

MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS DE NAFION® – TiO₂ PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL

NAFION® – TiO₂ NANOCOMPOSITE MEMBRANES FOR ETHANOL FUEL CELLS

CARLOS MONSALVE GIL

Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín cemonsal@unalmed.edu.co

JAVIER GONZALEZ OCAMPO

Grupo de ingeniería electroquímica, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín

Recibido para revisar Junio 06 de 2007, aceptado Agosto 30 de 2007, versión final Septiembre 07 de 2007

RESUMEN: En este trabajo se elaboraron dos membranas nanocompuestas de Nafion®- TiO₂ con 2 y 4% del cerámico por el método del “recasting”. El análisis de composición del microscopio de barrido electrónico (SEM-EDS) mostró una estructura de dos capas, una enriquecida en cerámico y otra con menos cantidad, pero con dispersión uniforme. Se midió la velocidad de permeación de etanol y la absorción de solventes en estas membranas a diferentes temperaturas y concentraciones y los resultados fueron comparados con los obtenidos para la membrana de Nafion® sin modificar. Los resultados experimentales mostraron un incremento de la permeación y de la absorción de solvente con la concentración de etanol y la temperatura. La absorción de agua también mostró un incremento en las membranas compuestas lo cual puede permitir operar a mayores temperaturas y menores humedades relativas y aumentar el desempeño de la celda de combustible.

PALABRAS CLAVE: Celda de combustible, membrana nanocompuesta, permeación, Óxido de Titanio.

ABSTRACT: In this work two nanocomposite – Nafion® membranes, containing 2 and 4% of TiO₂ with an average size of 10 nm were recasted. According to the scanning electron microscopy – Energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) structural analysis, the composite Nafion®/TiO₂ membranes had a two layer – structure, one layer enriched with the ceramic particles, and the other less concentrated but well dispersed. The ethanol crossover rate through these membranes and swelling degree at different temperatures and different concentrations has been investigated and compared with unmodified Nafion® membrane. The experimental results show that the swelling degree of these membranes gets higher as ethanol solution concentration and temperature increases and the same results were obtained for the ethanol crossover rate increases. The water swelling is increased either what would allow higher working temperatures and lower relative humidity and improve the fuel cell performances.

KEYWORDS: Fuel cell, composite membrane, crossover, titanium dioxide.

1. INTRODUCCIÓN

El concepto de membranas compuestas de Nafion® con óxido metálico fue sugerido inicialmente por Watanabe y otros (1996) y está basado en el desarrollo de membranas compuestas auto-humidificantes. Las membranas son fabricadas con nanopartículas de Pt y/o óxidos metálicos finamente distribuidos en una membrana delgada de Nafion®® (~50 µm), como la presentada por Fuqiang y otros (2003) con buenos resultados.

Las membranas fabricadas con base en este concepto podrían no requerir humidificación externa y podrían suprimir la permeación de H₂ y O₂. Las partículas dispersas podrían catalizar la oxidación y la reducción del H₂ y O₂ respectivamente y el agua de esta reacción ser usada directamente para humidificar la membrana.

Ésto supuestamente produce una operación más estable en la celda a 80° C sin ninguna humidificación externa de la membrana.

En el caso del platino, se han usado cargas tan pequeñas como 0.07 – 0.09 mg cm⁻². En el caso de SiO₂ y TiO₂ (3% en peso comparado con el Nafion® seco) en condiciones de muy alta temperatura se presentan resultados más interesantes como menciona Savadogo (2004). Cuando se usa platino el punto débil de esta aproximación es el riesgo de puntos calientes en el interior de la membrana, originados en esta por el calor liberado por la misma reacción que genera el agua, debido al tamaño de las partículas de este metal, que si son lo suficientemente grandes, pueden generar altas temperaturas y reseca la membrana o en el peor de los casos, degradarla.

