

**EPB28**

# **AVALIAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS NAFION-TiO<sub>2</sub> EM CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ETANOL DIRETO DE ALTA TEMPERATURA**

Roberta A. Isidoro, Mauro A. Dresch, Fabio C. Fonseca, Marcelo Linardi, Elisabete I. Santiago\*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cid. Universitária, 05508-000, São Paulo/SP, Brasil, Fone: +55 11 3133-9284.

\* e-mail: eisantia@ipen.br

## **Abstract**

Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrids produced by a low temperature sol-gel route were evaluated as electrolytes for direct ethanol fuel cell (DEFC) at high temperature (130 °C). The degree of TiO<sub>2</sub> incorporation into Nafion 115 membranes ranges between 10-20 wt%. X-ray diffraction analysis revealed that TiO<sub>2</sub> crystallizes with the anatase structure in all studied compositions and the calculated crystallite size is ~6 nm. Polarization curves of DEFC's using hybrid membranes as electrolytes demonstrated a fourfold enhancement of the DEFC performance at 130 °C when compared to unmodified Nafion. Such an effect is probably associated with the suppression of the ethanol crossover and the improvement of the ethanol oxidation in this temperature. The results indicate that Nafion-TiO<sub>2</sub> hybrids are promising electrolytes for DEFC operating at high temperature.

## **1. Introdução**

A célula a combustível de membrana de troca protônica (PEMFC) tem se destacado devido ao seu grande potencial de aplicação como fonte primária de energia em sistemas estacionários, veiculares e portáteis. Em geral, a PEMFC é baseada no consumo oxidativo do combustível, geralmente gás hidrogênio, no ânodo, enquanto que o oxigênio proveniente do ar é consumido no cátodo. A reação se completa com a circulação de elétrons no circuito externo que realiza o trabalho elétrico [1]. Entretanto, devido a problemas associados ao armazenamento e distribuição do gás hidrogênio, alguns combustíveis líquidos têm sido amplamente estudados, dentre os quais, destacam-se os álcoois, tais como metanol e etanol. Essa classe de PEMFC é conhecida com célula a combustível de oxidação direta de álcool (DAFC, do inglês Direct Alcohol Fuel Cell). O etanol é considerado um combustível promissor por apresentar menor toxicidade, quando comparado ao metanol, ser renovável e por ser produzido em grande escala [2]. Contudo, as DAFC's apresentam limitações energéticas decorrentes da incompleta reação de oxidação do álcool, com formação de intermediários que bloqueiam fortemente os sítios catalíticos, devido à dificuldade de clivagem da ligação C-C presente na molécula de etanol, e do cruzamento de combustível através da membrana do ânodo para o cátodo [3].

Em geral, o eletrólito polimérico aplicado em PEMFC's é o Nafion®, o qual atua como membrana trocadora de prótons e separador. A utilização de Nafion® como

eletrólito polimérico em PEMFC se deve a alta estabilidade em meio redutor e oxidante, a elevada condutividade protônica ( $0,2 \text{ S cm}^{-1}$ ), e vida útil em operação de até 60.000 h [4]. Entretanto, a temperatura de operação do Nafion em PEMFC's é limitada a  $\sim 85^\circ\text{C}$ , uma vez que o transporte protônico é fortemente dependente da quantidade de água retida na membrana. Com o aumento da temperatura (acima de  $100^\circ\text{C}$ ), a pressão de vapor da água aumenta significativamente, o que resulta em uma diminuição drástica da condutividade protônica do Nafion [5].

As membranas híbridas baseadas em Nafion e uma fase inorgânica, geralmente óxidos higroscópicos [6,7,8], têm se apresentado como uma alternativa promissora na otimização das propriedades físico-químicas das membranas convencionais, principalmente em altas temperaturas [9]. Dessa forma, espera-se que as perdas de polarização, principalmente as que envolvem separadamente ou concomitantemente as reações de redução de oxigênio, de oxidação de CO e álcoois, sejam minimizadas. Além disso, espera-se com a incorporação de óxidos na matriz polimérica, uma diminuição do cruzamento de combustível líquido ocasionada pelo preenchimento dos poros da membrana pela fase inorgânica.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a síntese de membranas híbridas baseadas em Nafion-TiO<sub>2</sub> por rota sol-gel e avaliação destas em células a combustível de oxidação direta de etanol em alta temperatura de operação ( $130^\circ\text{C}$ ).

