

01178



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

POSGRADO EN INGENIERÍA

**ELECTROPOLIMERIZACIÓN *IN SITU* DE POLÍMEROS ELECTROCONDUCTORES EN
LA MEMBRANA NAFION® PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL
DIRECTO (DMFC)**

TESIS

PRESENTADA POR

Daniella Esperanza Pacheco Catalán

En su examen profesional en opción al título de:

MAESTRO EN INGENIERÍA

**Área
ENERGÍA**

**Campo disciplinario
Fuentes Renovables, Solar Fotovoltaica**

**Director de Tesis
Dra. Mascha Afra Smit**

m.341027

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Daniella Esperanza Pacheco Cordero

FECHA: 14/10/05

FIRMA: 

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: _____

FECHA: _____

FIRMA: _____

A Alejandro por su infinito Amor

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de los estudios de maestría.

A la DGEP por el apoyo económico recibido durante un semestre y la participación en un congreso: de Ulm, Alemania.

Al proyecto de UNAM-PAPIIT 'Aplicación de polímeros electroconductores en las celdas de combustible PEM y DM' (IN109703), por el apoyo recibido también para la asistencia al Congreso: 9th UECT, en la Ciudad de Ulm, Alemania, así como para la asistencia al Congreso: XIII IMRC, en la Ciudad de Cancún, México.

A Mascha, por su apoyo incondicional y su valiosa amistad.

A Ulises, por las facilidades de infraestructura, para realizar mi trabajo de investigación, así como su valiosa amistad, confianza y enseñanzas.

Al Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) por sus instalaciones, para la realización de éste trabajo.

A la Dra. Hailin Zhao Hu, por su confianza y apoyo.

A mi comité de evaluación; Dra Mascha Smit, Dr. Ulises Cano, Dra. Hailin Zhao, Dr. Arturo Fernández Madrigal y el Dr. Omar Solorza, por el tiempo dedicado tanto en la revisión del documento como en los trámites, también sus observaciones y comentarios.

A Amilcar, por todo gracias.

A mis compañeros y amigos de generación, por que con cada uno de ellos me enseñó algo nuevo de la vida.

A mis compañeros del IIE, por su amistad y grata compañía.

A Karina y Heidi.

Al Dr. Sebastián por haberme apoyado en ciertas dificultades.

A mi padre.

¿Por qué esta magnífica tecnología científica, que ahorra trabajo y nos hace la vida más fácil, nos aporta tan poca felicidad? La respuesta es esta, simplemente: porque aún no hemos aprendido a usarla con tino.

Albert Einstein

RESUMEN

Las celdas de combustible de metanol directo, presentan un problema de permeabilidad del combustible del ánodo al cátodo, causando reacciones secundarias en el cátodo, y esto resulta en una disminución en la eficiencia de la celda. Una forma de disminuir este efecto es la modificación de la membrana por medio de electropolimerización in-situ de polímeros electroconductores. El politiofeno presenta propiedades estables al medio ambiente y a temperaturas altas.

En este trabajo se modificó la membrana de Nafion 115 con el politiofeno utilizando la técnica electroquímica potenciodinámica con límites de potencial de 4 a 1.5 V. Por medio de espectroscopia infrarroja se comprobó la presencia de los grupos característicos del politiofeno. La microscopia electrónica de barrido mostró que el politiofeno se deposita superficialmente sobre la membrana de Nafion[®], después de formarse una capa del orden de 500 nm. El tamaño de las partículas de politiofeno es desde cientos de nanómetros hasta aglomerados de mayor tamaño (5 μm), los cuales se alinean al incrementar el tamaño de la cadena.

Por medio de la voltamperometría cíclica al evaluarse en tres medios electrolitos diferentes: ácido sulfúrico 0.1 M, perclorato de litio 0.1 M en acetonitrilo, y metanol 2 M., se verificó la presencia del politiofeno en la membrana, además de que no existe mas que la reacción de oxido-reducción del politiofeno. En las pruebas de permeabilidad para la membrana modificada y no modificada no se observó que exista una disminución de la permeabilidad de metanol en la membrana modificada. Al evaluar los ensambles con estas membranas en una celda de combustible de metanol directo, se presentaron densidades de corriente 1000 veces menores para las MEA's de la membrana modificada con politiofeno.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
JUSTIFICACIÓN	9
OBJETIVO GENERAL	9
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
INTRODUCCIÓN	10
CAPITULO UNO: CELDAS DE COMBUSTIBLE	13
1.1 HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	13
1.1.1 <i>Funcionamiento</i>	14
1.1.2 <i>Aplicaciones</i>	16
1.1.3 <i>Tipos de celdas de combustible</i>	17
1.2 DESEMPEÑO D ELA CELDA	21
1.2.1 <i>Desempeño ideal</i>	21
1.2.2 <i>Desempeño actual</i>	22
1.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO (PEFC)	25
1.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)	28
1.4.1 <i>Funcionamiento</i>	28
1.4.2 <i>Ventajas y desventajas</i>	29
1.5 NAFION®	32
1.5.1 <i>Propiedades</i>	33
1.5.2 <i>Membranas</i>	33
1.5.3 <i>Aplicaciones</i>	35
CAPITULO DOS: POLÍMEROS INTRISECAMENTE ELECTROCONDUCTORES	38
2.1 INTRODUCCIÓN	38
2.1.1 <i>Mecanismo de conducción</i>	39
2.2 POLITIOFENO	42
2.2.1 <i>Síntesis química</i>	43
2.2.2 <i>Síntesis electroquímica</i>	44
2.2.2.1. <i>Mecanismos de electropolimerización</i>	44
2.2.2.2 <i>Condiciones de electrosíntesis</i>	45
CAPITULO TRES : PARTE EXPERIMENTAL	48
3.1 MODIFICACIÓN DE LA MEMBRANA	48
3.1.1 <i>Limpieza y activación de la membrana de Nafion®</i>	48
3.1.2 <i>Electropolimerización in situ de tiofeno en la membrana de Nafion®</i>	48
3.1.3 <i>Elección del material como electrodo</i>	49
3.1.3.1 <i>Elaboración del electrodo de material compuesto</i>	50
3.1.3.2 <i>Otros materiales utilizados como electrodos.</i>	50
3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.	50
3.2.1 <i>Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)</i>	50
3.2.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	51
3.2.3 <i>Técnicas Electroquímicas</i>	52
3.2.3.1 <i>Voltamperometría cíclica</i>	53

3.2.3.2 Permeabilidad	54
3.3 PRUEBAS EN CELDA	55
3.3.1 <i>Preparación del ensamble</i>	55
3.3.1.1 Capa electrocatalítica	56
3.3.1.2 Ppreparación del Ensamble, MEA.	56
3.3.2 <i>Evaluación electroquímica en una celda de combustible</i>	56
3.3.2.1 Fase de activación	57
3.3.2.2 Curva de polarización	57
CAPITULO CUATRO: RESULTADOS Y DISCUSIONES	59
4.1 INTRODUCCIÓN	59
4.2 MODIFICACIÓN DE LA MEMBRANA	59
4.2.1 <i>Elección del electrodo de trabajo</i>	60
4.2.2 <i>Electrosíntesis de politiofeno sobre membrana de Nafion®</i>	61
4.2.3 <i>Cantidad de politiofeno formado en la electrosíntesis</i>	63
4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	64
4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	71
4.5 ELECTROQUÍMICA	72
4.5.1 <i>Voltamperometría Cíclica</i>	72
4.5.1.1 Evaluación en solución electrolítica ácida	73
4.5.1.2 Evaluación en una solución electrolítica de acetonitrilo y perclorato de litio.	75
4.5.1.3 Evaluación en una solución de Metanol 2 M	77
4.6 PERMEABILIDAD	78
4.6.1 <i>Permeabilidad de la membrana Nafion® no-modificada</i>	78
4.6.2 <i>Permeabilidad de la membrana Nafion® modificada</i>	83
4.7 PRUEBAS EN CELDA	87
4.7.1 <i>Fase de activación</i>	87
4.7.2 <i>Curva de polarización</i>	89
CAPITULO CINCO: CONCLUSIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	94

FIGURA 23	Micrografías obtenidas por SEM de la muestra H24C10 a 250x (a) y 1000x (b).	67
FIGURA 24	Micrografía obtenidas por SEM de las muestras: a) H24C10 y b) H24C25.	68
FIGURA 25	Micrografía obtenidas por SEM de: Nafion® modificado con politiofeno con 24 h de inmersión en monómero por 10 ciclos a 2,000x,	70
FIGURA 26	Otro segmento de la muestra de: Nafion® modificado con politiofeno con 24 h de inmersión en monómero por 10 ciclos a 2,000x,	71
FIGURA 27	Espectro de FTIR obtenido por ATR de la membrana Nafion® 115 y Nafion® 115 modificado con Politiofeno (PT).	72
FIGURA 28	Voltamperometría cíclica de ácido sulfúrico 0.1 M. a la membrana de Nafion® 115 en un electrolito.	74
FIGURA 29	Voltamperometría cíclica en un electrolito de ácido sulfúrico 0.1 M, de la membrana de Nafion® 115 y de membranas modificadas con politiofeno obtenidas con diferentes números de ciclos	75
FIGURA 30	Voltamperometría cíclica de la membrana de Nafion® 115 y la modificada con politiofeno con un tiempo de inmersión de 30 minutos en el electrolito de acetonitrilo con LiClO ₄ 0.1M.	76
FIGURA 31	Voltamperometría cíclica en un electrolito de acetonitrilo con LiClO ₄ 0.1M durante 24 horas de inmersión, de la membrana de Nafion® 115 y la modificada con politiofeno.	77
FIGURA 32	Voltamperometría cíclica en un electrolito metanol 2 M durante 24 horas de inmersión, de la membrana de Nafion® 115 y la modificada con politiofeno.	78
FIGURA 33	Voltamperometría cíclica de la solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.5 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s.	79
FIGURA 34	Voltamperometría cíclica de la solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s.	80
FIGURA 35	Voltamperometría cíclica de la membrana Nafion® 115 no-modificada en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s. a diferentes tiempos A) t = 0, B) t = 30 min, C) t = 120 min, D) t = 150 min, E) t = 180 min.	81
FIGURA 36	Voltamperometría cíclica de la membrana Nafion® 115 modificada con politiofeno en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M a diferentes tiempos A) t = 0, B) t = 30 min, C) t = 90 min, D) t = 120 min	84
FIGURA 37	Pruebas de permeabilidad con Nafion® y Nafion® modificado con politiofeno después de 1 hora 30 minutos. De 1.2 a 0.2 V vs SCE a 100mV/s	86
FIGURA 38	Activación electroquímica por pulsos escalonados del ensamble membrana-electrodo con Nafion® 115 a potenciales de -0.7 V a -0.2 V respecto al cátodo x 10 ciclos.	88
FIGURA 39	Activación electroquímica por pulsos escalonados del ensamble membrana-electrodo con Nafion® 115/ Politiofeno, utilizando potenciales de -0.8 V a -0.2 V respecto al cátodo x 10 ciclos.	89
FIGURA 40	Curva de polarización de la celda de metanol directo, utilizando un ensamble con Nafion® 115 con 20 % Pt-10 % Ru sobre Carbón Vulcan ^{TR} XC-72R en el ánodo y en el cátodo Pt al 20% sobre carbón Vulcan ^{TR} XC-72R.	90
FIGURA 41	Curva de polarización de la celda de metanol directo, utilizando un ensamble con Nafion® 115 modificado con politiofeno 20 % Pt-10 % Ru sobre Carbón Vulcan ^{TR} XC-72R en el ánodo y en el cátodo Pt al 20% sobre carbón Vulcan ^{TR} XC-72R.	91

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1:	Características principales de los diferentes tipos de celdas de combustible.	18
TABLA 2:	Datos termodinámicos del metanol e hidrógeno bajo condiciones estándar a 25 °C.	30
TABLA 3.	Variables controladas, respuesta de las mediciones y contenido de la información en algunas de las técnicas electroanalíticas	52
TABLA 4	Cantidad de poliofeno electrosintetizado, a diferentes tiempos de inmersión en el monómero y números de ciclos.	63

JUSTIFICACIÓN

Los polímeros conductores poseen buenas propiedades de oxidoreducción con lo cual presentan actividad catalítica⁹. En estudios recientes en los que se utiliza polipirrol polimerizado dentro de la membrana de Nafion[®], se ha encontrado cierta actividad catalítica y una disminución de la permeabilidad del metanol⁹⁻¹⁵, sin haber afectado su conducción. Estos factores incitan el interés de estudiar a otros polímeros conductores como es el politiofeno que a diferencia del polipirrol presenta mayor estabilidad al medio y mayor resistencia térmica.

OBJETIVO GENERAL

Polimerización electroquímica de polímeros conductores en una membrana comercial Nafion[®] (ácido perflurosulfónico) y su caracterización.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar el método de electrosíntesis del politiofeno sobre la membrana de Nafion[®] 115.

Comprobación de la presencia de politiofeno en la membrana de Nafion[®] 115

Caracterización morfológica de la membrana modificada

Determinar y comparar la permeabilidad de metanol en la membrana modificada con politiofeno y la membrana no-modificada.

Determinar el efecto que presenta el politiofeno en un ensamble de membrana-electrodo en una celda de combustible de metanol directo.

INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática que existe actualmente por la utilización del petróleo y sus derivados como combustibles, se han desarrollado nuevas alternativas energéticas, entre las que se encuentran: solar, geotérmica, eólica, biomasa, corrientes marinas e hidrógeno. De todas las mencionadas anteriormente, la que cuenta con mayor potencial para sustituir al petróleo, es el hidrógeno, debido a que cumple con todas las características para ello, ya que puede utilizarse en varias aplicaciones, desde artículos portátiles hasta plantas eléctricas. La tecnología del hidrógeno está considerada como una fuente de energía complementaria que representan la transición entre las fuentes de energías tradicionales y las que se producirán a partir de energías renovables. La energía química almacenada en el hidrógeno y transformada a energía eléctrica, por lo que es considerada como una tecnología limpia¹.

