

EVALUACIÓN DE UN MATERIAL DE SÍLICE CON PROPIEDADES CONDUCTORAS

Martínez Rocha Fátima María Elena (1), González Guerra Guillermo Manuel (2), Alatorre Ordaz M. Alejandro (2)

¹ [Bachillerato general, Escuela de Nivel Medio Superior de la Universidad de Guanajuato] | [fatymemtzro@hotmail.com]

² [Departamento de Química, Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Cerro de la venada s/n, col. Pueblito de Rocha, C. P. 36040, Guanajuato, México] | [elvis_memo@hotmail.com | alatorre@ugto.mx]

Resumen

La búsqueda de fuentes de energía amigables con el medio ambiente y de gran eficiencia ha puesto la vista en las celdas de combustible (FC por sus siglas en inglés) como una posible alternativa, aunque su aplicación sigue en desarrollo. Debido a los altos costos y degradación de algunos componentes utilizados en las celdas, ha sido necesario buscar nuevos materiales, en los ensambles membrana electrodo de la celda tipo PEMFC (proton exchange membrane fuel cell, por sus siglas en inglés), por lo que es necesario encontrar materiales que aumenten la conductividad y sean más baratos. Por ello el proyecto se centra en analizar tres tipos de sílices funcionalizadas (-COOH, -SO₃H y -PO(OH)₂). Se realizaron depósitos en membranas de Nafion® y se calculó la capacidad de intercambio iónico (IEC) por medio del método de titulación. También, se hicieron columnas con el material sólido de la sílice, para calcular su IEC y de esta manera comparar dicha capacidad con respecto a cuándo se encuentra sin un depósito. Para finalizar, se realizaron micrografías SEM y análisis EDS, para poder observar la caracterización estructural de los depósitos en las membranas.

Abstract

Into the looking for ecofriendly and highly efficient energy sources fuel cells (FC) seem to be the best alternative. The heart of a fuel cell is the membrane, where the proton exchange takes place, although its improvement is still under development owing its high cost and demotion of some components used in the cell so it's been necessary to search for new materials. About the electrode-membrane assemble of the PEM it is necessary to find inexpensive materials to improve conductivity. Therefore, the project focus on analyzing three types of functionalized silica (-COOH, -SO₃H and -PO(OH)₂). Such were dissolved into two different solvents by means to compare their efficient, then, by titration the Ion Exchange Capacity (IEC) was calculated. The most noticeable result was the -SO₃H impregnated membrane; also, something unexpected was the IEC presented by the functionalized silica -COOH reported as the lowest, although the lower IEC expected was by the silica -PO(OH)₂ because of its basic PH. On the other hand, in the performed spectroscopy, the membranes with -PO(OH)₂ presented a high salt content.

Palabras Clave

Intercambio protónico; Sílices funcionalizadas; Membranas de intercambio protónico; cálculo de IEC por titulación; Mejora en materiales para celdas PEM.

INTRODUCCIÓN

Dentro del sector energético se desechan contaminantes como son NO_x , SO_x , CO y CO_2 [1], responsables en parte del denominado calentamiento global, lo cual ha sido una causa para buscar opciones alternas al combustible fósil y similares, aunque no siempre resultan eficientes. Hasta ahora, la mejor propuesta han sido las FC [2]. La PEMFC, será nuestro foco de atención. El corazón de una PEMFC es su membrana, un polímero con capacidad conductora ($<1 \text{ mS/cm}$ mínimo) que debe mantenerse húmedo para propiciar la retención de aniones en el polímero y el desplazamiento de los protones desde el ánodo hasta el cátodo. La membrana se compone de una fase hidrofóbica (polímero esqueleto de la membrana) y una hidrofílica (dispersa en la primera), donde se lleva a cabo la conductividad protónica [3]. Ésta última es de nuestro especial interés en el proyecto.

Las sílices son protagonistas en la creación de membranas por características como puentes siloxanos, cuyos enlaces son muy estables –ideal para las condiciones extremas en una PEMFC-, además de residuos Si-OH útiles para interactuar con moléculas orgánicas y crear un híbrido [6]. Esta última ventaja se aprovechó para funcionalizar las sílices con tres grupos orgánicos ácidos –COOH, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ y $-\text{SO}_3\text{H}$, pues como tal no son un buen conductor. Se espera que el mejor IEC sea expuesto primeramente por $-\text{SO}_3\text{H}$, seguido del –COOH, pues estos últimos presentan un pH de mayor acidez, crucial en una PEM de intercambio catiónico [7].