## 2. Experimental

### *Impregnação do TiO<sub>2</sub> no Nafion®*

Os híbridos Nafion-TiO<sub>2</sub> foram sintetizados pelo método sol-gel. A síntese do TiO<sub>2</sub> foi feita usando como matriz polimérica o Nafion 115 e como precursor da fase de óxido, o isopropóxido de titânio (TIP, Aldrich). As membranas de Nafion foram secas a  $110^\circ\text{C}/24\text{h}$  em estufa a vácuo e, posteriormente, imersas em etanol absoluto (ambiente sol-gel). Em um frasco hermeticamente fechado, quantidades distintas (1 a 10 mL) de uma solução de 30% de TIP foram adicionadas à membrana Nafion, onde permaneceu por 1 hora. O volume total da solução foi ajustado para 22mL com a adição de etanol absoluto. Para a formação do peróxido de titanila (Ti-peroxy), foi adicionado peróxido de hidrogênio H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, Merck) na razão molar TIP:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:12. Então, a membrana na solução foi submetida a dois tratamentos térmicos consecutivos a  $75^\circ\text{C}$  por 12 h em frasco fechado e, em seguida, aberto para a formação do gel e precipitação das nanopartículas. Todas as membranas foram então lavadas exaustivamente em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol/L e água a  $70^\circ\text{C}$  para remoção de resíduos.

O grau de incorporação do TiO<sub>2</sub> na membrana foi determinado por gravimetria. A identificação da fase cristalina formada foi realizada por meio de análise de difração de raios-X em um difratômetro Multiflex (Rigaku), usando radiação Cu K $\alpha$  na faixa de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  graus  $2\theta$ . O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir dos difratogramas de raios X usando a equação de Scherrer [10].

### *Medidas em células a combustível unitárias*

Os eletrodos de difusão de gás baseados em Pt/C (20%, ETEK), com carga de  $1,0 \text{ mg cm}^{-2}$ , foram utilizados no ânodo e cátodo. As membranas híbridas Nafion-TiO<sub>2</sub>, com diferentes concentrações de TiO<sub>2</sub>, foram utilizadas como eletrólito polimérico. Os conjuntos membrana-eletrodos (área de  $5,0 \text{ cm}^2$ ) foram prensados a  $125^\circ\text{C}$  e pressão de  $1000 \text{ kgf cm}^2$  por 2 min. Medidas de polarização foram obtidas galvanostaticamente

em células a combustível unitárias alimentadas com solução de etanol ( $2 \text{ mol L}^{-1}$ ), com fluxo de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , no ânodo e  $\text{O}_2$  no cátodo, em função da temperatura de operação (80 a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e pressão absoluta de 3 atm no cátodo.

### 3. Resultados e discussão

A tabela I apresenta os valores do grau de incorporação de  $\text{TiO}_2$  nos híbridos em função do volume inicial do precursor TIP. Os dados demonstram a efetiva incorporação de  $\text{TiO}_2$  na matriz de Nafion, a partir de soluções precursoras com volume superior a 3 mL. O grau de incorporação varia de 10 a 23% em massa a medida que a solução torna-se mais concentrada.

Espectros de UV-vis (dados não apresentados) demonstram que o perfil espectrofotométrico das membranas híbridas é mantido, mesmo após exaustivas lavagens em solução ácida. Esse resultado, juntamente com resultados de gravimetria, indica que a proporção de  $\text{TiO}_2$  é estável, não sendo observado qualquer processo de lixiviação do óxido da membrana híbrida.

Tabela I: Grau de incorporação de  $\text{TiO}_2$  em membranas híbridas em função do volume de TIP.

Volume de TIP (30%) / mL	x $\text{TiO}_2$ / % em massa
2	0
3	10
4	15
5	22
10	23

A Fig.1 apresenta difratogramas de raios X das membranas Nafion e híbridas Nafion- $\text{TiO}_2$  com diferentes graus de incorporação da fase inorgânica. Para o Nafion puro exibe um halo amorfo em  $2\theta \sim 38^\circ$ . Para as membranas híbridas os picos de difração associados à fase única anatase são observados. A intensidade dos picos da fase cristalina aumenta com o aumento do grau de incorporação. O tamanho médio de cristalito foi estimado a partir da equação de Scherrer usando o plano de reflexão de Bragg (101)  $2\theta = 25^\circ$ . O valor observado de tamanho de cristalito de 6nm é compatível com o diâmetro das cavidades hidrofílicas do Nafion [5], indicando a provável incorporação do  $\text{TiO}_2$  nesses sítios.