En el caso específico de membranas de Nafion® compuestas con dióxido de titanio se han reportado resultados interesantes (Savadogo, 2004; Sacca y otros, 2005; Chalcova y otros, 2005), pero hasta el momento se han encontrado pocas publicaciones de este tipo de membrana compuesta y la gran mayoría de ellas son muy recientes, con resultados interesantes, aunque ninguno para una celda de combustible operando con etanol. Sacca y otros (2005) presentan resultados para una celda de combustible operando con hidrógeno usando una membrana de Nafion® -dióxido de titanio, preparando el dióxido mediante el método sol-gel. La membrana presenta mejor desempeño y una mayor capacidad de retención de agua que la comercial de Nafion® e incluso es capaz de operar a temperaturas hasta de 130° C a la cual la membrana comercial ha perdido su capacidad de transporte de iones. Baglio y otros (2005b) presentan una membrana similar para la operación con metanol, con partícula de cerámico variado en tamaño entre 12 y 39 nm. Se encuentra un buen desempeño de la celda, resaltándose el hecho de que las condiciones del pretratamiento del TiO₂ modifican la capacidad de éste para retener agua y disminuir la permeación del alcohol. Sin embargo, no se ha encontrado reporte alguno del desempeño de este tipo de membrana para una celda de etanol.

Liu y otros (2006) han probado una membrana compuesta de Nafion® cubierta con dióxido de titanio operando con metanol. El procedimiento de preparación es bastante diferente que en el caso anterior, ya que se parte de membranas comerciales de Nafion® 112 y se procede a recubrirla con un sol que contiene un precursor del TiO₂ y posteriormente al irradiar con luz ultravioleta se deposita una delgada capa del cerámico, cuyo tamaño promedio de partícula fue de 20 nm. La conductividad iónica de la membrana disminuye al aumentar la cantidad de cerámico depositado, sin embargo hay una disminución en la permeación de metanol a través de la membrana, efecto que se hace más apreciable a mayores temperaturas. La combinación de ambos factores, uno favorable y otro desfavorable al desempeño de la celda, conlleva la existencia de una cantidad óptima de cerámico cubriendo la membrana, la cual en este caso fue 0.009 mg cm⁻¹ de TiO₂.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las membranas

A una solución de Nafion® al 5% (en una mezcla de solventes, principalmente alcoholes y agua) se adicionó una cantidad apropiada de óxido de titanio (Óxido de titanio IV nanopolvo, Rutilo, Aldrich, tamaño promedio de partícula, 10 nm) para lograr membranas con composiciones finales de 2 y 4% de TiO₂; se agitó en ultrasonido a 70° C durante el tiempo suficiente para concentrar la solución hasta que el volumen de ésta fue la mitad del volumen inicial. Este tiempo varió con la cantidad de dióxido de titanio adicionado.

A continuación esta mezcla se transfirió a una caja de Petri donde se dejaron evaporar los solventes de la solución de Nafion® a una temperatura de 80° C durante 24 horas para garantizar el completo secado de la membrana. Luego ésta se removió adicionando agua destilada y se dejó secar durante 15 horas a temperatura ambiente. Una vez seca la

membrana se prensó a 130° C y 3.6 bar durante 30 s para incrementar su resistencia mecánica.

Finalmente se le realizó una limpieza sumergiéndola sucesivamente en peróxido de hidrógeno al 3% y luego en ácido sulfúrico 0.5 M en ebullición por una hora en cada uno y por último enjuagando la membrana tres veces con agua destilada en ebullición.

2.2 Caracterización de las membranas

Las membranas se caracterizaron por medio de microscopía SEM, en un equipo electrónico JEOL JSM 5910LV de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín operando a 10 KV para determinar su morfología y un estimado de la homogeneidad del compuesto cerámico en el interior de las mismas. Antes de la toma de imágenes y la medición de la distribución de los compuestos cerámicos las muestras se recubrieron con una delgada capa de oro para mejorarles la conductividad eléctrica.

Adicionalmente se realizó un análisis de refracción de rayos-X (XRD) en un equipo Rigaku Miniflex con lámpara de cobre de radiación $K\alpha$, para observar los picos característicos de los compuestos en el interior de la membrana y determinar el tamaño promedio de partícula de cerámico.

Se midió la conductividad iónica por impedancia AC, ubicando un fragmento de membrana completamente humidificada entre dos placas de bronce y aplicando una corriente alterna en un equipo de impedancia (estación de trabajo BAS-Zahner) cuya frecuencia se varió entre 0.1 y 100 kHz de manera similar al método descrito por Costamagna y otros (2002).