El hidrógeno puede generarse por el proceso de electrólisis del agua mediante electrolizadores y por medio de las celdas de combustible, se transforma a energía eléctrica. Existen diferentes tipos de celdas de combustible: alcalinas, de óxido sólido, ácido fosfórico, carbonato fundido, y de membrana de intercambio protónico, dentro de ésta última, la de metanol directo (DMFC), utiliza metanol como combustible y oxígeno del aire como agente oxidante.

Las celdas de metanol directo son una tecnología de transición que abre el camino a la tecnología del hidrógeno para su utilización en la vida cotidiana. Uno de los principales problemas del uso del hidrógeno como alternativa energética, es la dificultad en el almacenamiento. En el caso del metanol, presenta una ventaja debido a que actualmente el metanol ya se produce en grandes cantidades para el sector industrial. Además, se puede utilizar la infraestructura existente de almacenamiento.

El principio de las celdas de combustible de metanol directo (DMFC), consiste en la oxidación electroquímica del metanol en el ánodo de la celda, ésta reacción produce seis electrones, los cuales se transportan a través de un circuito externo hasta el cátodo, donde se realiza la reducción del oxígeno. El equilibrio en la celda se mantiene por el intercambio protónico a través del electrolito polimérico¹. Para llevar a cabo la reacción es necesaria la presencia de un electrocatalizador, que puede ser: Pt, sin embargo para favorecer la reacción en el ánodo se utiliza Pt/Ru¹⁻³, Pt/Ru sobre carbón activado⁴, Pt/Ru con nanocompuestos⁵ Pt/Ru¹, ó aleaciones de Pt/Pd.⁶, Pt/Os, Pt/Rh y Pt/Ag.⁷

De los diferentes polímeros electrolíticos para las DMFC, generalmente se utiliza al Nafion[®] ya que este ha presentado propiedades satisfactorias para su utilización y comercialización en la celda PEM, sin embargo éstas membranas presentan permeabilidad del metanol del ánodo al cátodo, lo cual no sólo afecta a la pérdida del combustible, si no que provoca reacciones secundarias que influyen en la disminución en el rendimiento de la celda. Existen dos formas de disminuir la permeabilidad del metanol: a) desarrollando nuevos polímeros electrolíticos y b) modificando la estructura de la membrana.^{4,8}

Actualmente existe una problemática latente debido a la dependencia energética a un producto no renovable: el petróleo, el cual la mayoría de los países aún lo utiliza como fuente principal para cubrir sus necesidades energéticas. Ésta gran dependencia crea una limitante, ya que la demanda de éste producto natural se ha incrementado en los últimos años y las reservas de dicho producto que se tenían contempladas van descendiendo de forma acelerada.

Otro factor importante que ha generado el impulso de las fuentes no convencionales de energía se debe a la importancia que cobra la contaminación y el impacto ambiental que se generan, no solo a causa del petróleo y sus derivados, sino también por otros productos del sector industrial.

Los costos por concepto de extracción y refinación, son otras de las razones que impulsan al uso de fuentes alternas, las cuales se han ido integrando poco a poco los sistemas energéticos de algunos países de primer mundo, o en aquellos países donde no se cuente con el petróleo de forma natural.

Las energías alternas incluyen principalmente fuentes renovables como son: el sol (fototérmica, fotovoltaica, fotoelectroquímica), viento (eólica), agua (corrientes marinas, caldas), biomasa (residuos orgánicos), geotermia (yacimientos naturales de gas o de géiseres) y el hidrógeno. Muchas de éstas tecnologías se encuentran aún en fase de desarrollo y otras ya se han incorporado a los sistemas convencionales bajo el concepto de cogeneración.

De todas ellas la que promete ser la tecnología capaz de suplantar completamente al petróleo es la del hidrógeno. No en vano muchos países se encuentran apoyando la investigación en el desarrollo de la tecnología apropiada (generación, almacenamiento, distribución, aplicaciones demostrativas, celdas de combustibles, aplicaciones como fuente de potencia) para incorporar al hidrógeno como una fuente energética.

CAPITULO UNO

CELDAS DE COMBUSTIBLE

En este capítulo se describe el funcionamiento de una celda de combustible, así como aplicaciones y los diferentes tipos de celdas, centrándonos específicamente en las celdas de combustible con electrolito de intercambio protónico y finalmente se describe las propiedades ya aplicaciones del Nafion®.

1.1 HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible fueron desarrolladas en 1839 por el británico Sir William Grove jurista y físico aficionado. Él realizaba experimentos acerca de la electrolisis del agua, cuando intentó invertir la reacción - combinar hidrógeno y oxígeno para la producción de electricidad y agua (Figura 1). El término "celda de combustible" fue otorgado más adelante en 1889 por Ludwig Mond y Charles Langer.¹⁻³

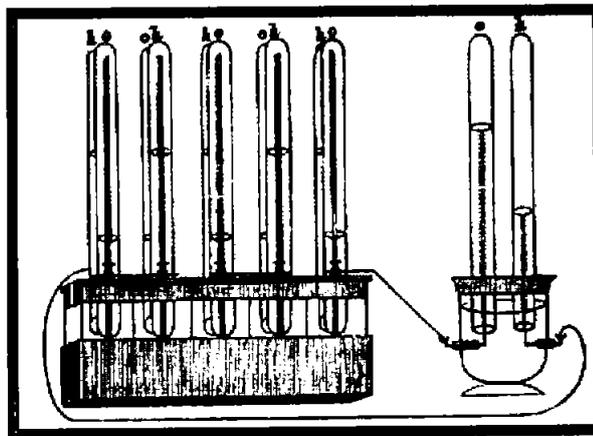


Figura 1: Esquema del experimento de William Grove y su "batería de gas" o celda de combustible de 1843.

Imagen de Proceedings of the Royal Society.

A pesar de que ya se conocía el sistema de las celdas de combustible, no fue sino hasta principios de los años 60's que se utilizaron por primera vez las celdas de combustible en las misiones espaciales de la NASA: Apolo y Géminis,

para suministrar energía eléctrica y agua potable (Figura 2).¹⁻³ Posteriormente la industria las reconoció como una opción técnica, sin embargo en ese momento enfrentaban mucho más barreras tecnológicas que las actuales además de los altos costos de producción.



Figura 2: Técnicos Pratt y Whitney ensamblando una celda de combustible alcalina para el módulo del Apolo, 1964.

Imagen de la colección de imágenes del servicio histórico de la ciencia.

En años más recientes, alrededor de 60 empresas en todo el mundo, de las cuales siete de estas se encuentran dentro de las 10 más grandes del mundo en cuanto a ganancias se refiere, trabajan en su investigación, desarrollo y determinación de sus potenciales de aplicación, con el objeto de hacerlas más confiables, durables y reducir sus costos. Se considera que esta tecnología revolucionará el mundo como en su momento lo hizo el motor de combustión interna, teniendo impactos positivos tanto económicos como en el medio ambiente.

1.1.1 Funcionamiento

Las celdas del combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica. En una celda de combustible, se alimenta continuamente el combustible al ánodo, generalmente

en estado gaseoso, al ánodo y al cátodo; el oxidante (aire).^{1,20,21} Las reacciones electroquímicas ocurren en los electrodos porosos (cátodo y ánodo), entregando la corriente eléctrica a través de los colectores metálicos. Entre el ánodo y el cátodo se encuentra el electrolito, el cual funcionará como transporte de carga iónica.

De manera general, las celdas de combustible están compuestas por las siguientes partes:

- Colectores de corriente o platos bipolares.
- Difusores de gases.
- Electrodo (ánodo, cátodo).
- Electrolito.
- Combustible.
- Agente oxidante.

Una celda de combustible tiene muchas características similares a una batería, sin embargo; las baterías tienen una cantidad máxima de energía disponible que se relaciona directamente con la carga almacenada en los reactivos, mientras que una celda de combustible es un dispositivo de conversión electroquímica-química donde los materiales que se almacenan fuera del dispositivo reaccionan y la energía generada es disponible mientras se provea al combustible y al oxidante.^{1-20,21}

La más importante desventaja de las celdas de combustible son los altos costos que presentan actualmente, los cuales pueden disminuir principalmente con la utilización de nuevos materiales o una modificación en los procesos de fabricación y diseño de los diferentes componentes de las celdas de combustible.

Dentro de las ventajas que presentan estos sistemas se encuentran²²:

- **Eficiencia:** Las celdas de combustible son más eficientes que otras tecnologías de combustión basadas en turbinas o pistones, las cuales se utilizan actualmente.
- **Poco mantenimiento:** Una vez instaladas, las celdas de combustible son simples y sencillas ya que contiene unas cuantas partes no móviles con largos periodos de durabilidad (aprox. 10 años), por lo que éste sistema le brinda rentabilidad.
- **Tecnología limpia (baja emisión de contaminantes):** Uno de los productos de la reacción principal de la celda de combustible, utilizando hidrógeno como combustible es agua, por lo que se puede considerar como una tecnología con cero emisiones. Esta es una de las principales ventajas para ser utilizadas las celdas de combustible en los vehículos debido a las normas actualmente establecidas para el control de emisiones de los vehículos.
- **Silenciosa:** Al no tener partes móviles, las celdas de combustible resultan ser muy silenciosas.
- **Seguridad:** En muchos casos, el hidrógeno como combustible es mucho mas seguro que algunos de los combustibles utilizados actualmente, como el gas natural y la gasolina. En el caso que existiera una fuga, el hidrógeno puede disiparse rápidamente en la atmósfera sin causar daños.
- **Flexibilidad:** Son sistemas que pueden aplicarse en una rango de watts (W) a megawatts (MW).

1.1.2 Aplicaciones

Debido a las características anteriormente mencionadas, las celdas de combustible, pueden tener diversas aplicaciones como en sistemas combinados de potencia, (a baja o gran escala), especialmente en vehículos y equipo

electrónico como computadoras portátiles, teléfonos celulares, equipo de comunicación militar, etc (Figura 3).

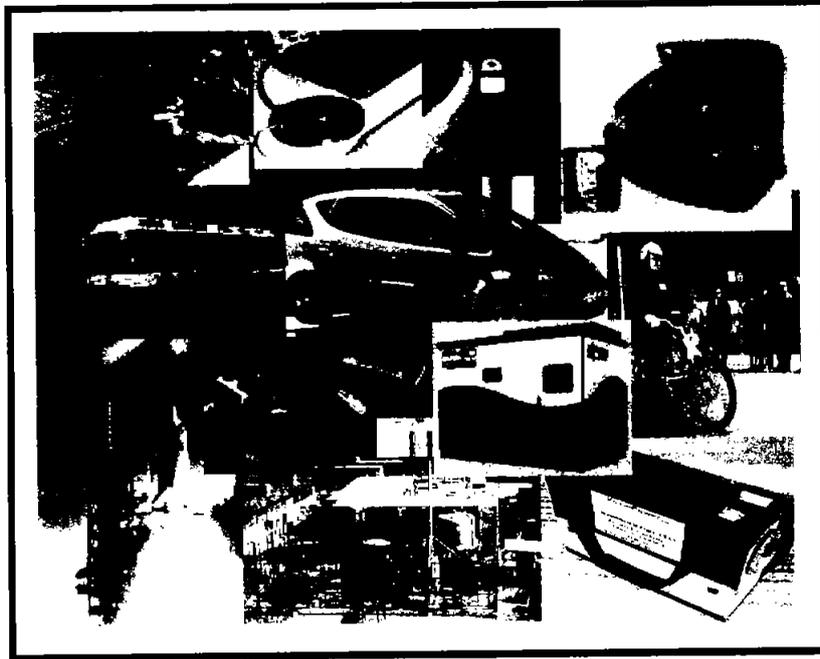


Figura 3: Algunas aplicaciones de las celdas de combustible

1.1.3 Tipos de celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales reciben su nombre de acuerdo al tipo de electrolito con el que funcionan, es decir, están las celdas de combustible de: carbonato fundido (MCFC), las de óxido sólido (SOFC), las de ácido fosfórico (PAFC), las alcalinas, (AFC) y las de membrana con intercambio protónico (PEMFC). En la Tabla 1 se describen las principales características que poseen cada una de ellas.^{1,21-29}

Tabla1: Características principales de los diferentes tipos de celdas de combustible.

	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nombre	Celda de combustible alcalina	Celda de combustible con membrana de intercambio de protónico	Celda de combustible de metanol directo.	Celda de combustible de ácido fosfórico	Celda de combustible de carbonato fundido	Celda de combustible de óxido sólido
Electrolito	Solución de KOH	Membrana polimérica conductora de protones	Membrana polimérica conductora de protones	Ácido fosfórico	CO ₃ retenido en una matriz cerámica (LiAlO ₂)	ZrO ₂ en Y ₂ O ₃
Donador de electrones	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ⁻²	O ⁻²
Temperatura de operación	65-220 °C	60-100 °C	60-100 °C	180-220 °C	600-660 °C	700-1000 °C
Combustible	H ₂	H ₂ (reformado)	Metanol	H ₂ (reformado)	H ₂ (reformado)	H ₂ (reformado)
Oxidante	O ₂ (puro)	Aire	Aire	Aire	Aire	Aire
Aplicaciones	Espacial	Automóviles. Portátiles. Cogeneración. Marítimo.	Portátiles	Cogeneración	Centrales eléctricas. Marítimas. Cogeneración.	Automóviles. Centrales eléctricas. Cogeneración. Marítimas.
Nivel de desarrollo	En uso	Prototipos	Prototipos	Más de 4 Tecnologías	Prototipos	Prototipos

Celdas de combustible Alcalinas (AFC). Este tipo de celdas de combustible utiliza hidrógeno de alta pureza como combustible, oxígeno como reactivo oxidante, y una solución de hidróxido de potasio en agua como electrolito. Operan a temperaturas de 65-220 °C. En estas celdas los iones hidroxilos (OH⁻), migran del cátodo al ánodo, en el ánodo el hidrógeno gaseoso reacciona con los iones OH⁻, para producir agua y electrones. Para que ésta reacción se lleve a cabo

necesita de un catalizador, que generalmente es platino. Este tipo de celdas tienen una eficiencia mayor al 70 %.