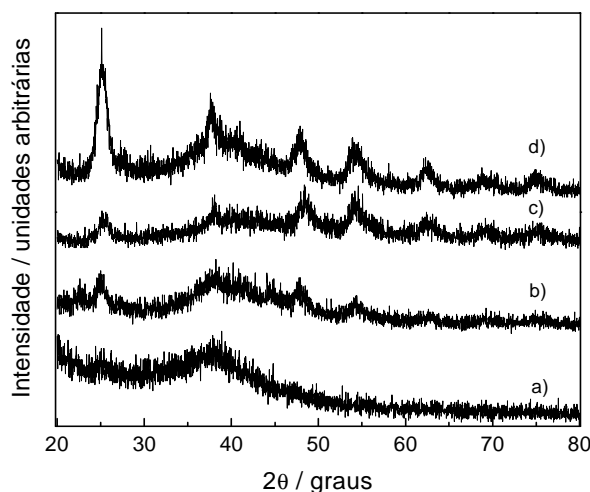


Fig. 1: Difratoogramas de raios X dos híbridos Nafion-TiO<sub>2</sub>, com diferentes graus de incorporação de TiO<sub>2</sub>: a)0% (Nafion puro), b)10%, c)15% e d)23%.

A Fig. 2 apresenta as curvas de polarização para as membranas híbridas em DEFC's operando a 80 °C e 130 °C.

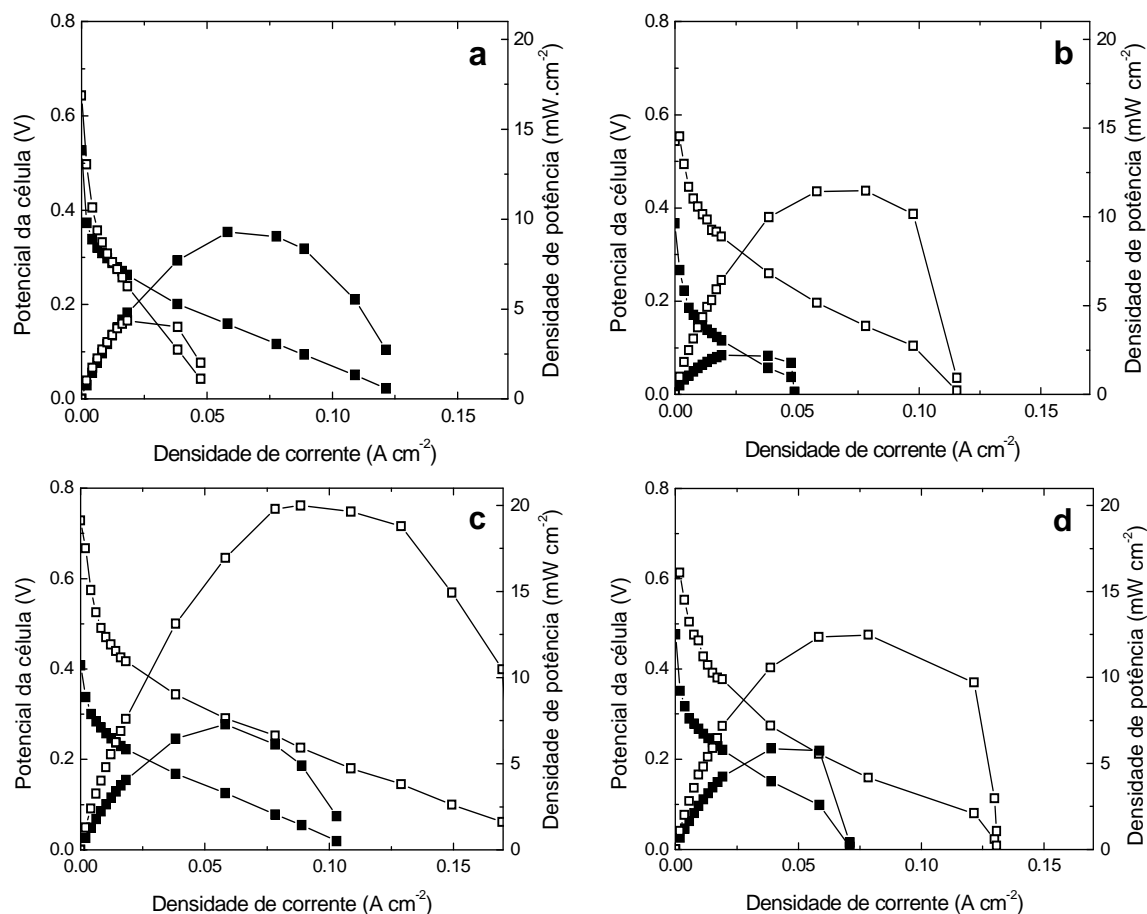


Fig. 2: Curvas de polarização de DEFC para: a) Nafion puro, b) Nafion-TiO<sub>2</sub> 10%, c) Nafion-TiO<sub>2</sub> 15% e d) Nafion-TiO<sub>2</sub> 23%, operantes a (■) 80 °C e (□) 130 °C. Ânodo e cátodo de Pt/C (1,0 mg cm<sup>-2</sup>). Pressão absoluta de O<sub>2</sub> de 3 atm.