2.3 Medición de la permeación

Medición de la absorción de solventes:

Se procedió de acuerdo con la metodología presentada por Song y otros (2005). Muestras secas y pesadas de las membranas (7 para cada

temperatura) se sumergieron en agua destilada o en soluciones de etanol (1, 2, 3, 6 y 9 M) a diferentes temperaturas por 1 día. A continuación cada membrana fue extraída del solvente y se le removió el exceso de éste secándola con un papel filtro. Finalmente se pesó la membrana y se calculó el porcentaje de solvente absorbido con relación al peso seco de la misma.

Medición de la permeabilidad de etanol

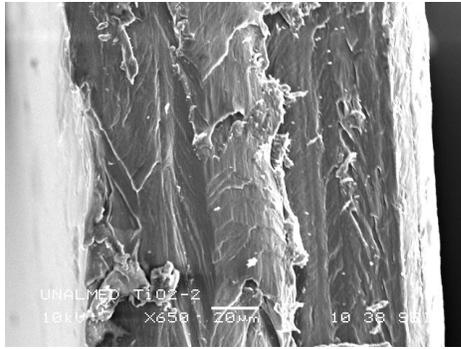
El grado de permeación de etanol se determinó realizando pruebas periódicas de voltametría cíclica en una celda electroquímica dividida en dos compartimientos iguales por la membrana de prueba (Smit y otros, 2003). Uno de los compartimientos se llenó con ácido sulfúrico 0.5 M y en este se ubicaron el electrodo de trabajo, el de referencia y el electrodo auxiliar; el otro compartimiento se lleno con una solución de etanol en ácido sulfúrico 0.5 M. Los dos compartimientos estuvieron permanentemente agitados, excepto en el periodo de tiempo durante el cual se registraron los voltagramas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

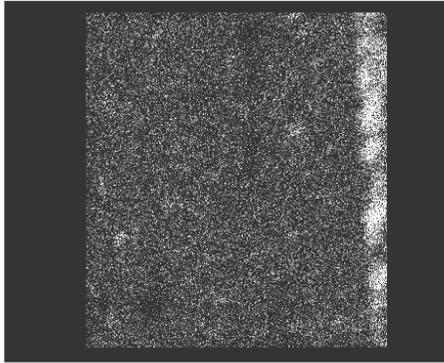
3.1 Caracterización de las membranas

Membrana compuesta de Nafion® Dióxido de titanio 2%

En la figura 1 se puede apreciar la imagen de la sección transversal de esta membrana compuesta. El cálculo de su espesor entrega un valor de 151 micras, el cual es inferior en un 13.2% al hallado para la membrana sin modificar, lo cual indica que esta última tiene una resistencia óhmica mayor que la membrana construida. A pesar del menor espesor de la membrana compuesta, ésta exhibió una buena resistencia mecánica.



(a)



(b)

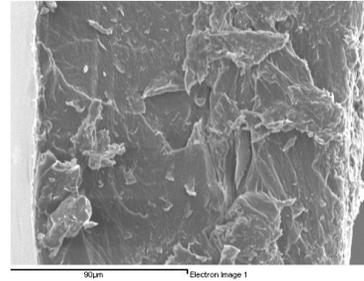
Figura 1. Imagen SEM (a) y mapa de la composición de titanio a lo largo de la sección transversal de la membrana compuesta de Nafion® TiO₂ 2% (b).

Figure 1. SEM image (a) and titanium composition mapping (b) along cross section of 2% composite membrane.

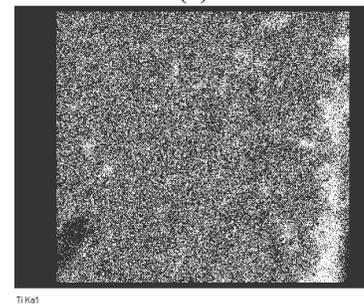
En la misma figura se puede observar igualmente el mapa de composición de titanio en el interior de la membrana compuesta con 2% de cerámico. A pesar del pequeño tamaño de partícula y a que en la metodología de elaboración de la membrana se trató de evitar lo máximo posible la precipitación de las partículas de TiO₂, se presenta una acumulación de titanio en una de las caras de la membrana; sin embargo, en el resto de la misma hay una dispersión bastante homogénea de titanio, lo que muestra que no todo el titanio precipitó en una de las caras. Este mismo comportamiento es reportado por Chalcova y otros (2005b) quienes encontraron que, a pesar de la concentración del material cerámico en un lado de la membrana, las propiedades de esta mejoran.