Celdas de combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC). Éste tipo de celdas utiliza sales de carbonato como electrolito cerca de los 650 °C. Las sales se funden y forman iones (CO_3^{2-}) del ánodo al cátodo. En el ánodo el hidrógeno reacciona con los iones y produce agua, dióxido de carbono y electrones. El catalizador que se utiliza es níquel el cual es mucho mas barato que el platino, lo cual ha ayudado a la facilidad de utilización de éste tipo de celda en la actualidad. Posee una eficiencia del 60 % y puede aumentar hasta el 80 % si es utilizada por medio de cogeneración para aprovechar el calor generado.

Celdas de combustible de Ácido Fosfórico (PAFC). Las celdas de ácido fosfórico operan al rededor de 180 a 220 °C y como su nombre lo dice, utilizan como electrolito ácido fosfórico. Los iones cargados positivamente migran del ánodo al cátodo. Como catalizador utilizan de igual modo al platino. Uno de los productos obtenidos es monóxido de carbono, el cual si se encuentra muy cercano a los electrodos puede envenenar a la celda, es decir, puede interferir en el proceso de reacción, ya que solo puede tolerar hasta un 1.5 % de concentración de CO a 200 °C, sin embargo como es muy inestable puede convertirse a CO_2 . La eficiencia de éstas celdas se encuentran entre el 40 y 50 %, pero puede aumentar hasta el 80% si el calor desechado puede reutilizarse en un sistema de cogeneración.

Celdas de combustible de Óxido Sólido (SOFC). El electrolito en esta celda se encuentra en estado sólido, con óxidos metálicos no porosos, generalmente se utiliza ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 y trabaja a temperaturas cercana a los 1000 °C. El ánodo es CoZrO_2 o Ni-ZrO_2 y el cátodo es Sr-dopado LaMnO_3 . Generalmente presentan una eficiencia del 60 %. Una de las ventajas de éste tipo de celdas es que puede operar con hidrógeno puro o reformado a partir de otros compuestos.

Celdas de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC). El electrolito de ésta celda es un polímero conductor iónico en forma de membrana

(ácido sulfónico fluorinado u otro polímero similar). Generalmente trabaja a 80 °C. Como catalizador, se utiliza platino en los dos electrodos (ánodo y cátodo). Para que la reacción se lleve a cabo se requiere de agua para que funcione la conductividad de la membrana y es un factor importante en la eficiencia de la celda, la cual se encuentra entre el 40 y 50 %. Este tipo de celda utiliza como combustible al hidrógeno puro, sin embargo puede utilizar también metanol o una mezcla de metanol/agua con lo cual adquiere el nombre de Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC).

En la Figura 4 se mencionan las diferentes ventajas así como las aplicaciones de las diferentes celdas de combustible acorde a la potencia que puede generar.

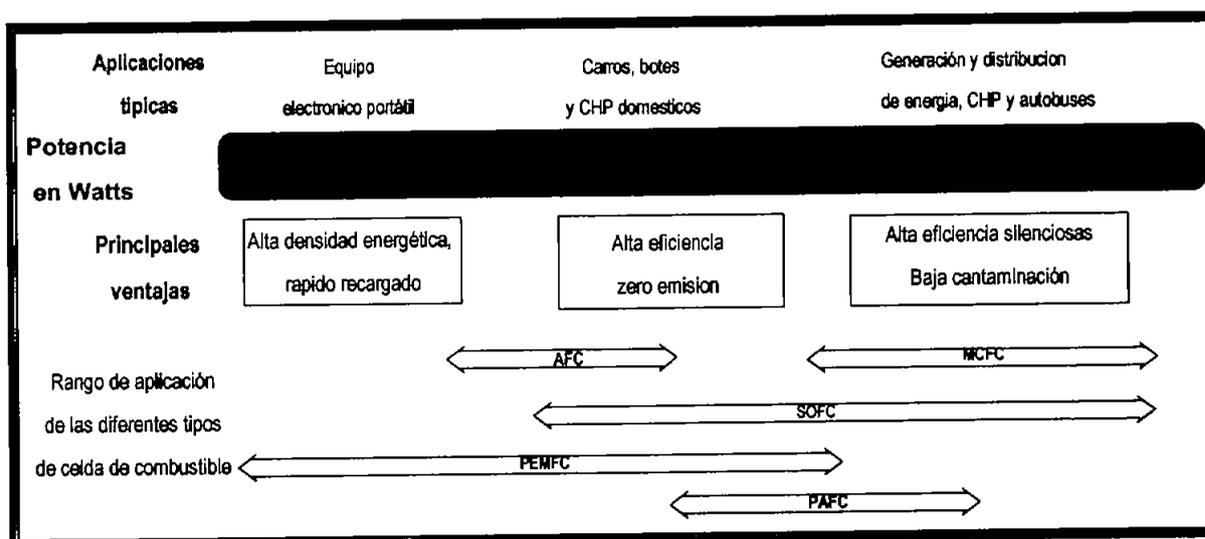


Figura 4: Aplicaciones, potencia y ventajas de los diferentes tipos de celdas de combustible.

1.2 DESEMPEÑO DE LA CELDA

1.2.1 El desempeño ideal

El desempeño ideal de una celda de combustible depende de la reacción electroquímica según el tipo de combustible que se utilice. Las celdas de combustible de bajas temperaturas requieren de un metal noble como catalizador de la reacción, que generalmente es platino, sin embargo también se utilizan mezclas de otros metales nobles.⁶⁻⁷

El desempeño ideal de la celda está definido por medio de la ecuación de Nernst (ver ecuación 1), la cual representa el potencial de la celda. La reacción total de la celda corresponde a las reacciones individuales que ocurren en los electrodos (ánodo y cátodo). La ecuación de Nernst indica la relación entre el potencial estándar para la reacción de la celda y el potencial de equilibrio a otras temperaturas así como la presión parcial de reactivos y productos. Una vez que el potencial estándar se conoce, el potencial ideal puede ser determinado a otras temperaturas y presiones a través del uso de ésta ecuación. El potencial de la celda también puede expresarse como un cambio de energía libre de Gibbs (ver ecuación 1), para cada una de las reacciones¹.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Productos}]}{[\text{Reactivos}]} \quad (1)$$

Donde:

E es potencial del electrodo a las condiciones dadas,

E° es el potencial redox estándar,

R es la constante de los gases; 8.31 J/mol K,

T es la temperatura absoluta; K,

n es el número de electrones transferidos,

F es la constante de Faraday; 96,406 J/V.

1.2.2 Desempeño actual

Resulta complejo poder determinar el desempeño de la celda de combustible debido a que depende de diversos factores tales como el diseño (material, dimensiones, etc.) y algunas consideraciones físicas (fenómenos de transporte, electroquímica, etc.); sin embargo la mayor información puede ser brindada por la termodinámica¹.

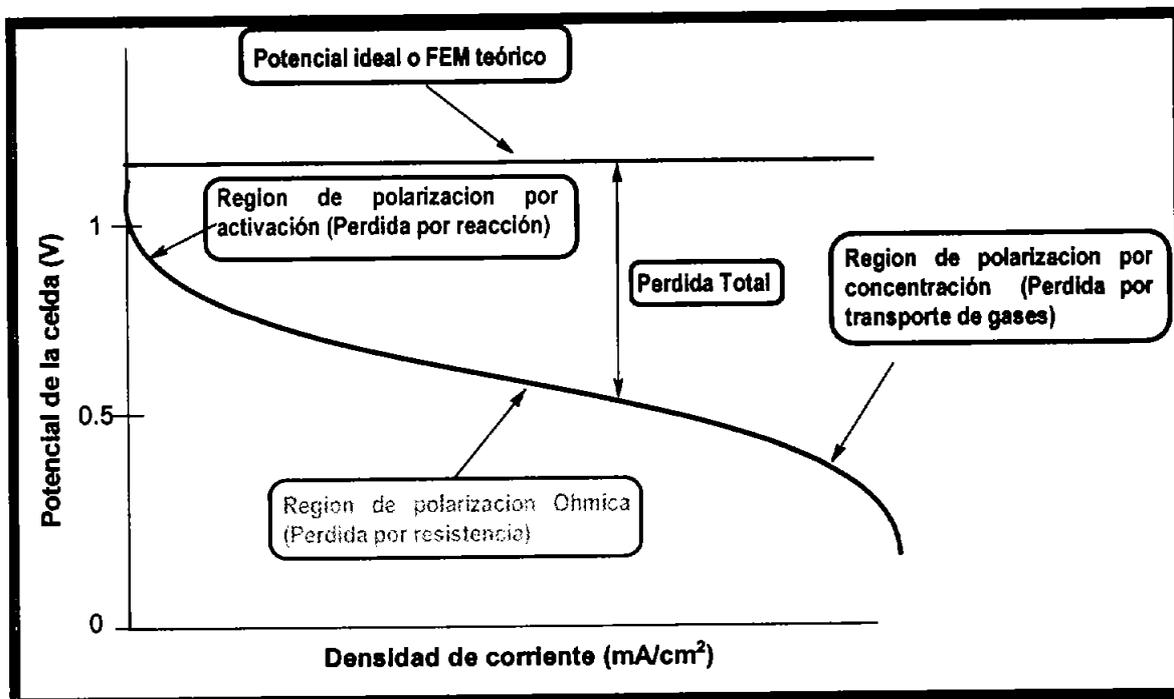


Figura 5: Curva característica del desempeño ideal y real de una celda de combustible.

El modelo termodinámico da como resultado una curva (ver figura 5) en donde se presentan pérdidas irreversibles, que generalmente se originan por tres fenómenos: Polarización de activación (η_{act}), Polarización ohmica (η_{ohm}), y Polarización de concentración (η_{conc}). El potencial real (V) de la celda está dado por el potencial ideal de la celda menos el potencial de las pérdidas (ecuación 2).¹

$$V = E - \text{pérdidas} \quad (2)$$

Polarización de activación: Es la principal contribución en la disminución del potencial que se presenta en la celda de combustible. La polarización por activación se presenta cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo está controlada por la cinética de las reacciones en la superficie del electrodo. Es decir esta directamente relacionada con la velocidad de la reacción electroquímica. En el caso de las reacciones electroquímicas con $\eta_{act} \geq 50-100$ mV, se describe generalmente mediante la ecuación de Tafel¹:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3)$$

Recordando que:

i es la corriente a las condiciones dadas,

i_0 es la corriente inicial.

Polarización Óhmica: La pérdida óhmica ocurre debido a la resistencia del electrolito que impide el libre flujo de iones, así como la resistencia para el flujo de electrones a través del electrodo. La pérdida óhmica del electrolito que se considera dominante, se reduce cuando se disminuye la separación de los electrodos. Debido a que el electrolito y la celda de combustible obedecen la ley de Ohm, la pérdida óhmica puede expresarse como^{1,30}:

$$R = \rho / A \quad (4)$$

Donde:

R es la resistencia,

ρ es la constante proporcional llamada resistividad,

l es la longitud del material,

A es el área transversal del material.

La conductancia es recíproca a la resistencia, y la conductividad es la recíproca de la resistividad y esta definida como k .³⁰

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (5)$$

La conductividad de la sustancia puede ser definida como la conductancia de la muestra con a una longitud de 1 m y un área transversal de 1m² (ésta unidad es Ω⁻¹m⁻¹)

Polarización de Concentración: Al consumirse el reactivo en la superficie del electrodo, disminuye la concentración local, y se forma un gradiente de concentración. Procesos que contribuyen a la polarización por concentración son por ejemplo: una lenta difusión iónica en la fase gaseosa a través de los poros del electrodo, así como la disolución de los reactivos y de los productos, que puede ser tanto dentro como fuera del electrolito. De igual manera, contribuye la difusión de los reactivos y de los productos a través del electrolito ya sea desde el sitio de reacción electroquímica ó en dirección inversa. En la práctica, tanto las densidades de corriente como el lento transporte de reactivos y los productos hacia o desde los sitios de reacción electroquímica, contribuyen mayormente a la polarización por concentración¹:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (6)$$

La polarización de activación y concentración pueden existir en ambos electrodos: positivo (cátodo) y negativo (ánodo), en la celda de combustible. Para calcular la eficiencia total de la celda, es necesario tomar en cuenta las pérdidas en los dos electrodos.: El total de la polarización para cada electrodo es la suma de η_{act} y η_{conc} :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{ánodo}} &= \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}} \\ \eta_{\text{cátodo}} &= \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}} \end{aligned} \quad (7)$$

Entonces tenemos que:

$$\begin{aligned} V_{\text{ánodo}} &= E_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{ánodo}}| \\ V_{\text{cátodo}} &= E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| \end{aligned} \quad (8)$$

El resultado neto del flujo de corriente en la celda de combustible se incrementa por el potencial del ánodo y decrece por el potencial del cátodo, reduciendo así el potencial de la celda.

Potencial de la celda: Incluye la contribución de los potenciales del ánodo y cátodo y además la polarización óhmica, es decir:

$$\begin{aligned} V_{\text{celda}} &= V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ánodo}} - iR \\ V_{\text{celda}} &= E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - (E_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{ánodo}}|) - iR \\ V_{\text{celda}} &= \Delta E_e - |\eta_{\text{cátodo}}| - |\eta_{\text{ánodo}}| - iR \end{aligned} \quad (9)$$

Donde:

$$\Delta E_e = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (10)$$

La ecuación muestra que el flujo de corriente de la celda, presenta un decremento en el potencial de la celda debido a las pérdidas por las polarizaciones del electrodo y óhmicas.

