

PROPIEDADES DE NANOMEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES DE USO EN CELDA DE COMBUSTIBLE

G. Abuin⁽ⁱ⁾, M.C. Fuertes⁽ⁱⁱ⁾, H. Corti⁽ⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾INTI Procesos Superficiales, ⁽ⁱⁱ⁾ Gerencia de Química, Centro Atómico Constituyentes (CAC) – CNEA, Departamento de Física de Materia Condensada, CAC - CNEA
gabuin@inti.gov.ar

OBJETIVO

Estudiar las propiedades de sorción de agua e hinchamiento de nano-películas de ionómero de espesor variable, soportadas en diferentes superficies sólidas, de uso en celda de combustible.

DESCRIPCIÓN

Una celda de combustible promueve la reacción química entre un combustible (hidrógeno o alcohol) y oxígeno (comburente) separados espacialmente de modo que los electrones involucrados circulen por un circuito externo, generando energía eléctrica.

En una celda de combustible de membrana (PEM - “proton exchange membrane”), se emplea como separador y a la vez electrolito, una membrana constituida por un material polimérico capaz de conducir protones (ionómero). Este mismo material suele emplearse como ligante del catalizador, normalmente constituido por nano-partículas de platino o sus aleaciones soportadas en carbono. El ionómero más utilizado en la membrana y como ligante en la capa catalizadora es el Nafion®, producto de la copolimerización de perfluorosulfonato vinil éter y tetrafluoretileno, cuya estructura química se observa en la Figura 1.

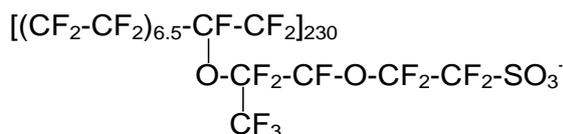


Figura 1: Estructura química del ionómero Nafion®

El desempeño de las celdas de combustible de membrana está determinado en gran parte por la arquitectura molecular de la llamada región de tres fases, siendo ésta la región de contacto entre el catalizador metálico, el ionómero, y los compuestos reaccionantes, tales como H₂, O₂ u alcohol (Figura 2).

En este trabajo se estudió la sorción de agua, de membranas delgadas (100 – 1000 nm) y ultradelgadas (<100 nm) de Nafion® soportadas en distintos sustratos; en una microbalanza de cuarzo (MBC) (Dpto. de Física de Materia Condensada, CAC – CNEA) y por porosimetría elipsométrica ambiental (PEA) en un equipo SOPRA GES5A.

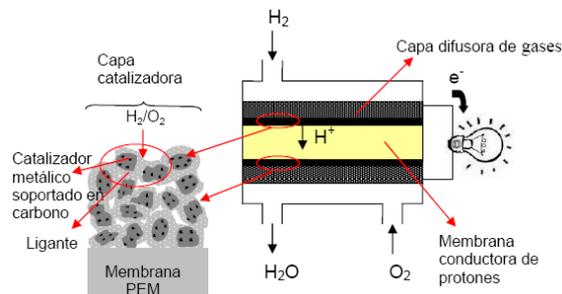


Figura 2: Celda de combustible de membrana. Detalle de la región de tres fases.

Las nano-membranas de Nafion®, con espesores entre 9 y 80 nm, para las mediciones con MBC se depositaron por “casting” y “spin coating” sobre un cristal de cuarzo a partir de soluciones de Nafion® (Ion Power) diluidas en metanol.

Las nano-membranas para mediciones PEA, con espesores entre 80 y 1000 nm, se depositaron por “spin coating” sobre los sustratos vidrio, teflón, oro, óxido de indio y estaño (ITO, “indium tin oxide”) y grafito. Se midió la sorción de agua en membranas de 80 nm soportadas sobre cristal de cuarzo con MBC y PEA, a fin de validar las técnicas empleadas.

Las mediciones se realizaron poniendo en contacto las muestras con agua en fase vapor en el rango de actividades de agua entre $a_w = 0$ y $a_w = 1$. La sorción de agua en la membrana se expresó como $\lambda = \text{moles agua} / \text{mol de sitio de intercambio } -SO_3^-$, calculado como:

$$\lambda = \frac{m_w M_0}{m_0 M_w}$$

siendo m_w y m_0 las masas de agua sorbida y ionómero seco respectivamente; $M_w = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_0 = 1100 \text{ g mol}^{-1}$ el peso molecular de agua y peso equivalente de Nafion®, respectivamente). El espesor de la membrana se estima a partir del contenido de agua suponiendo la aditividad de los volúmenes. Como densidad de Nafion® seco, requerido para esta estimación, se considera $1,80 \text{ g cm}^{-3}$, publicado por Paik, aunque se evalúa el impacto de esta elección en comparación con el valor $2,00 \text{ g cm}^{-3}$ considerado por otros autores [1].

RESULTADOS

En la Figura 3 se observa la sorción de agua de nano-membranas de espesor < 100 nm, medidas por MBC y PEA.

