

APLICACIÓN DE POLIIMIDAS SULFONADAS COMO MATERIAL DE INTERCAMBIO PROTÓNICO EN ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.

S. Araujo^{1*} y D. Likhatchev¹

1 Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM, Circuito Exterior s/n C.U. , Apdo. Postal 70-360, delg. Coyoacan, México, D.F., C.P. 04510 e-mail: araujo96@zinalco.iimatercu.unam.mx*

Abstract- El rápido avance en la industria de las celdas de combustibles ha provocado un incremento en la demanda por membranas de intercambio protónico (PEM) con mejoras en su rendimiento. Los materiales poliméricos actuales (fluoropolímeros sulfonados) tales como Nafion (Dupont) presentan varios problemas. Éstos incluyen control del agua en los electrodos, envenenamiento por CO en el catalizador del ánodo, una cinética lenta en el cátodo y un alto costo del electrocatalizador (Pt). Se ha demostrado que estos problemas pueden ser eliminados cuando la temperatura de operación es incrementada por arriba de 100°C. Una variedad de ionómeros nuevos han sido preparados con este enfoque en años recientes, usando monómeros conteniendo grupos de ácido sulfónico ó por sulfonación directa de polímeros aromáticos y heteroaromáticos comerciales tales como: polisulfonas, PEEKs, poliimidas, etc. Algunos de estos polímeros han demostrado una razonable alta conductividad protónica entre 100-200°C. Sin embargo estos materiales poliméricos además deben de satisfacer otros requerimientos tales como ser impermeables al H₂ y O₂, ser compatibles con el catalizador, etc. , lo que asegura un buen rendimiento del ensamble membrana-electrodo (MEA). El presente trabajo suministra datos comparativos sobre el rendimiento de las membranas de intercambio protónico basadas en copoliimidas sulfonadas nuevas vs Nafion.

Introducción

Una celda de combustible es un reactor electroquímico que permite transformar la energía química en energía eléctrica de manera directa a través de una secuencia de reacciones electroquímicas. Ésta cuenta con un compartimiento anódico donde se realiza la oxidación del combustible (hidrógeno) generando los protones y un compartimiento catódico donde los protones reaccionan con el oxígeno cerrando el circuito, los cuales están separados por una membrana (polielectrolito) que permite la transferencia de los protones y a la vez sirve de barrera entre los gases (fig.1). La clave de la celda de combustible esta en que el material que constituye la membrana cumpla con ciertos requerimientos para una operación eficiente tales: que permita un flujo adecuado de protones y no de electrones, los cuales son conducidos de manera externa al cátodo generando una corriente eléctrica, la cual puede ser aprovechada para mover un motor o iluminar un foco; que sea una barrera impermeable entre el combustible y el oxígeno; que mantenga sus propiedades a una temperatura superior a los 100°C, ya que se ha encontrado que a temperaturas superiores a ésta se resuelven problemas que se tienen en la actualidad tales como, el envenenamiento del catalizador por CO, la baja cinética en el cátodo y el alto costo del catalizador actual ¹.

Por lo cual la búsqueda de materiales poliméricos² que cumplan con estos requerimientos se convierte en uno de los problemas científicos a resolver en este tipo de tecnología del siglo XXI.

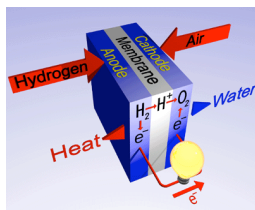


Figura 1 – Esquema de una celda

Sección Experimental

Se prepararon membranas de poliimidas sulfonadas con base en síntesis de un paso a alta temperatura (180-200°C) en m-cresol³ y acidificadas en una solución de etanol/agua/H₂SO₄. Las propiedades de las membranas fueron caracterizadas a partir de tres enfoques:

- Básicas; Confirmación de estructura por FTIR (Bruker), estabilidad química (solubilidad en agua), peso molecular por viscosidad inherente, estructura supramolecular por WAXS, y propiedades térmicas por TGA.
- Específicas; conductividad protónica por espectroscopia de impedancia, permeabilidad de gases (H₂ y O₂) por diferencial de presiones en una celda de permeabilidad y comportamiento electroquímico en la zona catalítica del cátodo por electrodo de giro.
- Integral; se probó en una monocelda.

Resultados y Discusión

Se obtuvieron tres tipos de poliimidas sulfonadas, de los cuales la copoliimida (NTDA/BDSA/BAPS) con base en un dihidrido naftalentetracarboxílico presentó los mejores resultados tanto en las propiedades básicas, al ser insoluble en agua y demostrar buena resistencia a la hidrólisis como en las específicas ya que demostró tener un buen nivel de conductividad protónica a temperaturas superiores de los 100°C (fig.2) y mejorar otras propiedades con respecto al Nafion con el aumento de temperatura (Fig.3). Además presentó un comportamiento aceptable en su funcionamiento al ser operada en la monocelda (Fig.4).

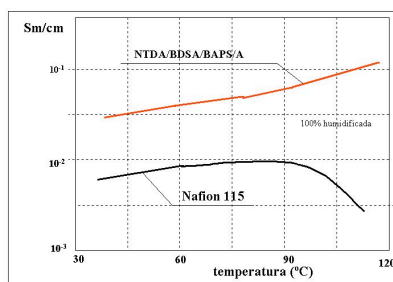


Figura 2- Conductividad protónica

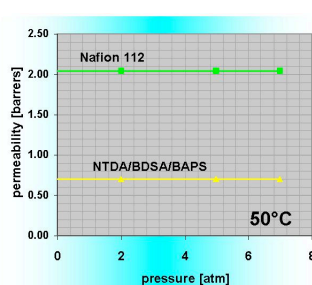
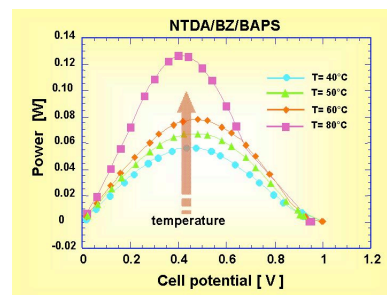
Figura 3- Permeabilidad de O₂

Figura 4- Potencial de la celda

Conclusiones

La copoliimida (NTDA/BDSA/BAPS) presenta buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica y química, alta conductividad protónica con respecto al Nafion y buena retención de agua a temperaturas cercanas a los 120°C. Lo que permite establecer que este material polimérico es un buen candidato para la producción de membranas de intercambio protónico de alto rendimiento.

Además si se combinan estos factores con un costo relativamente bajo de este tipo de membranas, puede permitir bajar el costo de la PEMFC a un nivel requerido para adentrarse en el mercado.

Agradecimientos

Dr.Omar Solorza (CINVESTAV) por su colaboración en las pruebas electroquímicas.

Dr.Alberto Ruiz (Universidad Iberoamericana) por su colaboración en las pruebas de permeabilidad de gases.

Referencias

1. P. Costamagna; S. Srinivasan *J. Power Sources* 2001, 102, 242.
2. A.L. Rusanov; D.Yu. Likhatchev; K. Müllen *Russian Chemical Reviews*, 2001, 47.
3. C. Genies; R. Mercier; B. Sillion; N. Cornet; G. Gebel; M. Pineri *Polymer*, 2001,42,359.