1.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO (PEMFC)

Las celdas tipo PEM tienen como medio electrolítico una membrana polimérica de intercambio iónico (polímero ácido sulfónico fluorinado u otro polímero conductor iónico).^{1,20} Para que la membrana realice la función de conductor de protones es necesario la presencia del agua en el sistema, por lo

cual las temperaturas de operación de las celdas PEMFC, dependen directamente del agua (hasta 120 °C). Para que se realicen las reacciones es necesaria la presencia de agentes catalíticos, generalmente Pt, el cual se requiere tanto en el cátodo para el proceso de reducción del oxígeno, así como en el ánodo para la oxidación del hidrógeno. Como combustible se puede utilizar hidrógeno puro o reformado, así como diferentes tipos de alcoholes (metanol, etanol, etc.)^{1,20}

En la figura 6 se presentan de forma general las partes de una celda PEMFC:^{1,20,31}

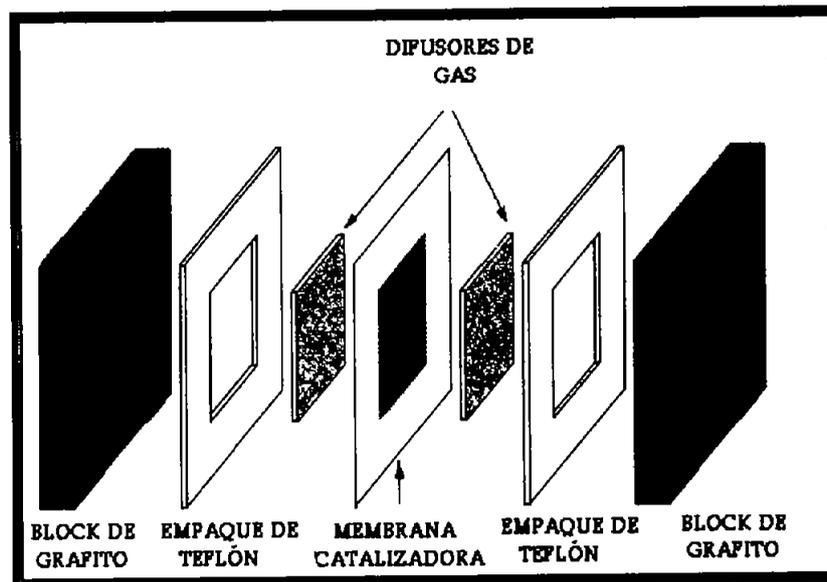


Figura 6: Partes de la celda de combustible tipo PEMFC

- **Platos bipolares o colectores de corriente:** Su función es cerrar el circuito de la celda, por lo que debe ser un buen conductor de corriente eléctrica. Convencionalmente son elaborados de grafito sin embargo es un material difícil de procesar ya que es frágil y quebradizo lo que resultan en altos costos, alto volumen y alto peso.

Recientes investigaciones proponen nuevos materiales como son los materiales compuestos a base de mezclas de polímeros con carbón, además de la posibilidad de utilizar algunos metales como el acero inoxidable o aluminio para disminuir los costos actuales ya que puede aprovecharse la infraestructura de fabricación ya existente, así como propiedades químicas y físicas de éstos materiales ya conocidos. Otras de las funciones importantes que tiene se encuentra que pueden servir también para contribuir el flujo de gas, darle rigidez a la celda, así como el caso de los "stacks" que sirve para la dirección y separación de los gases

- **Difusores de gas:** La función principal es la distribución uniforme de los gases hacia el ensamble membrana-electrodo (MEA por sus siglas en inglés) para garantizar la mayor área de contacto posible de los gases en la interfase del electrodo y la membrana polimérica y distribuir el gas de manera uniforme. Los materiales que generalmente se utilizan son tela y papel de carbón.
- **Ensamble Membrana-electrodo (MEA):** Esta parte de la celda forma el "corazón" porque en éste sitio es donde se realizan las reacciones oxidoreductoras. Consta de una membrana polimérica de intercambio protónico con una mezcla de conductor electrónico (carbón), conductor iónico (Nafion®) y carga catalítica (Pt, Ru o ambos) en ambos lados. Existen membranas de diferentes materiales, sin embargo la más empleada comercialmente es el Nafion®.
- **Combustible:** Los combustibles empleados para este tipo de celda son el hidrógeno, metanol directo u otros alcoholes. Dependiendo del tipo de combustible también reciben otra nomenclatura, para el caso del hidrógeno se denominan celdas de combustible de hidrógeno, mientras que para las celdas de combustible que se alimentan de metanol, se denominan celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus sigas en inglés).

1.4 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)

Las celdas de metanol directo forman una tecnología potencialmente aplicable tanto en el sector vehicular como de dispositivos electrónicos portátiles, ya que utilizando al metanol como precursor de protones (H^+), se simplificaría la introducción al mercado de las celdas de combustible porque se utilizaría la infraestructura ya existente. Es decir, se presenta como una tecnología intermediaria que le abriría paso a la economía del hidrógeno, mientras se resuelven ciertas dificultades que actualmente éste presenta.

Los pioneros en realizar una celda de combustible de metanol directo fueron Shell Research en Inglaterra y Esso-Alsthom en Francia durante los años de 1960 y 1970. Sin embargo su utilización como actualmente la conocemos a partir de una celda de combustible de polímero conductor se realizó hasta 1990. Actualmente existen varios centro de investigación que se dedican al desarrollo de la misma, como por ejemplo: el Laboratorio Nacional de los Álamos (LANL), en Estados Unidos de Norteamérica, la compañía Smart Fuel Cell GmbH en Alemania, así como Japón y otras ciudades de Europa.³¹

1.4.1 Funcionamiento^{1,2,21-31}

Las celdas de metanol directo tienen como combustible al metanol utilizando la misma tecnología que las celdas PEMFC. Generalmente, éste compuesto se introduce en forma gaseosa una solución metanol/agua a bajas concentraciones, sin embargo recientemente se han realizado nuevas investigaciones utilizando al metanol en forma líquida³³. En las DMFC, los protones generados en el ánodo por medio del catalizador, se mueven a través de la membrana electrolítica y reaccionan con el oxígeno del aire para generar electricidad. Como catalizador generalmente en el lado del ánodo utiliza una mezcla de Pt/Ru sobre carbón Vulcan, y en el cátodo Pt sobre carbón Vulcan. Por el alto costo del platino existen diversas investigaciones referentes a la

disminución en la cantidad de este elemento o en diferentes materiales que cubran dicha función.

Las reacciones que ocurren en el medio ácido de la celda de metanol directo se muestran en la Figura 7.

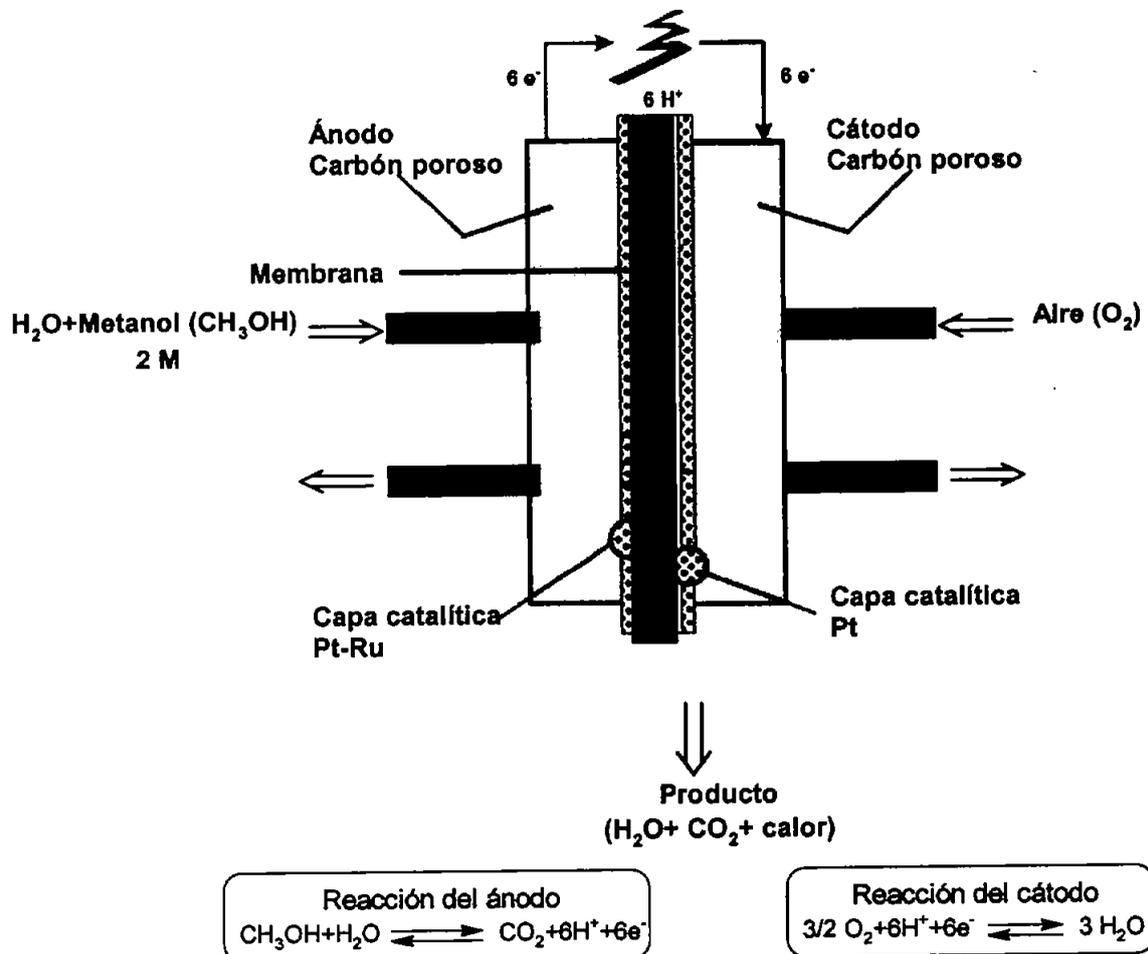


Figura 7: Esquema del funcionamiento de las celdas DMFC, así como sus reactivos y productos.

Las reacciones involucran el intercambio de 6 protones y 6 electrones por cada molécula, mayor que en una celda de combustible alimentada con hidrógeno. Sin embargo, cambia la cinética en forma desfavorable debido a los compuestos intermediarios que se forman durante la oxidación del metanol, tanto los intermediarios como el mecanismo de reacción aun se siguen estudiando.

Además el potencial ideal para la reacción total de la celda de metanol es de 1.214 V, muy cercana a la que presenta el hidrógeno de 1.23 V.³⁴

Tabla 2: Datos termodinámicos del metanol e hidrógeno bajo condiciones estándar a 25 °C.²²

Combustible	Reacción	n	$-\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$-\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	E°_{rev} (V)	%
Hidrógeno	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O(l)$	2	286	237.3	1.229	83
Metanol	$CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O(l)$	6	726.6	702.5	1.214	97.7

El desempeño de éste tipo de celda en "stacks", utilizando aire, se encuentra en un rango de 180 a 250 mA/cm². El mínimo de desempeño que se espera de la DMFC para que sea comercialmente factible es aproximadamente 200mW/cm² a 0.5 -0.6 V (o en corriente de 330 a 400 mA/cm²).¹ Sin embargo, en recientes investigaciones se alcanzaron picos de densidad de potencia a temperatura ambiente de ~20 mW/cm² en una sola celda de DMFC.³⁵

De manera similar a las PEFC, las celdas con metanol directo pueden ser evaluadas acorde a la respuesta dinámica que presentan, sin embargo puede presentar algunos cambios ya que las DMFC dependen de varios factores como:³⁶

- Respuesta electroquímica de las reacciones del ánodo y cátodo.
- Características de carga en las interfaces entre el electrodo, electrolito y la membrana polimérica sólida.
- La transferencia de masa del metanol del sitio catalítico a través de la capa difusora y región catalítica.
- La transferencia de masa del metanol por la membrana, con la influencia del desarrollo del cátodo y la mezcla del potencial.
- La transferencia de masa del oxígeno hacia al cátodo.
- La producción y transporte de agua en la capa electrocatalítica del cátodo.

- La producción de dióxido de carbono y su influencia para la capa catalítica del ánodo.
- El flujo de dos fases: la solución líquida de metanol y el dióxido de carbono gaseoso, a través de la capa difusora del ánodo.
- La hidrodinámica del flujo de las dos fases: la solución líquida de metanol y dióxido de carbono gaseoso.
- La variación en el calentamiento y la respuesta de temperatura en los componentes de la celda con efectos locales en las reacciones, vaporización o condensación de metanol (y agua) entre el líquido y la fase gaseosa, condiciones de humidificación local y parámetros de operación local.

1.4.2 Ventajas y desventajas

Las ventajas de la utilización de metanol como combustible, es que actualmente se producen grandes cantidades para el sector industrial, lo cual facilita su abastecimiento y disminuye su costo. Se podría eliminar el combustible vaporizado y con ello fuentes de calor y controles, eliminación de un sistema externo de humidificación, factor importante para la conducción iónica de la membrana polimérica, y facilidad de almacenamiento por lo que es ideal para sistemas compactos portátiles como computadoras, teléfonos celulares, etc., así como en medios de transporte.^{22,31-33} Por ser una tecnología en desarrollo, aún existen discrepancias acerca de cuales son sus aplicaciones mas factibles.

Las desventajas que presentan las DMFC son:^{22, 31-34.}

- En un medio ácido se obtiene CO_2 como producto de la reacción. Sin embargo las cantidades que se obtienen son menores que para sistemas tradicionales que utilizan la combustión interna existentes en la actualidad. Además, el medio ácido presenta problemas de corrosión y existe una disminución en la velocidad de reacción por la reducción del oxígeno en el aire del cátodo.

- Se presenta un problema conocido como “*crossover*” o permeabilidad del metanol por la membrana, en donde el metanol, al traspasar la membrana, interfiere con la movilidad de los protones por lo que la eficiencia de la celda disminuye. La cantidad inicial de metanol no logra reaccionar completamente y al llegar al lado contrario de la celda (cátodo) interfiere en la reacción del oxígeno, y disminuye la densidad de corriente de la celda. Éste efecto es la principal problemática de estos sistemas en la actualidad, por lo que existe una investigación exhaustiva por disminuir o eliminar el efecto “*crossover*”.
- El catalizador puede ser fácilmente “envenenado” por las impurezas y por los productos de la reacción anódica, lo cual disminuye considerablemente el desempeño de la celda de DMFC.

