV, sin mostrar una tendencia entre el voltaje generado y el tiempo de inmersión en la solución reticulante. Estas membranas mantuvieron su forma luego de las pruebas realizadas, y al momento de desmontar la celda, no se encontraron dañadas. No fue posible cuantificar la intensidad de la corriente debido al orden de magnitud de los valores de voltaje obtenidos. Es importante destacar, que las membranas modificadas mediante el procedimiento dos, mostraron un factor de hinchamiento del mismo orden de magnitud, lo que coincide con su desempeño en la celda de combustible. El incremento en la cantidad de agua retenida, está asociado a la generación de voltaje por la membrana, a pesar de incrementar el tiempo de reticulación. Estas membranas pueden ser utilizadas como blanco de referencia, para doparlas posteriormente con nanopartículas funcionalizadas, que permitan incrementar la conductividad iónica de las membranas.

4. Conclusiones

Las membranas reticuladas mediante el procedimiento dos, muestran un mejor desempeño y maleabilidad que las membranas modificadas mediante el procedimiento uno. Los valores de voltaje generados son bajos, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía, pero sirven de base para sintetizar membranas híbridas, con un material más conductor. La reticulación química de las membranas, permitió incrementar el factor de hinchamiento de las membranas a base de quitosano. En el intervalo de inmersión de las membranas en la solución reticulante, no se observaron cambios significativos, por lo que incrementar el tiempo puede no ser necesario.

5. Agradecimientos

A PROMEP, por el financiamiento otorgado a través del proyecto de fortalecimiento a cuerpos académicos.

6. Referencias

-
- [1] Ulises Cano Castillo en “Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica”, boletín IIE, septiembre/octubre de 1999
 - [2] J. Gacén, I. Gacén, Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles, Boletín INTEXTER (U. P. C.) 110, 67-71, (1996).
 - [3] Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, V. T. Bui, Synthesis, Characterization and Ionic Conductive Properties of Phosphorylated Chitosan Membranes, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 850–858 (2003).
 - [4] A. O. Odeh, P. O. Osifo, H. J.P.W. Neomagus, Progress in Polymer Electrolyte Membrane Research for Fuel Cell Applications – The Issue of Water Management, 2012 International Conference on Power and Energy Systems Lecture Notes in Information Technology, Vol.13
 - [5] V. S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, Y. A. Gallego, A. Mendes, I. L. Madeira, S. P. Nunes, Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance: I. Characterization of hybrid sulfonated poly (ether ether ketone)/zirconium oxide membranes. *Journal of Power Sources*, 140: 34 – 40, (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[6] T. Gumusoglu, G. A. Ari, H. Deligoz, Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, *Journal of Membrane Science* 376 25–34 (2011)