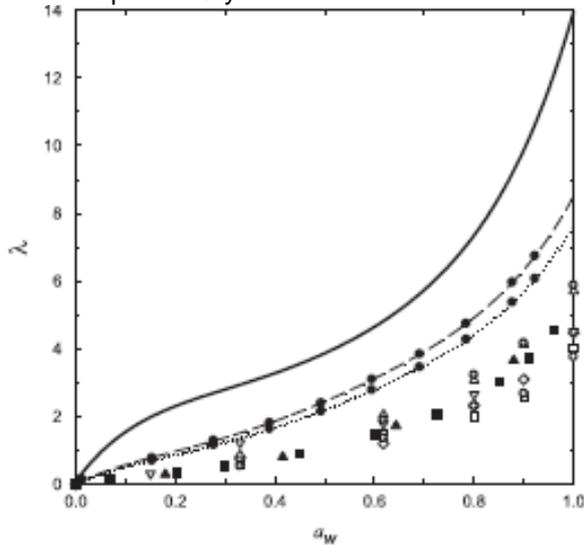


Figura 3: Sorción de agua a temperatura ambiente de nano-membranas de Nafion® determinada por MBC (símbolos no rellenos) y PEA (símbolos rellenos). Sustrato oro: (◇) 17 nm; (□) 26 nm; (○) 61 nm; (▽) 80 nm; (△) 88 nm; (■) 75 nm; (▲) 75 nm – envejecimiento 10 días. Sustrato teflón: (●) 66 nm. Sustrato vidrio: (●) 81 nm (líneas segmentada y punteada: isothermas calculadas usando densidad de Nafion® seco 1,80 g cm⁻¹ y 2,00 g cm⁻¹ respectivamente). Línea llena: porción de agua de membrana masiva de Nafion® 117.

No se observa una clara dependencia de la sorción de agua con el espesor de la membrana. Los resultados obtenidos por PEA están en el rango de los obtenidos por MBC. La alta dispersión se atribuye a heterogeneidades en la distribución de la película de polímero de espesor nanoscópico. La sorción de agua de las nano-membranas soportadas es siempre inferior a la de la membrana masiva.

En la Figura 4 se observan los resultados obtenidos por PEA en membranas de espesor comprendido entre 81 nm y 1028 nm en sustrato vidrio, con distinto grado de envejecimiento. No se observa un efecto del espesor en la sorción de agua, y se observa que es mayor la sorción en las membranas frescas que en las envejecidas, probablemente a causa de una relajación lenta de la microestructura del polímero.

La figura 5 muestra el efecto del sustrato en membranas de espesor comprendido entre 372 nm y 740 nm. Se observa que la sorción de agua de las membranas depositadas sobre las superficies hidrofílicas de vidrio y silicio es muy similar. La sorción de los films formados sobre superficies hidrofóbicas de ITO y grafito es mucho menor y la sorción de films depositados sobre oro es intermedia entre ambas.

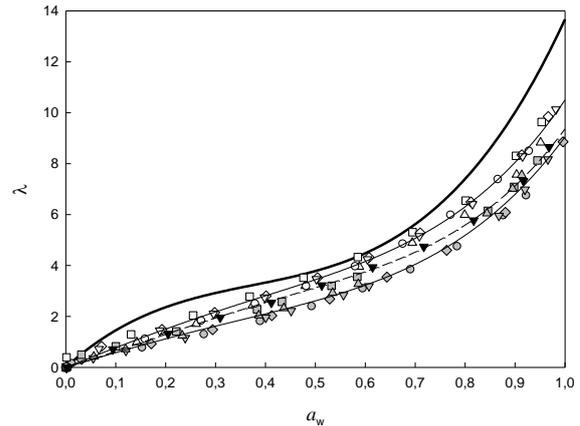


Figura 4: Sorción de agua de membranas delgadas de Nafion® sobre vidrio, medida por PEA, comparadas con membrana de Nafion® masiva (línea llena). Espesores: (●) 81 nm; (△) 305 nm; (◆) 518 nm; (□) 534 nm; (■) 534 nm envejecida; (▼) 622 nm; (▲) 663 nm; (◇) 954 nm; (▽) 983 nm; (▼) 983 nm con tratamiento térmico; (○) 1028 nm. Líneas llenas delgadas: mejor ajuste de films frescos y envejecidos. Línea punteada: mejor ajuste del film con tratamiento térmico.

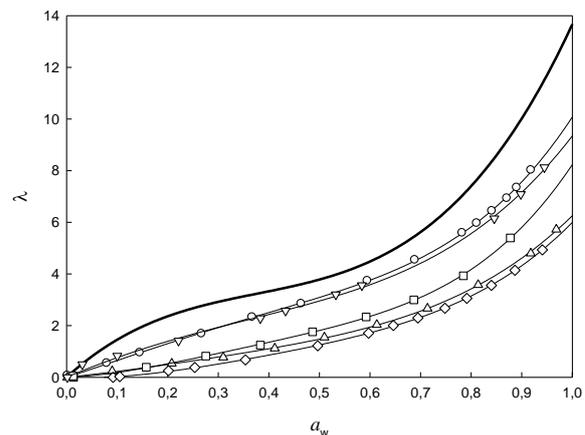


Figura 5: Sorción de agua, medida por PEA, en membranas delgadas de Nafion® en distintos sustratos, comparadas con membrana masiva de Nafion® (línea llena): (◇) ITO; (▽) vidrio; (○) silicio; (□) oro; (△) grafito.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos sobre sorción de agua en películas de Nafion® son relevantes en relación a la optimización del desempeño de la celda de combustible, tanto por su aplicación a los modelos moleculares que describen las propiedades de transporte en la región de tres fases, como por su aporte a la optimización de otros parámetros tales como la relación catalizador / ligante en la capa catalizadora.

REFERENCIAS

- [1] Abuin G., Fuertes M.C., Corti H., (2013), Substrate effect on the swelling and water sorption of Nafion membranes, Journal of Membrane Science, 428, 507-515.