1.5 NAFION^{®38-40}.

El Nafion[®] es el nombre comercial del compuesto ácido perfluorosulfónico que está patentado por la empresa DuPont[®]. Fue desarrollado por Walter Grot para Dupont[®] a partir de modificaciones del Teflón[®]. El Nafion[®] es un polímero con propiedades conductora iónicas. Estas propiedades iónicas se presentan debido a la presencia de grupos ácidos sulfónicos en la estructura de la matriz polimérica como se observa en la Figura 8.

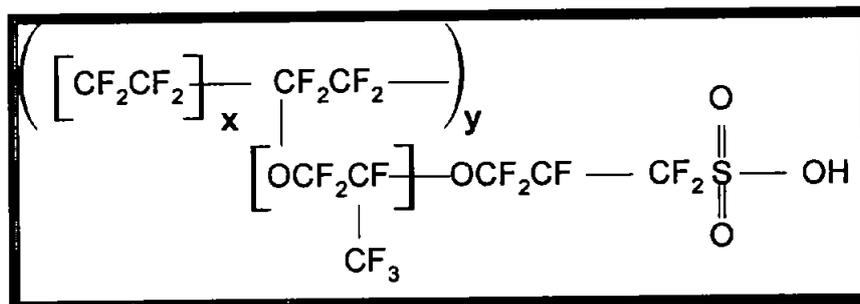


Figura 8: Estructura química del Nafion[®]

1.5.1 Propiedades

El Nafion[®] posee algunas propiedades similares a las del Teflon[®] como:

- Resistente al ataque químico. Según DuPont[®] solo los metales alcalinos (principalmente de sodio) pueden afectarlo a condiciones ambientales de temperatura y presión.
- El Nafion[®] puede funcionar eficientemente hasta temperaturas de 175 °C, dependiendo de las condiciones a las que se encuentre. Por ejemplo se ha demostrado que en sistemas acuosos presentan buena estabilidad hasta temperaturas de 220-240 °C.

Otras propiedades del Nafion[®] son:

- 1) Puede trabajar como membrana polimérica de intercambio iónico.
- 2) Es un catalizador ácido debido a sus grupos sulfónicos ácidos.
- 3) A diferencia del Teflón[®], que es una sustancia hidrofóbica; el Nafion[®] es uno de los polímeros más hidrofílicos que existen.
- 4) Alta selectividad, para gases u otros compuestos.
- 5) Su conductividad iónica ⁴⁸ es de 0.083 S/cm

El Nafion[®] comercialmente se encuentra en tres presentaciones: resina (en solución), gránulos y como membrana polimérica. La solución de Nafion[®] es una mezcla con alcohol alifático y agua.

1.5.2 Membranas

Las membranas están compuestas de un copolímero de ácido perfluorosulfónico y politetrafluoretileno (PFSA/PTFE), y comercialmente vienen en su forma salina, es decir con sus grupos sulfónicos neutralizados, para que

posea sus propiedades iónicas se activa mediante la conversión de sus grupos sulfónicos a ácidos. En éste estado se observa como un termoplástico translúcido. Una vez activado empieza a reaccionar con el medio, absorbe la humedad del aire y reacciona por medio de los grupos sulfatos (que son reactivos) con los compuestos orgánicos que pueden existir en el sistema.

Estos compuestos orgánicos pueden depositarse como residuo en el Nafion[®] produciendo un cambio en la tonalidad del Nafion[®] que va del translúcido a un amarillamiento leve, posteriormente un tono marrón hasta llegar al negro. Sin embargo la naturaleza del Nafion[®] se conserva a pesar del cambio de tonalidad y sus propiedades no se ven afectadas directamente.

En el caso en el que funcione como transporte de agua, para que éste se lleve a cabo, el agua debe alcanzar los sitios activos de la superficie del Nafion[®]. Si existe la presencia de compuestos orgánicos, entonces éstos pueden producir una obstrucción para que se realice dicho transporte presentándose un cambio de tonalidad en la membrana hasta el negro.

La característica principal del Nafion[®] es que tiene una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Existen diferentes modelos para explicar la estructura del Nafion[®], ya que cada uno difiere en la naturaleza real del Nafion[®]. Entre los modelos más representativos se encuentran los de: *Gierke*, en el cual propone los grupos sulfónicos ácidos son clusters en forma esférica. El agua hincha los grupos iónicos y son tratados como micelas inversas, esencialmente como depósitos de agua y propone que el transporte de agua y de iones ocurre a través de canales interconectados. Otro modelo desarrollado por *Yeager* propone que intermezclado de grupos iónicos en la interfase entre el ligando fluoroéter y la matriz del fluorocarbono. Este modelo implica que el agua y el transporte de iones son restringidos por la región que contiene la parte iónica. La estructura del Nafion[®] y el mecanismo detallado del mecanismo de transporte y la conductividad iónica aun se encuentra en investigación. Generalizando, los grupos sulfónicos están fijos en la cadena polimérica y la conductividad esta dada por los protones hidratados⁴¹, como se observa en la Figura 9.

El Nafion[®] puede encontrarse como Nafion[®] 117, 115 y 112; teniendo un peso equivalente de 1100 unidades repetitivas por peso molecular, y con un espesor de 178 μm , 127 μm y 51 μm respectivamente. El Nafion[®] 120 tiene un peso equivalente de 1200 y un espesor de 260 μm .⁴¹

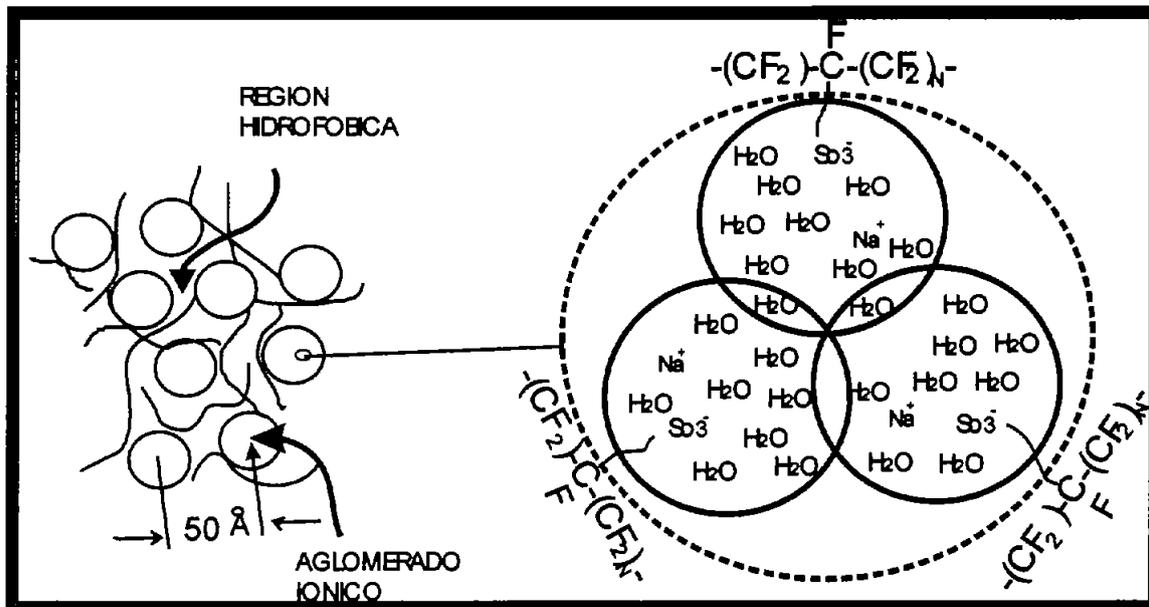


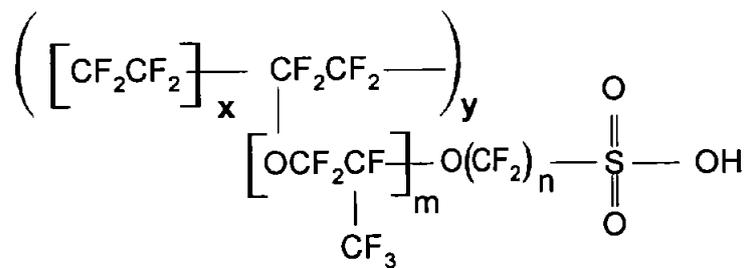
Figura 9: Esquema de la estructura fisicoquímica del Nafion[®]

1.5.3 Aplicaciones

Debido a que es un compuesto conocido recientemente presenta aplicaciones actuales como:^{37, 38}

- Membranas de intercambio iónico para celdas de combustible, electrólisis de agua salada, para la producción de lejía (hidróxido de sodio) y de cloro gaseoso.
- Selectividad de gases secos o húmedos ya sea en la industria o en hospitales.
- Catalizador súper-ácido para la síntesis de compuestos químicos especializados.

Existen otras membranas perfluorinadas en el mercado, las más comunes se muestran en la Figura 10. La compañía Dow Chemical Company desarrollo un polímero conductor protónico denominado XUS[®] 13204.10, de menor peso equivalente (800), que los que presenta el Nafion[®] (1,100); es decir gramos de polímero por mol de grupos sulfónicos. Además de menor resistencia eléctrica y mayores densidades de corriente. También Asahi Chemical Industry Company desarrollo una membrana denominada Aciplex-S[®] con peso equivalente de 1,000, sin embargo los costos son muy altos competir en el mercado.^{1,30,31,42.}



Nafion [®] 117	$m \geq 1; n = 2; x = 5-13.5; y = 1000$
Flemion [®]	$m = 0,1; n = 1-5$
Aciplex [®]	$m = 0,3; n = 2-5; x = 1.5-14$
Dow Membrana	$m = 0; n = 2; x = 3.6-10$

Figura 10: Estructuras químicas de membranas poliméricas electrolíticas perfluorinadas.⁴²

Las membranas poliméricas de intercambio iónico para celdas de combustible necesitan cumplir ciertas características para utilizarse en aplicaciones vehiculares principalmente, entre estas características tenemos:⁴²

1. Materiales de bajo costo.
2. Alta conductividad protónica arriba de 100 °C y debajo de 0 °C.
3. Buena aceptación de agua cercana a los 100 °C.
4. Durabilidad de 10 años aproximadamente.

Debido a estas necesidades que presentan las celdas de combustible, así como los altos costos que aun presentan las membranas anteriormente

mencionadas se encuentran otros tipos de membranas que se han desarrollado en la última década, sin embargo algunas presentan ventajas o desventajas respecto a las ya existentes, y la mayoría aun se encuentra en desarrollo. Estas membranas mencionadas se pueden clasificar en tres grupos, según sus grupos funcionales:⁴²

- Las membranas a base de polímeros aromáticos sulfonados entre los que se encuentran Poli(oxi-1,4-fenilenoxi-1,4-fenilencarbonil-1,4-fenileno) Poli(eter-etercetona) (**PEEK**); Poli(1,4-fenileno), Poli(oxi-1,4-fenileno), Poli(oxi-1,4-fenilen sulfuro). Poli(4-fenoxibenzoil-1,4-fenileno) (**PPBP**). Su principal característica es que son estables tanto térmicamente como químicamente.
- Las membranas a base de polímeros aromáticos alquilsulfonados como:
Poli(p-fenilentereftalamido-N-propanosulfonado),
Poli(p-fenilentereftaloamido-N-metilbencensulfonato),
Poli(2,2'-m-fenilen-5,5'-bibencilmidazolil-N-propanosulfonado).
Poli[2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol (**PBI**).
- Las membranas a base de polímeros con complejos ácido-base: Poli(óxidoetileno) (**PEO**); Poli(etilenimina) (**PEI**); Poliacroamida (**PAAM**) y Poli(vinilalcohol) (**PVA**); La cuales han presentado alta conductividad tanto en estado hidratado como deshidratado.

CAPITULO DOS

POLÍMEROS INTRINSECAMENTE ELECTROCONDUCTORES

En éste capítulo se presenta un conocimiento general de los polímeros electroconductores, así como en las condiciones de electrosíntesis del politiofeno, para que se determinaran los parámetros en los cuales se electrosintetizara el polímero sobre la membrana.

2.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros intrínsecamente conductores electrónicos, también llamados metales sintéticos o polímeros conductores intrínsecos, realizan su conductividad mediante el transporte de electrones. Son polímeros que tienen en su estructura enlaces conjugados (π - π^*), es decir, enlaces alternos dobles y sencillos.

Cuando están en estado *dopado* pueden alcanzar conductividades hasta las que presentan los metales. El concepto de dopado distingue a los polímeros conductores intrínsecos de otros polímeros. El *dopante* es un compuesto diferente que se puede introducir durante o posterior a la polimerización (generalmente son sales inorgánicas), y que se encuentra a lo largo de la estructura polimérica. Esta transferencia de carga ocurre simultáneamente con procesos de oxidación y reducción del polímero, con un cambio en la estructura electrónica de la cadena. Puede al mismo tiempo causar cambios de color (electrocromismo), de volumen (electromecánico) y otras propiedades.

Durante el proceso de dopado un polímero orgánico pasa de una conductividad semejante a la de un aislante o de un semiconductor (10^{-10} - 10^{-5} S/cm), hasta la conductividad que presenta los metales (10 - 10^4 S/cm).⁴³ En la Figura 11 se muestra la conductividad que presentan los polímeros conductores comparada con otros materiales.