Membrana compuesta de Nafion® Dióxido de titanio 4%

En la figura 2 se puede apreciar la imagen de la sección transversal de esta membrana compuesta. El cálculo del espesor de la membrana entrega un valor de 160 micras, el cual es inferior en un 8% al hallado para la membrana sin modificar.



(a)



(b)

Figura 2. Imagen SEM (a) y mapa de la composición de titanio a lo largo de la sección transversal de la membrana compuesta de Nafion® TiO₂ 4% (b).

Figure 2. SEM image (a) and titanium composition mapping (b) along cross section of 4% composite membrane.

De dicha figura se concluye, al igual que en la figura 1, que se presenta una acumulación de parte del dióxido de titanio en una de las caras de la membrana. Sin embargo, en este caso no se aprecia una mayor acumulación que en el caso anterior, a pesar de que la concentración de TiO₂ es el doble. Aún se aprecia una buena dispersión del compuesto cerámico en el resto de la membrana.

La tabla 1 resume los resultados hallados para los espesores de las diferentes membranas estudiadas en orden ascendente de espesor.

Tabla 1. Espesor de las membranas (micras)

Table 1. Membrane thickness (microns)

TiO ₂ 2%	151
TiO ₂ 4%	160
Nafion®	174

La figura 3 muestra los patrones de difracción de las diferentes membranas compuestas con dióxido de titanio, además de la membrana sin modificar. Los picos a valores de 2θ de 26.9 y 54, además del pico que se insinúa en 35.8 están asociados con el TiO₂. En las figuras 4 y 5 se pueden apreciar los patrones de difracción para TiO₂ puro. En ellos se aprecian claramente los picos antes enunciados más otros que por estar enmascarados por los propios del Nafion® no son apreciables en el patrón de difracción de la membrana compuesta. Para el caso de la membrana con 2% de TiO₂, los picos no son apreciables, siendo el patrón de difracción casi exactamente igual al de la membrana sin modificar, probablemente debido a la poca cantidad del compuesto cerámico en la membrana.

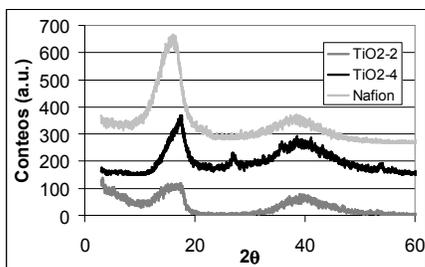


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X para las membranas compuestas de Nafion® con dióxido de titanio.

Figure 3. XRD patterns of TiO₂ composite membranes.

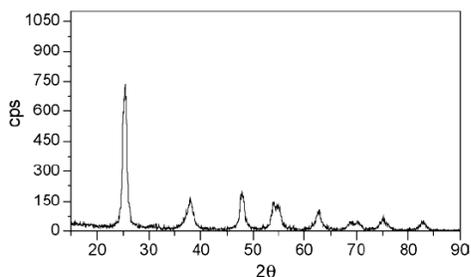


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X para polvo de TiO₂. (Saccà y otros, 2005)

Figure 4. XRD pattern of TiO₂ powders. (Saccà et al, 2005)

En el recuadro de la figura 5 se presenta el patrón de difracción para una membrana compuesta de Nafion® con dióxido de titanio al 5%. Como se puede apreciar, este patrón es bastante similar al encontrado para la membrana compuesta al 4% de TiO₂.

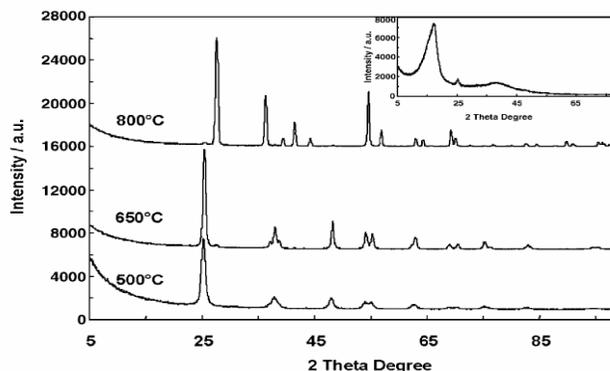


Figura 5. Patrón de difracción para polvos de TiO₂ calcinados a diferentes temperaturas. En el recuadro se aprecia el de una membrana compuesta con 5% de TiO₂. (Baglio y otros, 2005).