As curvas de polarização de células operando com etanol demonstram que as membranas de Nafion 115 e híbridas têm desempenhos próximos, com potência máxima de 8mW cm<sup>-2</sup> na temperatura usual de operação destas células (80 °C). Aumentando-se a temperatura de operação para 130 °C, um decréscimo acentuado do desempenho do Nafion 115 é observado, enquanto que para todas as composições de híbridos estudadas, o desempenho aumenta significativamente. Em alta temperatura, a membrana híbrida Nafion-TiO<sub>2</sub> 15% apresentou a densidade de potência máxima de 19 mWcm<sup>-2</sup>, o que corresponde a 4 vezes a densidade de potência do Nafion puro na mesma temperatura e cerca de duas vezes a temperatura de 80 °C. Com o aumento da temperatura de operação é evidenciado ainda, um aumento do potencial de circuito aberto, mais pronunciado para os híbridos. Esse comportamento é, provavelmente, decorrente da supressão do cruzamento do etanol do ânodo para cátodo devido à menor permeabilidade ao etanol decorrente do preenchimento dos poros da matriz polimérica pela fase inorgânica.

Em geral, o maior desempenho global observado para as DEFC's operantes em alta temperatura é resultado do favorecimento cinético da reação de oxidação de etanol

a CO<sub>2</sub>, além da supressão do cruzamento do combustível. Resultados preliminares em PEMFC alimentadas com H<sub>2</sub> demonstraram, ainda, que as membranas híbridas apresentaram-se bastante estáveis após 90h de operação em altas temperaturas, enquanto que o Nafion puro após as primeiras horas de operação a 130 °C apresentou uma perda significativa de desempenho.

#### 4. Conclusão

Membranas híbridas Nafion-TiO<sub>2</sub> foram preparadas a partir da incorporação “in-situ” de TiO<sub>2</sub> em membranas comerciais de Nafion<sup>®</sup> 115 pelo processo sol-gel em baixa temperatura. A caracterização realizada por difração de raios-X demonstrou a formação de TiO<sub>2</sub> de fase anatase, com tamanho de cristalito da ordem de 6 nm. O desempenho eletroquímico dessas membranas foi avaliado em células a combustível de oxidação direta de etanol nas temperaturas de operação de 80 e 130 °C. A 80 °C, os desempenhos das membranas híbridas e Nafion foram próximos, no entanto, com o aumento da temperatura, a membrana de Nafion apresentou um decréscimo de desempenho, enquanto que as membranas híbridas, em todas as composições estudadas, apresentaram um aumento no desempenho global da célula. Em alta temperatura, a membrana híbrida Nafion-TiO<sub>2</sub> 15% apresentou densidade de potência máxima de 19 mWcm<sup>-2</sup>, o que corresponde a 4 vezes a densidade de potência do Nafion puro na mesma temperatura. Os resultados apresentados indicam que as membranas híbridas Nafion-TiO<sub>2</sub> são eletrólitos promissores para DEFC's de alto desempenho.

#### 5. Referências

- 
- [1]. J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Son Ltd, Chichester, England, 2000.
  - [2]. G. Andreadis, S. Song, P. Tsiakaras, *J Power Sources* **157** (2006) 657.
  - [3]. A.O. Neto, R.R. Dias, M.M. Tusi, M. Linardi, E.V. Spinace, *J. Power Sources*, **166** (2007) 87.
  - [4]. O. Savadogo, *J. Power Sources*, **127** (2004) 135.
  - [5]. K.A. Mauritz; R.B. Moore, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4535.
  - [6]. A. Saccà, A. Carbone, E. Passalacqua, A.D'Epifanio, S. Licoccia, E. Traversa, E. Sala, F. Traini, R. Ornelas, *J. Power Sources*, **152** (2005),16.
  - [7]. A.K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, and A.K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007), B123-B132.
  - [8]. N.H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, *Electrochimica Acta*, **51** (2005) 553.
  - [9]. D.J. Jones and J. Rozière, *Handbook of Fuel Cells*, Ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, **vol. 3**. John Wiley & Sons, Cap. 5, 2003.
  - [10]. B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 1st ed., Addison-Wesley, 1967.