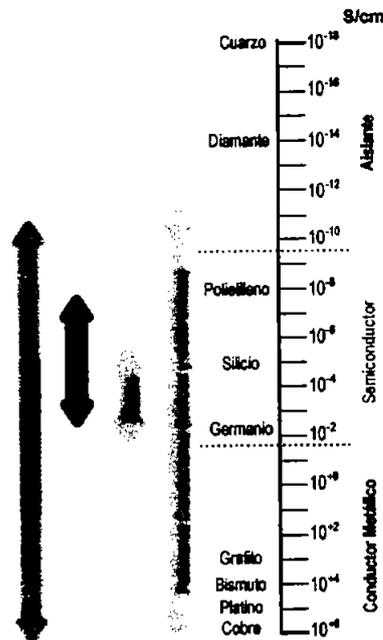


Figura 11: Rango de conductividad de los polímeros conductores iónicos y electrónicos, comparado con otro tipo de materiales.

2.1.1 Mecanismo de conducción

La conductividad es producto de dos importantes factores: el número de electrones o huecos y la movilidad de la carga, que está definido como la carga "libre" que se desplaza a través del material en las bandas de energía. Es decir una alta conductividad está relacionado con una facilidad de movimiento de la carga libre que puede presentarse en las bandas de conducción parcialmente llenas, tanto en la banda de valencia como en la banda conductora. Esta movilidad alta se presenta en los materiales cristalinos, orientados y libres de defectos.

Los dopantes disminuyen la brecha energética que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción promoviendo la movilidad de la carga libre ya que forman poltrones o bipolarones, los cuales al aumentar su densidad electrónica disminuyen la distancia de la brecha energética. En la Figura 12 se presentan los niveles de energía de los polímeros no-dopados, ligeramente

dopados y los altamente dopados, en donde los dopados incrementan su conductividad al acortar la brecha prohibida con la presencia de los poltrones y bipolarones. Los dopantes conocidos como *tipo p* remueven electrones de la banda de valencia, dejando a la molécula cargada positivamente. Los dopantes *tipo n* agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera, la carga de la molécula resultará de signo negativo.⁴⁴.

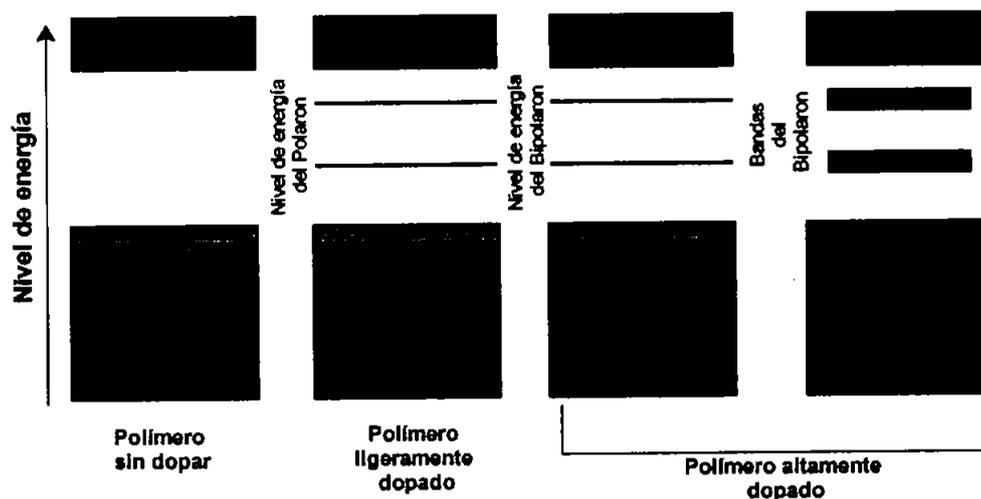


Figura 12: Comparación de los niveles energéticos de los polímeros electrónicos sin dopar, semidopados y altamente dopados..

En el caso de los polímeros electroconductores, también influye la composición química del monómero, La microestructura del polímero, que puede ser lineal, en red o bifurcada. Además a nivel macromolecular se encuentra el arreglo de las cadenas, para ello el método de obtención de los polímeros electroconductores es una factor importante ya que se puede favorecer la alineación de las cadenas de éstos para incrementar esta movilidad.

El interés en los polímeros electroconductores inicio cuando Hatano et al. (1961) encontró que el poliacetileno conducía corriente eléctrica. A mediados de los años 70's, se despertó un gran interés a los polímeros orgánicos conductores a partir del descubrimiento de Shirakawa et al (1973) e Ito et al. (1974), cuando encontraron que el poliacetileno (CH_x) puede ser preparado en forma de

películas con partículas metálicas como dopantes. Y finalmente en 1977 se descubrió que la conductividad de poliacetileno puede incrementarse en 13 órdenes de magnitud por dopado con varias especies donadoras o receptoras de semiconductores o conductores de *tipo p* o *tipo n*.⁴⁵

Existe actualmente una gran cantidad de compuestos poliméricos intrínsecamente conductores, entre los que se encuentran polianilina, polipirrol, politiofenos, etc., los cuales presentan diferentes propiedades químicas, físicas, ópticas y electrónicas, a las de los compuestos metálicos y a los polímeros con lo cual pueden satisfacer varias necesidades para diferentes aplicaciones. Dentro de las aplicaciones que pueden tener éstos polímeros se encuentran:

Baterías: Debido a las propiedades oxidoreductoras de los polímeros conductores, éstos se pueden considerar como procesos de carga/descarga que se realizan en las baterías convencionales. La densidad de energía ésta determinada según la capacidad de almacenamiento de carga. En el caso de los polímeros electroconductores esta determinada por el proceso de síntesis así como la cinética de proceso de reducción.^{45,46}

Dispositivos electrocrómicos: Los procesos de oxidoreducción de algunos de los polímeros electroconductores, producen cambios de coloración debido a la formación de niveles electrónicos entre la banda de valencia y la de conducción. Esta propiedad puede aplicarse en la realización de ventanas inteligentes (capaces de controlar la intensidad de la luz), dispositivos de visualización, pantallas planas, etc.^{45,46}

Músculos artificiales: Un músculo puede ser considerado como un dispositivo electroquímico mecánico ya que por medio de un impulso eléctrico enviado desde el cerebro podemos obtener una respuesta en forma de movimiento. Dicho trabajo puede ser realizado por un polímero conductor electrónico.^{45,46}

Nervios Musculares: Si utilizamos un polímero conductor iónico y uno electrónico se puede lograr una reacción como respuesta de un impulso eléctrico, esto principio es similar al que presentan los nervios comunes.^{45,46}

Supercondensadores o condensadores redox: Estos materiales son capaces de almacenar gran cantidad carga en la superficie por unidad de área.^{45,46}

Electrodos: Pueden utilizarse como material para reacciones electroquímicas específicas, como catalizadores, electrodos enzimáticos, como electrodos para controles electrocardiográficos.^{45,46}

Electrolitografía, electrofotografía: En aplicaciones microelectrónicas, los polímeros electroconductores que pueden ser solubles y posteriormente insolubles a potenciales anódicos permiten esta aplicación o como película electrocrómica para sistemas electrofotográficos.^{45,46}

2.2 POLITIOFENO

El politiofeno es un metal sintético compuesto de unidades repetitivas (monómero) de tiofeno (Figura 13). Debido sus propiedades ópticas y sus propiedades electroquímicas, así como buena estabilidad al medio ambiente; es uno de los polímeros conductores de su especie que más interés ha causado, ya que es candidato potencial a muchas aplicaciones. Estas aplicaciones pueden agruparse en tres grupos: según sus propiedades eléctricas en estado dopado (detector de gases y fotoelectrodos), las propiedades electrónicas en estado semiconductor neutro (celdas fotovoltaicas y celdas fotoelectroquímicas) y finalmente según su reversibilidad electroquímica entre los estados dopados y no dopados (baterías recargables y dispositivos electrocrómicos).⁴⁶

El politiofeno pertenece a los polímeros heterocíclicos y se relaciona directamente con el pirrol. Puede ser sintetizado por métodos químicos o electroquímicos.

2.2.1 Síntesis Química

El método químico involucra la polimerización de 2,5 di-iodotiofeno en una solución de éter/anisol utilizando níquel como reactivo de Grignard. Los polímeros generalmente presentan un peso molecular de 4000 aproximadamente con un número de anillos de 46 a 47 (~184-188 átomos de carbono a lo largo de la estructura).⁴⁵

Cuando el tiofeno es parcialmente oxidado con AsF_5 , puede incrementar su conductividad hasta 10 órdenes de magnitud. La conductividad puede disminuir si la temperatura disminuye, ya que tiene una dependencia de $t^{-1/4}$ (tiempo). El politiofeno dopado muestra una buena estabilidad tanto en O_2 así como también en humedad, y es estable hasta $\sim 250^\circ C$.⁴⁵

También se han podido sintetizar derivados de politiofeno como en el caso de Mermilliod-Thevenin y Bidan (1985) que sintetizaron poli(2,2'-bitiofeno) y poli(3-metiltiofeno). Estos materiales fueron dopados con $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O$. El poli(2,2'-bitiofeno) mostró una conductividad de 17 S/cm y el poli(3-metiltiofeno) tuvo 7×10^{-3} S/cm.^{45,47}

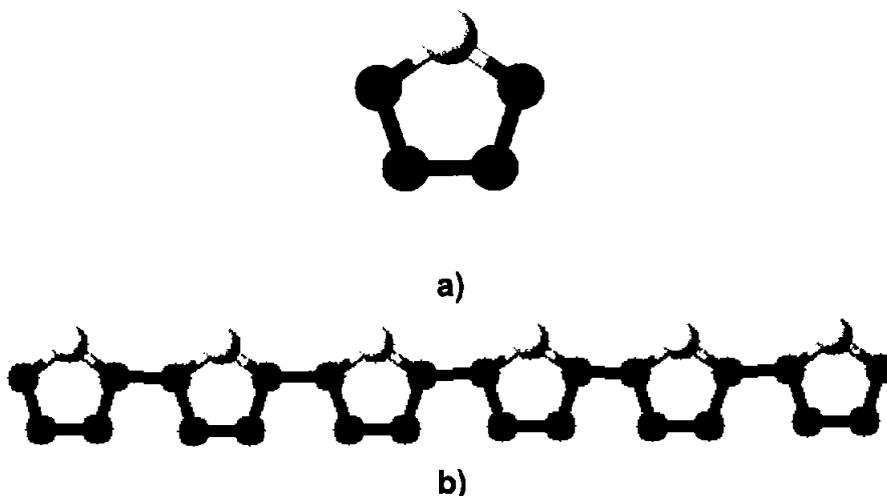


Figura 13: Estructura química de: a) monómero de tiofeno y b) cadena polimérica del politiofeno, en donde el color amarillo representa el azufre (S) y el color azul los enlaces CH.

2.2.2 *Síntesis electroquímica*⁴⁷

La electrosíntesis del tiofeno puede darse por medio de dos rutas: anódica y catódica. La ruta catódica involucra la electroreducción de un compuesto complejo. Esta técnica presenta ventajas para aplicarse como película protectora al material como electrodo que puede ser sujeto a la corrosión anódica, así como se ha visto que es el método mas adecuado para la preparación de oligómeros con estructura definida. Incluso, el politiofeno que ha presentado mejores condiciones electroconductoras fue obtenido mediante éste método de polimerización.⁴⁶

2.2.2.1 MECANISMO DE ELECTROPOLIMERIZACIÓN⁴⁷

La formación electroquímica de polímeros conductores es un proceso único, se presenta de forma similar a la de un electrodeposición sobre un metal debido a un mecanismo de nucleación posteriormente un mecanismo de crecimiento de la fase; sin embargo la diferencia principal entre el electrodeposición y la electrosíntesis radica en que la especie precursora cargada en el material depositado puede iniciar el proceso por la oxidación del monómero en la superficie del ánodo, y como consecuencia pueden existir diferentes posibilidades en las reacciones químicas como electroquímicas, lo que dificulta la suposición del mecanismo de electropolimerización.

La oxidación del monómero requiere de 2 electrones/molécula mientras que el exceso de carga corresponde a la oxidación reversible o al polímero dopado. Para explicar el mecanismo del tiofeno, generalmente se utiliza el mecanismo propuesto para la electropolimerización de los heteroátomos. El primer paso consiste en la oxidación del monómero para formar un radical catódico. El segundo paso es el acoplamiento de dos radicales produciendo un dímero catódico para posteriormente ser un dímero después de perder dos protones y posteriormente se realiza una rearomatización.⁴⁷ como se muestra en la Figura 14. Dicha reacción continua hasta que o se agota el monómero presente

en la reacción o se llega a las condiciones de electrosíntesis previamente determinadas.

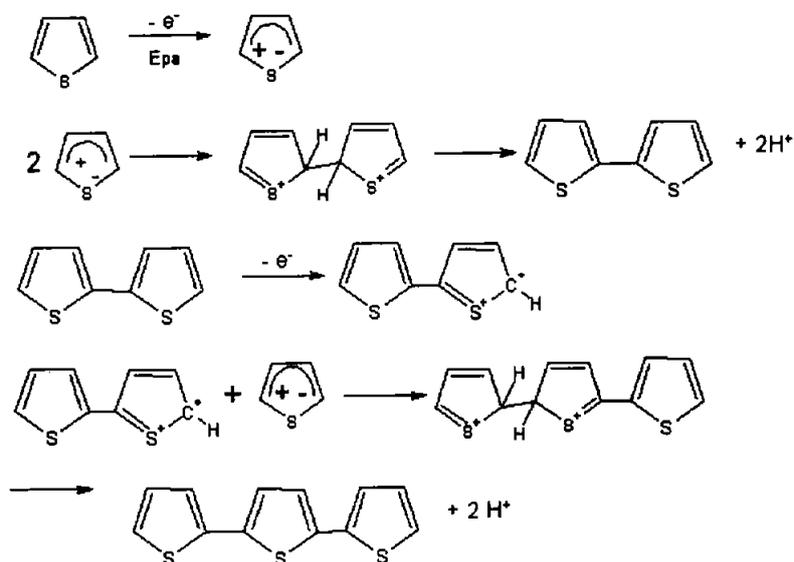


Figura 14: Mecanismo de electropolimerización del tiofeno.⁴⁶

2.2.2.2 CONDICIONES DE ELECTROSÍNTESIS^{47,48}

La electrosíntesis de heteroátomos de cinco miembros, involucra diversas variables como la temperatura, concentración y pureza de reactivos, solvente, naturaleza y estado superficial del electrodo, geometría y aplicación de condiciones eléctricas.