Figure 5. XRD patterns of TiO₂ powders calcinated at different temperatures; inset: 5 wt% TiO₂ based recast Nafion® membrane.

La tabla 2 presenta los valores de conductividad iónica de las diferentes membranas evaluadas. Se aprecia una notable disminución de la conductividad iónica al adicionar el cerámico a la membrana, disminuyendo en un 60,2% para la membrana con 2% y en un 66,1% para aquella con 4% de TiO₂. Dicha disminución en la conductividad puede afectar seriamente el desempeño de la celda donde esta membrana sea utilizada, aunque la mayor retención de agua como la reportada en la literatura (Chalcova y otros, 2005; Baglio y otros, 2005b) y que se evidencia igualmente en la figura 9 pueden ayudar a que esta membrana tenga un buen desempeño en condiciones de alta temperatura y baja humedad relativa.

Tabla 2. Conductividad y resistividad Óhmica de las membranas

Table 2. Membrane conductivities and resistances

Membrana	Resistividad (Ohm cm)	Conductividad (Siemen/cm)
Nafion®	25,5	0,0392
TiO ₂ 2%	64,1	0,0156
TiO ₂ 4%	75,3	0,0133

3.2 Medición de la permeación.

Medición de la absorción de solventes:

Las figuras 6 a 8 muestran los resultados de las pruebas de absorción de solventes para las diferentes membranas evaluadas a 6 concentraciones de etanol y tres temperaturas diferentes. A 30° C se observa un fuerte aumento de la absorción de solvente al aumentar la concentración de etanol en la solución, especialmente para las membranas compuestas con TiO₂. De este comportamiento puede concluirse que estas membranas no son adecuadas para operar con etanol líquido.

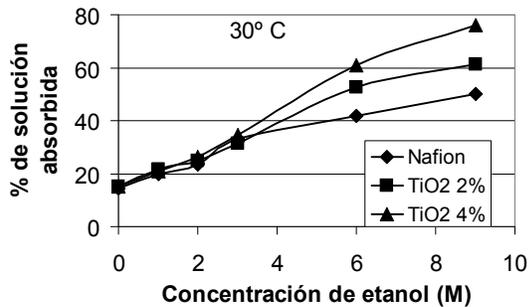


Figura 6. Absorción de solventes a 30° C
Figure 6. Solvent uptake at 30° C

De acuerdo con la figura 7, el comportamiento a 50°C es similar al descrito para 30°C.

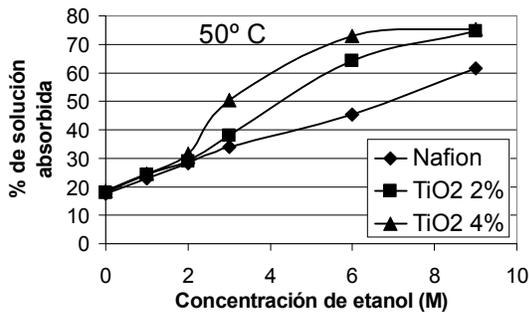


Figura 7. Absorción de solventes a 50° C
Figure 7. Solvent uptake at 50° C

Al aumentar la temperatura hasta 70° C se repite la tendencia. De las tres figuras se observa claramente un aumento de la absorción

con la temperatura, llegando hasta el caso de la disolución de la membrana con 4% de TiO₂ en etanol 9M. Resultados similares fueron reportados por Song y otros (2005) para la membrana de Nafion® sin modificar. Esta gran absorción de solvente es desfavorable para la operación de una celda de combustible, ya que puede ocasionar el desprendimiento de la capa catalítica del ensamble membrana-electrodo.

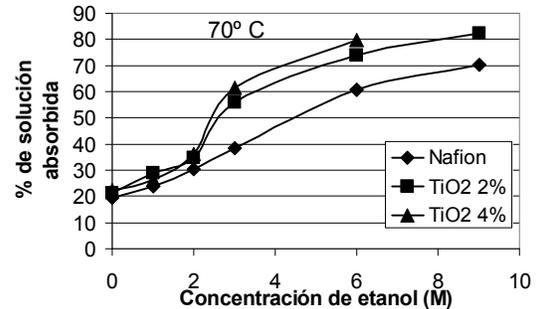


Figura 8. Absorción de solventes a 70° C
Figure 8. Solvent uptake at 70° C

La figura 9 muestra la variación de la retención de agua de las membranas con la temperatura. Se observa una mayor absorción en las membranas modificadas, señal de la mayor capacidad del cerámico para retener agua en el interior de la membrana y su utilidad en condiciones de baja humedad.