En este trabajo se utilizaron sílices con propiedades orgánico-inorgánicas las cuales previamente fueron sintetizadas por una metodología sol-gel no acuosa. Se obtuvieron a partir de la cáscara de arroz, gracias a que $<90\%$ de su ceniza está compuesta por sílice; una combustión controlada de la cáscara de arroz nos da una sílice casi 100% pura [4]. Lo cual aventaja contra la sílice comercial SBA-15, sintetizada por doble hidrólisis y a partir de tetraetilortosilicato (TEOS), un material costoso a gran escala y difícil de conseguir [5].

MATERIALES Y MÉTODOS

Se cortaron $3 \times 3 \text{ cm}$ de Nafión®-117. Para activarlo, en vasos de precipitados se vertió una solución de H_2SO_4 0.5M, se introdujeron las membranas en la solución, y, en la parrilla a una temperatura constante de 80°C se mantuvieron con agitación leve durante 1hr. Se repitió el procedimiento con agua destilada y H_2O_2 . Al final el Nafión® se dejó reposar. Lo siguiente fue preparar las disoluciones de las sílices, para lo que se puso a prueba la eficiencia de tres disolventes: dimetilformamida (DMF), acetona y cloroformo (fig. 1.a-1.c y tabla 1), concluyendo con el cloroformo y la acetona como solventes apropiados. Se realizaron disoluciones al 5% (vol) de cada sílice. Finalmente se realizaron los depósitos en cada membrana utilizando una micropipeta con 1ml de disolución. Se dejaron secar 30 min a temperatura ambiente, después 15 min en una estufa a 60°C y se pesaron.

Para evaluar el IEC de las sílices funcionalizadas realizamos titulaciones con Nafión®-117 impregnado, y decidimos tomar en cuenta factores como solubilidad de las sílices y uniformidad del compuesto en el Nafión®. Se preparó una bureta con solución de NaOH 0.001M. Se realizó una solución de NaCl 1M con pH neutro y se colocaron las muestras en solución dentro de vasos de precipitados, se dejaron reposar hasta volver a obtener un pH ácido. Se prosiguió a titular. Para calcular el IEC se utilizó la fórmula 1. Después se realizó microscopía óptica, de barrido electrónica (SEM) y EDS para comprobar la uniformidad del depósito en las membranas y la correcta funcionalización de las sílices.

$$IEC = \frac{V * M}{W_s} \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se puede observar que los mejores disolventes para las sílices modificadas resultaron ser el cloroformo, y la acetona los cuales presentaron las disoluciones más transparentes y homogéneas (1.a-1.c).

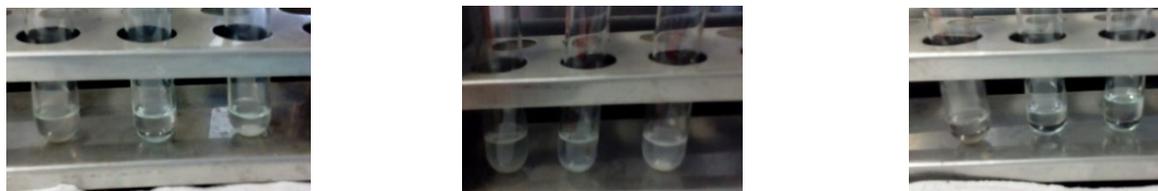


Figura 1.- Imágenes de las diferentes sílices en los disolventes: (a) cloroformo, (b) DFM (c) acetona

Tabla 1. Micrografías ópticas y resultados del estudio de IEC Nafión® impregnado y no impregnado con las sílices modificadas

sílice	solventes	
	Cloroformo	Acetona
-COOH	 <p>pH₁ 1.82 – pH₂ 8.9 IEC – 5.68 x10⁻⁵ meq/g</p>	 <p>pH₁ 1.7 – pH₂ 8.12 IEC – 6.33 x10⁻⁵ meq/g</p>
-PO(OH) ₂	 <p>pH₁ 1.92 – PH₂ 7.9 IEC – 6.02 x10⁻⁵ meq/g</p>	 <p>pH₁ 1.8 – PH₂ 7.3 IEC – 6.42 x10⁻⁵ meq/g</p>
-SO ₃ H	 <p>pH₁ 1.82 – pH₂ 7.9 IEC – 6.58 x10⁻⁵ meq/g</p>	 <p>pH₁ 1.6 – pH₂ 7.8 IEC – 7.3 x10⁻⁵ meq/g</p>
N/A	 <p>pH₁ 1.4 – pH₂ 8.8 IEC – 5.68 x10⁻⁵ meq/g</p>	