El solvente utilizado juega un papel importante en la estructura y propiedades del politiofeno, ya que el solvente puede presentar al mismo tiempo una alta constante dieléctrica y una resistencia a la oxidación del anillo del tiofeno. Los politiofenos con mayor conductividad se preparan con solventes apróticos anhídridos de alta constante dieléctrica y baja nucleofilia como: acetonitrilo (42@ 0 °C), benzonitrilo (25.5@ 25 °C), nitrobenzono (34.82 @ 20 °C) y propileno carbonato (65 @ 25 °C)^{49,50} y también en éstos solventes se favorece considerablemente la electrosíntesis del politiofeno⁴⁷. También se ha encontrado que no se puede sintetizar el polímero por la vía electroquímica si se encuentra en un electrolito acuoso a una concentración de 1 M. Específicamente el

acetonitrilo genera depósitos de politiofeno ya sea en polvo o como películas brillantes con una conductividad de 0.02-10 S/cm.⁴⁷

El politiofeno generalmente es electrosintetizado en presencia de pequeñas cantidades de ácidos fuertes como ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- y AsF_6^- , asociado con Li o cationes de tetraalquilamonio. El HSO_4^- y SO_4^- producen materiales conductores pobres.⁴⁷ La naturaleza del anión fuerte afecta la morfología y las propiedades electroquímicas de los politiofenos preparados en acetonitrilo.

La temperatura influye en la determinación del grado de conjugación del sistema y las propiedades ópticas y eléctricas del polímero, ya que los polímeros elaborados a 5° C son más conductivos que los obtenidos a temperatura ambiente o a 40° C. Entre los materiales utilizados para los electrodos de trabajo se encuentran: platino (Pt), Oro (Au), vidrio conductor (ITO), titanio (Ti), hierro (Fe).⁴⁷

La metodología para realizar la electrosíntesis determina considerablemente la estructura y las propiedades de los politiofenos. La síntesis puede realizarse de forma potencioestática (corriente constante) o galvanostática (potencial constante), y potencio/galvanodinámica ya sea lineal, ciclado o por pulsos. Las películas de politiofeno obtenidas mediante condiciones galvanostáticas son más homogéneas que las obtenidas de forma potencioestática con potenciales de 0.5 V CA más positivos que el potencial de oxidación del monómero, el cual se encuentra aproximadamente a 1.6 V vs SCE.⁴⁷

Se ha observado que bajo condiciones de corriente constante (2 mA/cm^2) y utilizando concentraciones altas de monómero (0.5-1 M), se producen materiales de baja conductividad, y poca cantidad ya que se forman grandes cantidades de oligómeros solubles. El politiofeno presenta una paradoja ya que la degradación puede competir con el electrodeposición, especialmente a potenciales altamente anódicos o cuando la concentración de monómero llega a ser tan baja que resulta imposible que se realice la polimerización a las condiciones aplicadas.⁴⁷

Debido a que el politiofeno, resulta susceptible a las condiciones de electrosíntesis, con lo anteriormente mencionado, se determino que éste se realizaría en un medio orgánico (acetonitrilo) y como agente oxidante perclorato de litio, para facilitar este proceso.

CAPITULO TRES

PARTE EXPERIMENTAL

En éste capítulo se presenta la metodología que se empleo para la realización de la modificación de la membrana de Nafion® 115 con politiofeno, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de las mismas.

3.1 MODIFICACIÓN DE LA MEMBRANA

La membrana Nafion® en forma comercial se encuentra “desactivada”, es decir, los grupos sulfatos se encuentran inertes, por lo que es necesario realizar un proceso de limpieza y activación de éstos grupos sulfatos para que realicen el proceso de conductividad iónica.

3.1.1 Limpieza y activación de la membrana de Nafion®¹⁰

Para realizar la limpieza y activación de la membrana Nafion® 115, primeramente la membrana se corta aproximadamente a 4 cm², posteriormente se coloca durante 45 minutos en una solución de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) al 3% en ebullición, después se enjuaga en agua desionizada en ebullición durante 15 minutos, seguidamente se coloca en una solución en ebullición de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 M durante 45 minutos y finalmente se enjuaga en agua desionizada en ebullición durante otros 15 minutos. Las membranas activadas se almacenan en agua desionizada hasta su uso.

3.1.2 Electropolimerización in situ de tiofeno en la membrana de Nafion®

La membrana previamente activada, se seca en la estufa en aire a 110 °C durante 3 minutos y se introduce en una solución que contiene: tiofeno (C₄H₄S) como monómero (Marca Sigma-Aldrich, grado reactivo), perclorato de litio (LiClO₄) como agente dopante (Marca Sigma-Aldrich, grado reactivo) y

acetonitrilo (CH_3CN) como solvente (Marca Sigma-Aldrich, grado reactivo). Posteriormente, la membrana se coloca en la celda electroquímica para electrolito sólido la cual se observa en la Figura 15; se cierra el circuito y mediante las técnicas electroquímicas se aplica el potencial o la corriente, según sea el caso, para la realización de las electropolimerizaciones. La electropolimerización del tiofeno se realiza en una cara del material buscando que se realice dentro de los poros del Nafion[®] para poder contrarrestar el efecto “crossover” que se presenta en la DMFC. Una vez concluida la electropolimerización se seca la membrana a 120 °C durante 5 minutos para eliminar el exceso de monómero; seguidamente se almacena en agua desionizada hasta su utilización¹⁰. Para la realización de las electropolimerizaciones, se utilizó un potenciostato marca Solartron modelo SI 1287.



Figura 15: Celda electroquímica de electrolito sólido, para la realización de la electropolimerización in situ de tiofeno en la membrana Nafion[®]

3.1.3 Elección del material como electrodo

Debido a que el potencial de oxidación del tiofeno se encuentra $\sim 1.4\text{-}2.3$ V/SCE ó a una corriente de 0.1-20 mA^{47,48}, es necesario encontrar un material para los electrodos, cuyo potencial de oxidación no interfiera con los potenciales de oxidación o las densidades de corriente para la electropolimerización del tiofeno, además de que pueda resistir las condiciones del medio en el que se realiza la prueba (pH, tipo de electrolito, temperatura, etc). Entre los materiales estudiados se encuentran: acero inoxidable de alta pureza marca goodfellow tipo SS 302, material compuesto de grafito/resina epóxica, malla de platino y papel

carbón tipo (Toray) marca ElectroChem con 20% de Teflon[®]. De todos los electrodos propuestos es único que fue preparado fue el compuesto (resina epóxica/grafito) cuya metodología de preparación se describe a continuación.

3.1.3.1 ELABORACIÓN DEL ELECTRODO DE MATERIAL COMPUESTO

Para la fabricación del electrodo de material compuesto, se utilizan 7.5 g de grafito, 1.25 g de agente curante y 1.25 g de resina epóxica (75 %/25 % respectivamente). Se realiza una mezcla del grafito con la resina y seguidamente se añade el agente curante de la resina, se prensa a 3000 Kg/cm² a una temperatura de 80 °C durante 1.5 min.

Mediante una voltamperometría cíclica se evalúan los electrodos del compuesto (grafito/resina epóxica), utilizando una solución electrolítica similar a las condiciones de electrosíntesis del politiofeno, es decir en una solución de LiClO₄ 0.1 M en acetonitrilo.

3.1.3.2 OTROS MATERIALES UTILIZADOS COMO ELECTRODOS.

De igual manera que en el caso del electrodo de grafito/resina epóxica, se evalúa el electrodo de acero inoxidable de alta pureza, la malla de platino y el papel de carbón (Toray) por medio de una voltamperometria cíclica en la misma solución de LiClO₄ 0.1 M en acetonitrilo.

3.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.

3.2.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica que permite caracterizar materiales poliméricos con diferentes niveles de complejidad. Es un método fácil y rápido de identificación cualitativa. Esta técnica está basada en las frecuencias de vibración de grupos funcionales distintivos. Se puede emplear en la caracterización de la composición de las cadenas y la distribución de las unidades individuales. También se obtiene información acerca de la

concentración de los grupos funcionales presentes así como la naturaleza de la estructura, así como la conformación de las unidades presentes en la cadena polimérica. Se pueden estudiar los cambios que ocurren por modificación química, degradación y oxidación de los polímeros.^{51,52} En este trabajo, se utiliza ésta técnica principalmente para comprobar la presencia de los grupos característicos de los polímeros conductores presentes en la membrana modificada.

Las pruebas se realizaron en un equipo de espectroscopía de infrarrojo marca Perkin-Elmer, utilizando la técnica de reflectancia totalmente atenuada (ATR) sobre la superficie de la membrana de Nafion[®], utilizando un rango de 4000 a 650 cm^{-1} .

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de las muestras sólidas, debido principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm), una ampliación hasta 100,000X y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional para así, analizar morfología y estructura.^{51,53}

Se incide un haz electrónico en un punto de la superficie de la muestra y los electrones que son reflejados de la muestra, se recogen en un detector para formar un punto de una imagen de la superficie. Barriendo el haz sobre la superficie, se obtiene la imagen completa. Las imágenes que se obtienen corresponden a los electrones secundarios o redispersados, que se emiten debido a la interacción entre la muestra y el haz que se incide, el cual se encuentra entre 5 y 30 KeV. Debido a que son electrones de baja energía (50 eV), estos electrones pueden desviarse fácilmente y nos brindan información de los sitios que no se encuentran accesibles al detector, para la mejor resolución de características topográficas superficiales finas. Éste fenómeno nos permite obtener imágenes en relieve, el contraste de la imagen está basado en

diferencias en el número atómico de los compuestos en la superficie, así como, por variaciones topográficas. La Información química cualitativa y cuantitativa del análisis se puede obtener utilizando un acoplamiento de un espectrómetro de energía de dispersión de rayos X (EDS o EDAX) al SEM^{51,53}

3.2.3 Técnicas Electroquímicas

Existen diferentes técnicas electroquímicas las cuales brindan información acerca de la composición, estado superficial, procesos, mecanismos de reacción y propiedades electroquímicas de los materiales. En el caso de los polímeros conductores también pueden aplicarse dichas técnicas, en la Tabla 3 se indica el tipo de pruebas que pueden aplicarse, la variable que se controla, la respuesta de esa medición así como la información que se puede adquirir de dicha prueba.⁵⁴

Tabla 3. Variables controladas, respuesta de las mediciones y contenido de la información en algunas de las técnicas electroanalíticas

Técnica	Variable controlada	Respuesta de la medición	Otros parámetros	Información obtenida
Potenciometría	—	Potencial (E)	composición de la solución; composición de la película	Potencial redox, capacidad de intercambio iónico
Galvanometría	—	Corriente	composición de la solución; composición de la película	Potencial redox, capacidad de intercambio iónico
Voltametría	Potencial (E)	Corriente (i)	composición de la solución; composición de la película	Potencial redox, cinética de transferencia de carga
Coulometría	Potencial (E)	Carga (Q)	composición de la solución; composición de la película	Estequiometría del electrón
Espectroscopia de Impedancia AC	Potencial CA (E) y frecuencia	Corriente (i) o impedancia (Z)	composición de la solución; composición de la película	Transferencia de carga y cinética del transporte iónico

3.2.3.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de las especies electroactivas. Generalmente es el primer experimento que se realiza para el estudio del compuesto, o en la superficie del electrodo⁵⁴, y brinda información principalmente en análisis cuantitativos^{55,56}. Su efectividad radica en que se tiene la capacidad de observar rápidamente el sistema de oxido-reducción (redox) del compuesto en un amplio rango de potencial.

Los experimentos individuales de voltamperometría cíclica (VC), nos brindan información acerca de los eventos que ocurren en la reacción del electrodo, sin embargo al realizar múltiples experimentos de voltamperometría puede dar otro tipo de información como: ^{55,56}

- La determinación del potencial de la reacción.
- Tipo de proceso, es decir si es reversible o no reversible.
- El número de electrones transferidos en la oxidación o reducción.
- Determinación de constantes físicas.
- Mecanismos de reacción.
- Coeficientes de difusión.
- Potenciales.
- Rango de constantes.

En un experimento de VC, el potencióstato aplica un potencial al electrodo de trabajo y gradualmente cambia el potencial hasta llegar a un máximo establecido. En sentido contrario, regresa al potencial inicial. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente, que resulta de la aplicación del potencial. Este tipo de pruebas puede ser de un solo ciclo o de múltiples ciclos.⁵⁶

Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron en una celda electrolítica para sólidos como la que se observa en la Figura 16, utilizando como electrodos de trabajo y auxiliar (o contraelectrodo) y electrodo de referencia papel carbón Toray y como medio electrolítico se utilizaron membranas Nafion® no-

modificadas y membranas modificadas con politiofeno, cuya cara modificada fue puesta en contacto directo con el electrodo de trabajo. Seguidamente se aplicó el potencial deseado.