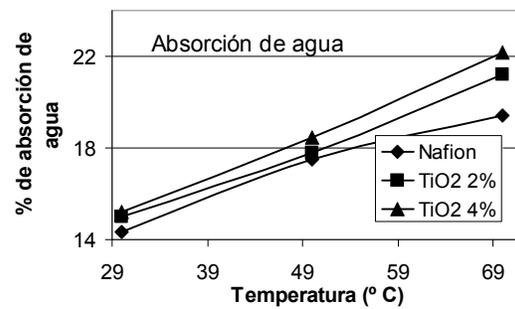


Figura 9. Absorción de agua a varias temperaturas.
Figure 9. Water uptake at various temperatures.

Medición de la permeación de etanol:

Las figuras 10 a 12 muestran los resultados de permeación de etanol para las diferentes membranas evaluadas. En todos los casos se

aprecia una mayor permeación en las membranas compuestas, aumentando esta permeación con la concentración y con la temperatura.

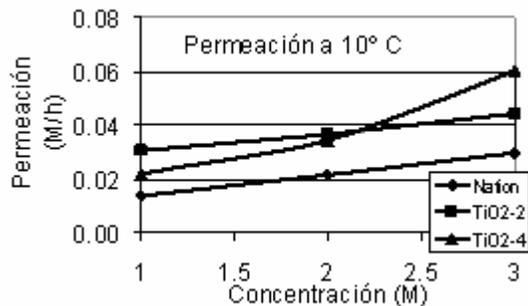


Figura 10. Permeación de etanol a 10° C.
Figure 10. Ethanol Permeation at 10° C.

En el caso del aumento de la permeación con la concentración de etanol, ésta es mayor para las membranas compuestas, probablemente debido a que la presencia TiO_2 en el interior de estas les aumenta su porosidad, lo que causa una mayor permeación, especialmente en la membrana que tiene mayor cantidad de cerámico.

Adicionalmente se puede ver que el aumento de la permeación con la temperatura es pequeño en el caso de la membrana de Nafion®, que muestra valores muy similares a las tres temperaturas, mientras que para las membranas modificadas este efecto es bastante notable.

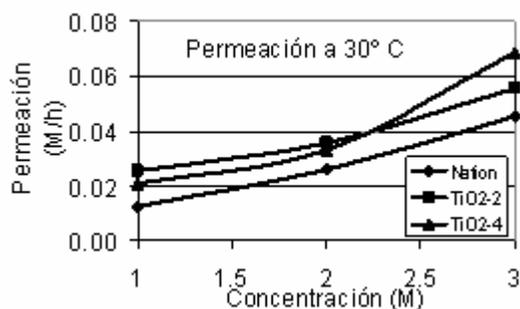


Figura 11. Permeación de etanol a 30° C.
Figure 11. Ethanol Permeation at 30° C.

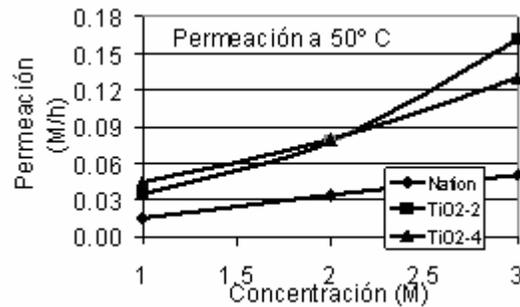


Figura 12. Permeación de etanol a 50° C.
Figure 12. Ethanol Permeation at 50° C.

Comparando las figuras 6 a 8 con las 10 a 12, se aprecia claramente la correlación entre el grado de absorción de solvente con la permeación de alcohol; la membrana que mas absorción presenta es también la de mayor permeación.