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos por microscopía óptica y el análisis de IEC. Se puede observar en las micrografías que los depósitos con acetona son más homogéneos, con respecto a los realizados con cloroformo, dado que con este último disolvente se observa la formación de agregados de sílice. Las membranas impregnadas con las disoluciones en cloroformo no experimentaron un gran cambio comparando con el Nafión® por sí solo, a excepción del -SO₃H el cual, además de ser el más ácido, también presentó mejor solubilidad. Aquellas impregnadas con disolución en acetona tuvieron un desempeño mayor, nuevamente con el -SO₃H a la cabeza, siendo las muestras con la sílice -COOH las que expusieron un IEC más bajo, la razón pudo haber sido un mal manejo durante las pruebas, y en el caso de la sílice en cloroformo, gran parte se perdió durante su manipulación. En cambio el fosfato logró una mejora en el IEC, aunque en la EDS dicha sílice resultó con sólo trazas de P (Fig. 4.b.).

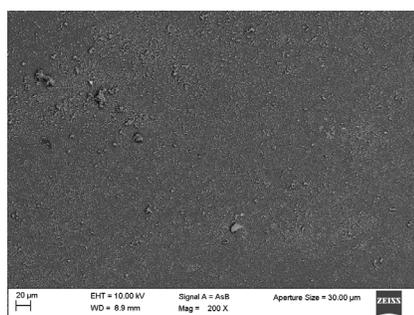


Fig. 2.a .SEM membrana c/ -COOH.

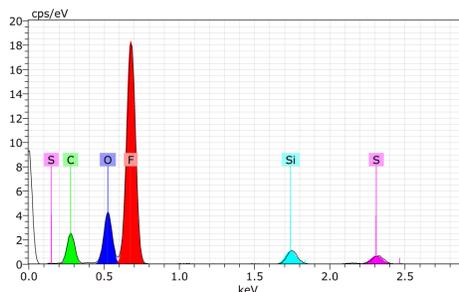


Fig. 2.b. EDS membrana c/ -COOH.

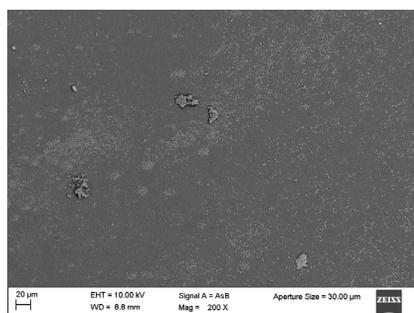


Fig. 3.a. SEM membrana c/ $-\text{SO}_3\text{H}$.

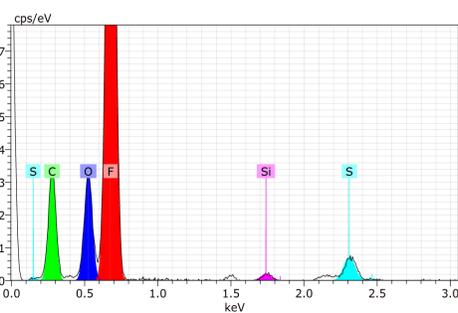


Fig. 3.b. EDS membrana c/ $-\text{SO}_3\text{H}$.

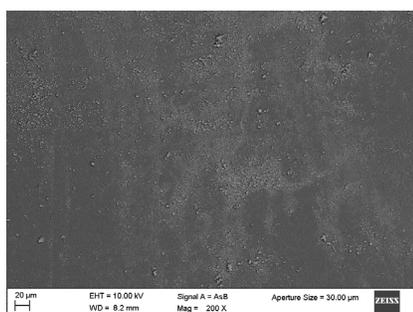


Fig. 4.a. SEM membrana c/ $-\text{PO}(\text{OH})_2$.

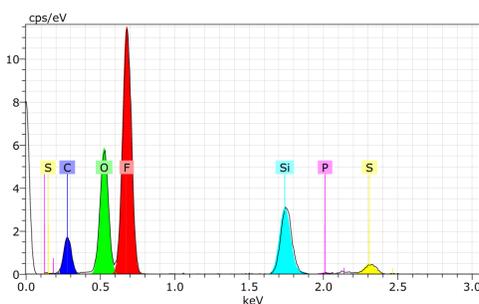


Fig. 4.b. EDS membrana c/ $-\text{PO}(\text{OH})_2$.

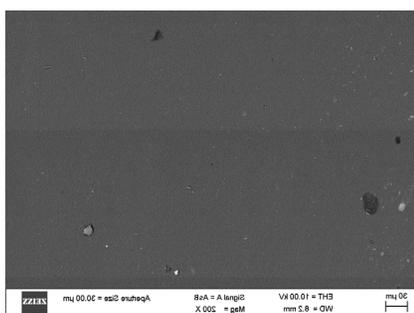


Fig. 5.a. SEM membrana sin sílice.

