



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INGENIERÍA AMBIENTAL

PROPIEDADES DE MEMBRANAS CONDUCTORAS DE PROTONES Y OXIDRILOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ALCOHOL DIRECTO

Trabajo de Tesis para optar por el título de

Doctor en Ciencia y Tecnología Mención Química

Por: **Graciela Carmen Abuin**

Director de Tesis: Dr. Horacio Roberto Corti

Lugar de Trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

- 2011 -

Resumen

La membrana conductora de iones es uno de los componentes clave de una celda de combustible alimentada con alcohol (metanol o etanol) y oxígeno. Además de la sorción de agua y la conductividad eléctrica, la permeabilidad del alcohol a través de la membrana, que reduce la potencia de la celda, es otra propiedad importante a tener en cuenta. Este trabajo de tesis se focaliza en el estudio de estas propiedades en membranas de Nafion, basadas en un polímero conductor de protones y utilizadas en la gran mayoría de las celdas de combustibles tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), y en membranas de polisulfona cuaternizada, un polímero conductor de oxidrilos que podría utilizarse como medio conductor en celdas de combustible alcalinas.

En esta tesis se desarrollaron técnicas experimentales para la medición de la permeabilidad de alcoholes a través de membranas, para la determinación de sorción de agua y mezclas agua-alcohol en membranas delgadas utilizando microbalanza de cuarzo y porosimetría elpsométrica ambiental; y para el estudio de conductividad eléctrica de las membranas en condiciones controladas de humedad y temperatura. En el caso del Nafion, donde la información experimental sobre sus propiedades es muy abundante, el trabajo se orientó fundamentalmente hacia el estudio de las mismas en membranas ultra-delgadas (espesores menores de $1\ \mu\text{m}$) por ser estas dimensiones típicas del material ionomérico en la región de tres fases del conjunto membrana-electrodo. Es este uno de los aspectos más originales del trabajo dado que prácticamente no existen estudios similares en membranas soportadas en este ámbito de espesores. Los resultados indican que las propiedades de las membranas de espesor sub-micrométrico difieren notablemente de las membranas masivas, un hecho que tiene un fuerte impacto en el modelado de la región de tres fases, donde es habitual el uso de propiedades de membranas de espesor macroscópico.

Las membranas alcalinas o conductoras de oxidrilos basadas en polisulfona han sido ampliamente caracterizadas en este trabajo en cuanto a la sorción de agua y alcohol, permeabilidad de alcohol y conductividad eléctrica. Es el estudio mas completo que se reporta sobre este tipo de material que, en vista de los resultados obtenidos, parece ser un buen candidato para ser usado como electrolito en celdas alcalinas, principalmente porque permitiría reducir el transporte de alcohol.

INDICE

1	Introducción	1
1.1	Celdas de combustible	2
1.1.1	Tipos de celdas de combustible	3
1.1.2	Principio de funcionamiento	5
1.1.3	Celdas de combustible de membrana polimérica	7
	Membrana	8
	Electrocatalizador / Conjunto membrana electrodo / Capa difusora de gases / Placas bipolares	11
1.1.4	Celdas de alcohol directo	14
	Celdas de metanol directo	16
	Celdas de etanol directo	17
1.2	Membranas para celdas de combustible de alcohol directo	18
1.2.1	Celdas DAFC con membranas de Nafion	19
1.2.2	Celdas DAFC con membranas alternativas	20
1.2.3	Celdas alcalinas	21
1.3	Objetivos	22
2	Antecedentes	25
2.1	Nafion: resumen de propiedades en membranas gruesas	26
2.1.1	Microestructura del Nafion	26
2.1.2	Sorción de agua, metanol y etanol	33
	Sorción de agua	33
	Sorción de metanol y etanol	35
	Sorción de mezclas agua-alcohol	36
	Coefficiente de partición	37
2.1.3	Conductividad eléctrica en agua y mezclas de alcohol – agua	37

2.1.4	Permeación de metanol y etanol	40
	Permeabilidad de metanol	40
	Permeabilidad de etanol	41
	Propiedades mecánicas	42
2.1.6	Nafion: resumen de propiedades de porción de agua y alcohol en membranas delgadas	43
2.2	Comparación del Nafion con otras membranas conductoras de protones	44
2.3	Membranas alcalinas	48
2.3.1	Tipos de membrana	48
2.3.2	Resumen de propiedades termodinámicas y de transporte	50
2.1	Comparación de pilas de combustible de alcohol directo con membranas ácidas y alcalinas	51
3	Parte experimental	55
3.1	Preparación de membranas	56
3.1.1	Acondicionamiento de membranas comerciales de Nafion	56
3.1.2	Síntesis de polisulfonas preparadas cuaternizadas y preparación de membranas alcalinas por casting	56
3.1.3	Preparación de membranas delgadas	58
3.2	Capacidad de intercambio iónico de membranas de PSQ	60
3.3	Sorción de agua y alcoholes en membranas	61
3.3.1	Método isopiéstico y método de inmersión	61
	Sorción de agua desde la fase vapor (método isopiéstico)	61
	Sorción de agua, metanol y mezclas agua / metanol desde la fase líquida (método de inmersión)	63
3.3.2	Microbalanza de cristal de cuarzo	64
3.3.3	Porosimetría elipsométrica ambiental (PEA)	67
3.4	Conductividad eléctrica. Método de espectroscopía de impedancia	69

	electroquímica AC	
3.5	Permeabilidad de metanol y etanol	71
3.6	Propiedades mecánicas	76
4	Resultados y discusión	79
4.1	Capacidad de intercambio en membranas de PSQ	80
4.2	Sorción de agua y mezclas agua–alcohol en Nafion	80
4.2.1	Sorción de agua en membranas de Nafion gruesas	81
4.2.2	Sorción de agua en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion	84
4.2.3	Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del espesor y el envejecimiento	94
4.2.4	Sorción de agua en membranas de Nafion delgadas: efecto del sustrato	99
4.2.5	Sorción de agua desde vapor y líquido en membranas delgadas y ultra-delgadas de Nafion	101
4.2.6	Sorción de alcohol y mezclas agua-alcohol en Nafion: efecto del espesor	102
4.3	Sorción de agua y mezclas agua-alcohol en PSQ	109
4.3.1	Sorción de agua en PSQ: diferencia entre membranas gruesas y ultra-delgadas	109
4.3.2	Sorción de mezclas agua – alcohol en PSQ: efecto del espesor	111
4.4	Modelos de sorción en membranas delgadas y ultradelgadas de Nafion	114
4.5	Conductividad eléctrica	119
4.5.1	Conductividad eléctrica en membranas de Nafion: efecto de espesor y contenido de agua	119
4.5.2	Conductividad eléctrica en membranas de PSQ	122
4.6	Permeabilidad de metanol y etanol	124
4.6.1	Permeabilidad de metanol y etanol en membranas de Nafion	124
4.6.2	Permeabilidad de metanol y etanol en membranas de PSQ	129
4.7	Propiedades mecánicas de membranas delgadas de Nafion y PSQ	130

5	2.1.4	Conclusiones	133
6		Bibliografía	139
71			
76			
77			
78			
79			
80			
81			
82			
83			
84			
85			
86			
87			
88			
89			
90			
91			
92			
93			
94			
95			
96			
97			
98			
99			
100			
101			
102			
103			
104			
105			
106			
107			
108			
109			
110			
111			
112			
113			
114			
115			
116			
117			
118			
119			
120			
121			
122			
123			
124			
125			
126			
127			
128			
129			
130			