4. CONCLUSIONES

Se pudo apreciar que la técnica de elaboración de las membranas no produce suficiente uniformidad del cerámico en el interior de estas, a pesar del pequeño tamaño de partícula y las precauciones que se tuvieron, acumulándose parte del compuesto adicionado en una de las caras. Adicionalmente se producen membranas con menor conductividad iónica lo cual es negativo para su uso en celdas de combustible, pues disminuye el desempeño de esta al originar una mayor caída óhmica. Los resultados de este estudio muestran también que a pesar de que la adición de dióxido de titanio nanopartícula al interior de una membrana de Nafion® mejora la retención de agua de esta, lo que le permitiría operar a condiciones de mayor temperatura y menor humedad relativa, la presencia de este compuesto cerámico aumenta la retención de solvente y el paso de este a través de la membrana, lo cual no es recomendable para celdas de combustible de etanol directo. Se aprecia además que la retención de soluciones de etanol y la permeación se incrementan con la temperatura y con la concentración del alcohol lo cual es bastante perjudicial ya que para mejorar la cinética de la reacción de oxidación de etanol se busca usualmente

incrementar la temperatura de operación de las celdas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al DIME por su apoyo para la realización de este proyecto de investigación.

REFERENCIAS

[1] BAGLIO V., ARICÒ A., DI BLASI A., ANTONUCCI V., ANTONUCCI P. L., LICOCIA S., TRAVERSA E., SERRAINO F. Nafion®-TiO₂ composite DMFC membranes: Physico-chemical properties of the fillers versus electrochemical performance. *Electrochimica acta*. Vol 50. 1241 – 1246. 2005.

[2] BAGLIO V., DI BLASI A., ARICÒ A. S., ANTONUCCI V., ANTONUCCI P. L., TRAKANPRAPAI C., ESPOSITO V., LICOCIA S., TRAVERSA E. Composite mesoporous titania Nafion®-based membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature. *Journal of the electrochemical society*. Vol 152. A1373 – A1377. 2005b.

[3] CHALCOVA E., PAGUE M. B., FEDKIN M. V., WESOLOWSKI D. J., LVOV S. N. Nafion®/TiO₂ proton composite membranes for PEMFCs operating at elevated temperature and reduced relative humidity. *Journal of the electrochemical society*. Vol 152. A1035 – A1040. 2005.

[4] CHALCOVA E., PAGUE M. B., FEDKIN M. V., WESOLOWSKI D. J., LVOV S. N. Effect of TiO₂ surface properties on performance of Nafion®-based composite membranes in high temperature and low relative humidity PEM fuel cells. *Journal of the electrochemical society*. Vol 152. A1742 – A1747. 2005b.

[5] COSTAMAGNA P., YANG C., BOCARSLY A. B., SRINIVASAN S. Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of

PEMFCs above 100 °C. *Electrochimica acta*. 1023 – 1033. 2002.

[6] FUQIANG LIU, BAOLIAN YI, DANMIN XING, JINGRONG YU, ZHONGJUN HOU, YONGZHU FU. Development of novel self-humidifying composite membranes for fuel cells. *Journal of power sources*. Vol 124. 81 – 89. 2003.

[7] LIU Z., GUO B., HUANG J., HONG L., HAN M., GAN L. M. Nano-TiO₂-coated polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. *Journal of power sources*. Vol 157. 207 – 211. 2006.

[8] SACCA A., CARBONE A., PASSALACQUA E., D'EPIFANIO A., LICOCIA S., TRAVERSA E., SALA E., TRAINI F., ORNELAS R. Nafion® TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *Journal of power sources*. Vol 152. 16 – 21. 2005.

[9] SAVADOGO O., Emerging membranes for electrochemical systems part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications. *Journal of power sources*. 135 – 161. 2004.

[10] SMIT M. A., OCAMPO A. L., ESPINOSA-MEDINA M. A., SEBASTIÁN P. J. A modified Nafion® membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cell. *Journal of power sources*. 59 – 64. 2003.

[11] SONG S., ZHOU W., LIANG Z., CAI R., SUN G., XIN Q., STERGIPOULOS V., TSIKARAS P. The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PrRu/C-based anode DAFCs. *Applied catalysis B: Environmental*. Vol 55. 65 – 72. 2005.

[12] WATANABE M., UCHIDA H., SEKI Y., EMORI M. STONEHART P. Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Journal of the electrochemical Society*. vol 143, 3847- 3852, 1996.