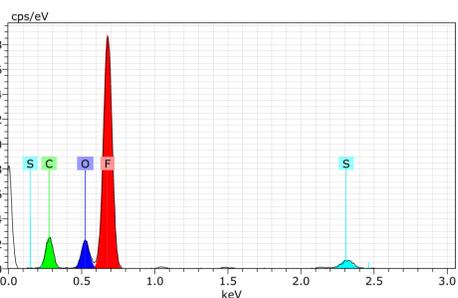


Fig. 5.b. EDS membrana sin sílice.

En los espectros EDS se puede observar que se tienen los elementos esperados que corresponden al Nafión® y al depósito de las sílices, exceptuando al depósito de fosfato con únicamente trazas de fósforo y ligeramente elevada concentración de oxígeno.

CONCLUSIONES

En la tabla se presentan los resultados de microscopía óptica para los depósitos de membranas con sílices mesoporosas, donde se puede observar que las membranas impregnadas con las disoluciones en cloroformo no experimentaron un gran cambio contra el Nafión®, a excepción del $-\text{SO}_3\text{H}$, esto debido a que es el más ácido, cabe mencionar que presentó mejor solubilidad. Aquellas impregnadas con disolución en acetona tuvieron un desempeño ligeramente mayor, nuevamente con el $-\text{SO}_3\text{H}$ siendo el que presentó mejor propiedad conductora. Sin embargo las muestras con la Sílice $-\text{COOH}$ expusieron un IEC más bajo del supuesto, la razón pudo haber sido un mal cuidado durante las pruebas, y en el caso de la sílice en cloroformo, gran parte se perdió durante su manipulación. En cambio el fosfato logró una mejora en el IEC, aunque en la EDS de dicha sílice resultó con sólo trazas de fosforo (fig. 4.b.)

AGRADECIMIENTOS

Se hace un extenso agradecimiento a la Universidad de Guanajuato y al programa de veranos de Investigación por la beca otorgada. De igual forma, se agradece al Laboratorio Nacional de Caracterización Físicoquímica por la caracterización del SEM y EDS. Y a todos aquellos que apoyaron directa o indirectamente en el proceso del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Antología. (2016). Energy and Air Pollution: WEO 2016 Special Report (PDF version) IEA PUBLICATIONS, 9 rue de la Fédération, 75739 PARIS CEDEX 15.
- [2] Ruiz Rocha Juan Emmanuel.(2017). Celdas de combustible."Síntesis y caracterización de membranas poliméricas dopadas con TiO₂ para su implementación en PEFC de temperatura media" (pp. 12-13). Universidad de Guanajuato.
- [3]Q.Hernández Carrillo Rubí Aglaé. (2012).Membrana de intercambio protónico; Conductividad iónica. "Desarrollo De Membranas De Intercambio Protónico De ABPBI-LI Con Aplicación En Celdas De Combustible"(pp.9-11). Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [4] Rohani Abu Bakara,b, RosiyahYahyaa, SengNeonGan. (2016). Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. Elsevier B.V. Peer-review under responsibility of School of Materials and Mineral Resources Engineering, UniversitiSains Malaysia. Doi: 10.1016/j.proche.2016.03.092
- [5] Nohemí Arellano, Pérez Zurita M. Josefina, Urbina de Navarro Sazo Virginia, López,Carmen Caribay.M. (2008).Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partirde un silicato de sodio de Venezuela. Scientific Journal of the Experimental Faculty of Sciences, at the Universidad de Zulia Volume 16 N° 2, April-June 2008. Doi: 16(2),224-231-2008
- [6]Q. Rodríguez Garnica Delia Paulina. (2015). Sílice porosa funcionalizada UGM-fx. "Materiales Compuestos A Base De Sílices Porosas Funcionalizadas Y Polisisloxanos. Síntesis, Caracterización Y Estudio De Sus Propiedades Conductoras De Protones." (pp. 30-32). Universidad de Guanajuato.
- [7] Fernández Carretero Francisco J. (2008).Membranas de cambio iónico. Síntesis y caracterización de membranas híbridas Organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible. (p. 24). Universidad Politécnica de Valencia.
- [8] Universidad de Granada, facultad de ciencias, Depto. Química Orgánica. (2002-2004). Propiedades y constantes físicas. Consultado18/06/2018 a las 12:34 p.m. Recuperado de <http://www.ugr.es/~quiorred/lab/ctes/ctes.htm>
- [9] G. Alberti and M. Casciola. (2003). compositemembranes for medium-temperature pem fuel cells. Annu. Rev. Mater. 33:129–54 doi: 10.1146/annurev.matsci.33.022702.154702