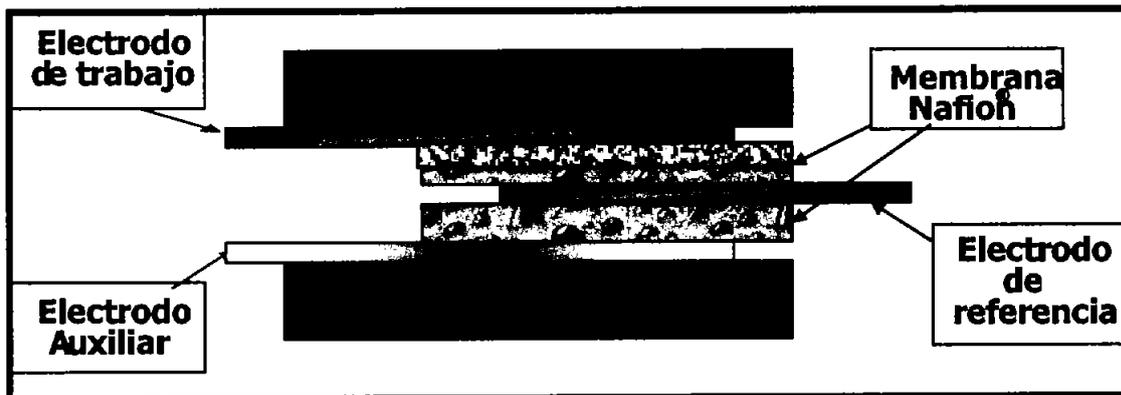


Figura 16: Esquema de la Celda electroquímica para electrolitos sólidos utilizada para la caracterización de la membrana ya modificada por medio de la técnica de Voltamperometría Cíclica

3.2.3.2 PERMEABILIDAD

Para evaluar si existe una diferencia en la permeabilidad del metanol en la membrana modificada con politiofeno, se realiza una prueba de permeabilidad por método electroquímico. Se utiliza una celda electroquímica de dos compartimentos como se muestra en la Figura 17, con la membrana como separación entre los compartimentos, con un área de aproximadamente 1 cm de diámetro. En uno de los compartimentos se encuentra un electrolito con metanol 2 M y 0.5 M H_2SO_4 (50% / 50% en volumen), un electrodo auxiliar de malla de platino (aproximadamente de 2 cm² de área). En el otro compartimiento se encuentra una solución de 0.5 M H_2SO_4 más el metanol que atraviesa la membrana, el electrodo de trabajo de platino (1 cm²), similar al electrodo auxiliar y un electrodo de referencia tipo Calomel (SCE)¹⁰.

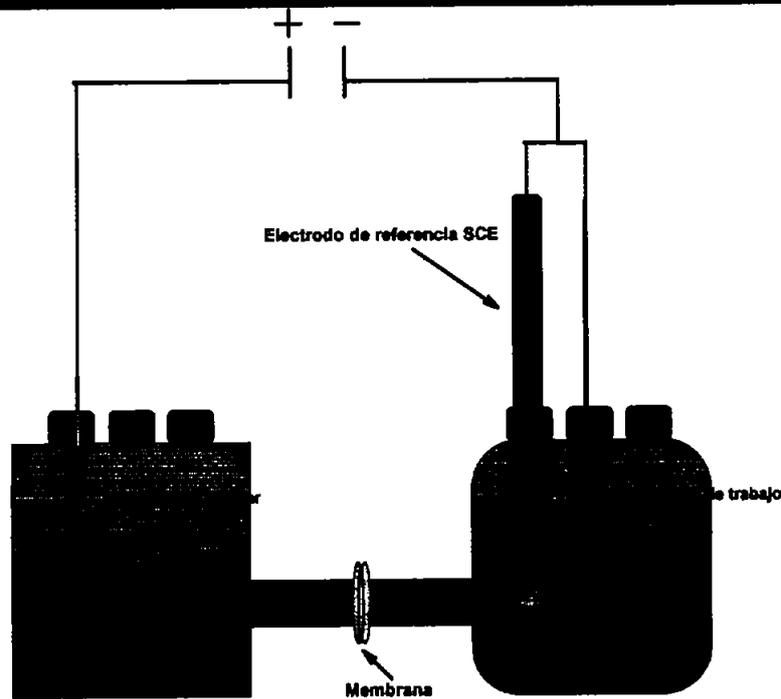


Figura 17: Esquema de la Celda electroquímica para las pruebas de permeabilidad por medio de la técnica de Voltamperometría Cíclica

Por medio de voltamperometría cíclica, se puede determinar si el metanol atravesó al compartimiento con el electrodo de trabajo. La presencia de picos de oxidación del metanol en las curvas de voltamperometría, así como la intensidad de dichos picos confirmaría tanto la presencia del metanol, así como la cantidad que podría estar presente en la solución electrolítica.

3.3 PRUEBAS EN CELDA.

3.3.1 Preparación del ensamble.

Para la realización de las pruebas en celda, primero es necesario realizar el ensamble de membrana-electrodo, éste proceso consiste en dos partes, primero se realiza la preparación y aplicación de la capa electrocatalítica y posteriormente se realiza el ensamble que consiste en agregar los difusores a la membrana.

3.3.1.1 CAPA ELECTROCATALÍTICA ⁵⁷⁻⁵⁹

Para la capa catalítica del ánodo con un área activa de 5 cm² se prepara una mezcla de 25 mg de Pt/Ru de ElectroChem con una composición de (20 % Pt-10 % Ru sobre Carbón Vulcan^{TR} XC-72R), 1.5 ml de isopropanol (2-propanol) marca Sigma-Aldrich y 40 µl de solución de Nafion[®] de ElectroChem. Posteriormente se agita utilizando un baño ultrasónico hasta obtener la consistencia de una tinta. Esta se aplica sobre la membrana de Nafion[®] utilizando el método de aspersión, finalmente se seca a temperatura ambiente; En el caso del cátodo, se realiza el mismo procedimiento que el del ánodo, pero utilizando una mezcla de 25 mg de Pt al 20% sobre carbón Vulcan marca Alfa Aesar, 1.5 ml de alcohol isopropílico (2-propanol) marca Aldrich y 40 µl de solución de Nafion[®] marca ElectroChem.

3.3.1.2 PREPARACIÓN DEL ENSAMBLE, MEA. ⁵⁷⁻⁵⁹

Una vez seca la membrana con la capa catalítica, se prensa a 5000 Kg/cm² durante 90 s a una temperatura de 135 C, posteriormente se prepara una mezcla de Nafion[®] líquido con grafito y se aplica a la tela de carbón (en el caso del ánodo) del tamaño del área activa de la membrana, mientras que para el cátodo se utiliza papel Toray. Posteriormente se prensa a 500 kg/cm² durante 90 s a 135 C. La tela de carbón (ECCC1-060T) y el papel Toray (con 20 % de teflón) utilizados fueron de marca ElectroChem.

3.3.2 Evaluación electroquímica en una celda de combustible

En una celda de combustible marca ElectroChem para ensambles con un área activa de 5 cm² (monocelda), se evalúan los ensambles membrana-electrodo que se realizaron con las membranas Nafion[®] no-modificadas y modificadas con politiofeno.

3.3.2.1 FASE DE ACTIVACIÓN

Para que la celda de combustible se encuentre en condiciones óptimas de operación, es necesario realizar una fase previa a su utilización llamada de activación que se realiza al ensamble de membrana-electrodo. En este proceso el ensamble, adquiere la humedad necesaria para que la membrana realice la conductividad iónica, así como para eliminar los posibles óxidos formados sobre el electrocatalizador de platino. Existen diferentes procesos para realizar éste proceso de activación, uno de los métodos empleados para mejorar el desempeño de la celda es un tratamiento previo a la membrana o al MEA, utilizando agua caliente ó vapor de agua antes de colocarse dentro del *stack* o previamente antes de realizar la prueba.⁶² Otro método consiste en la generación de hidrógeno en el electrodo, para realizar una activación vía reducción de protones, utilizando una fuente de energía externa.⁶³ Finalmente, un tercer método se realiza sometiendo a las MEA's a temperaturas y presiones elevadas antes de operar a condiciones ambientales.⁶⁴

La activación se realiza por medio electroquímico con la aplicación de potenciales escalonados que van de 0.13 V a 0.01 V , respecto al voltaje de la celda, durante 20 ciclos para la membrana no modificada, mientras que para la membrana modificada con politiofeno fue de 0.04 V a 0.01 V, respecto voltaje de la celda, durante 20 ciclos. Para realizar este tipo de prueba, se utiliza metanol 2 M como combustible y oxígeno (99.99%) como agente oxidante. La temperatura de la celda es de 50 °C y la presión del flujo del oxígeno es de 10 libras/cm³.^{58, 59,65}

3.3.2.2 CURVA DE POLARIZACIÓN

Para evaluar los ensambles realizados con la membrana modificada con politiofeno y la no-modificada, primero se determinó el potencial de circuito abierto.^{58,59} Para la membrana Nafion® no-modificada, el potencial a circuito abierto fue de de 0.2663 V, por lo que se determina que el potencial para la

realización de la curva de polarización potenciodinámica es de 0.27 a 0.01 V respecto voltaje de la celda y a una velocidad de barrido de 1 mV/s. En el caso de la membrana modificada con politiofeno el potencial a circuito abierto es de 0.0255 V, por lo que los límites van de 0.0255 a 0.001 V respecto voltaje de celda a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.

En el lado del ánodo, se utiliza una solución de 2 M metanol como combustible, la cual se introduce por gravedad a una velocidad de flujo de 2 ml/s en la monocelda marca ElectroChem con un área activa de 5 cm², mientras que en el cátodo se introduce oxígeno en estado gaseoso de alta pureza (99.99%) a una presión de 10 libras/cm³. La temperatura de la celda es de 50 °C y la presión de ésta se encuentra a presión atmosférica.^{10,57}

CAPITULO CUATRO

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los resultados obtenidos de las diferentes pruebas realizadas utilizando diferentes técnicas de caracterización para evaluar la membrana modificada con politiofeno, respecto a la membrana no-modificada. En la primera sección se presentan los estudios obtenidos en la búsqueda de las condiciones de electrosíntesis; en la segunda sección se encuentran la caracterización físico-química de la modificación a la membrana, posteriormente en la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos por la evaluación con técnicas electroquímicas, así como de la permeabilidad de la membrana ya modificada y finalmente las pruebas en la celda de metanol directo.

4.2 MODIFICACIÓN A LA MEMBRANA

La modificación de la membrana es una alternativa factible para eliminar el efecto “*crossover*” en la celda de combustible de metanol directo, permitiendo la utilización de la membrana comercial de Nafion[®], la cual hasta el momento es la que ha presentado mejores propiedades y se encuentra ya en el mercado.

Para realizar la modificación en las membranas de Nafion[®] 115 por medio de una electropolimerización *in-situ* del politiofeno se necesitan aplicar potenciales altos, que posiblemente pueden afectar (oxidar) al electrodo que se usa como sustrato. Por esto, primero se determina cual material se puede utilizar para los electrodos.

4.2.1 Elección del electrodo de trabajo

Mediante voltamperometría cíclica se evaluaron los diferentes materiales considerados para utilizarse como electrodos de trabajo: acero inoxidable de alta pureza, resina epóxica con carbón vulcan (compósito), malla de platino y papel grafito (Toray).

Se utilizó una solución electrolítica similar a las condiciones de electrosíntesis del politiofeno, es decir, en una solución de perclorato de litio (LiClO_4) 0.1 M en acetonitrilo. Las pruebas se realizaron en una celda convencional electroquímica de 2 electrodos (el de trabajo y el contra electrodo), aplicando voltajes con limites de -0.5 a 1.5 aplicados al electrodo de trabajo, respecto a las reacciones anódicas, para los electrodos de acero, platino y compósito (resina epóxica) y el papel Toray, como se puede observar en la Figura 18.

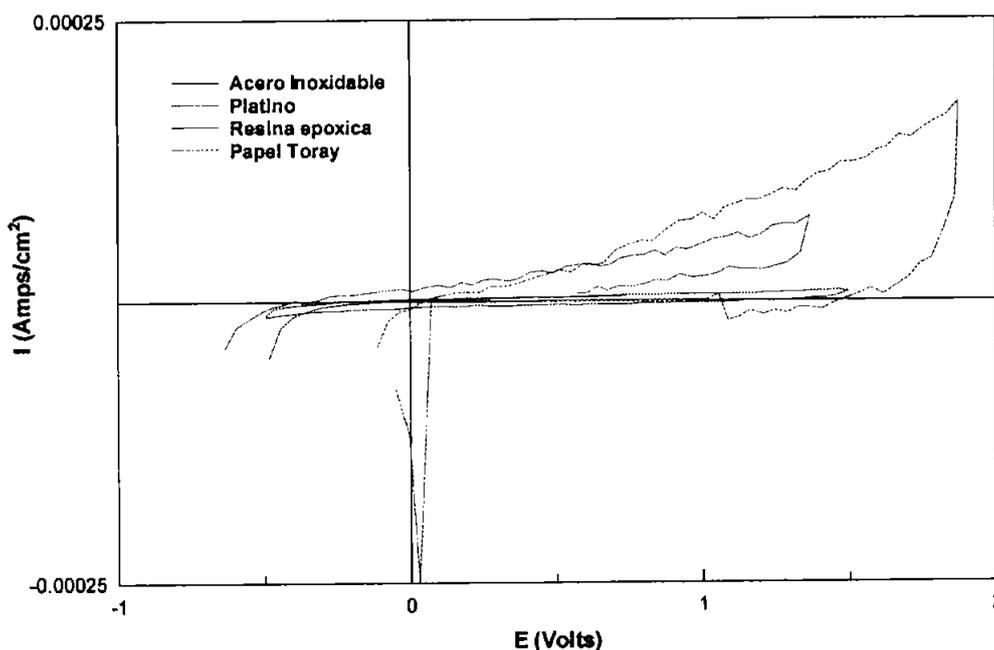


Figura 18: Voltamperometría cíclica de los diferentes electrodos en acetonitrilo con LiClO_4 en una celda electroquímica de 2 electrodos vs voltaje de celda respecto al ánodo.

También se observa que el acero inoxidable presenta las corrientes anódicas más pequeñas, lo que indica que sus potenciales de oxidación no interfieren con los del politiofeno, lo cual favorece su empleo como el electrodo de trabajo en la solución en estudio. Posteriormente se encuentra el platino, seguida del compósito y finalmente el papel Toray.

En el caso del papel Toray no presentó buenas propiedades a los potenciales y corrientes adecuados. En el caso particular del electrodo del material compósito (resina epóxica/grafito) que fue elaborado, se encontró una alta resistencia óhmica, ya que al momento de la preparación de los electrodos, al preparar el material compuesto, la viscosidad de la resina impedía una distribución uniformemente del grafito, lo que resultó una resistencia de 20 a 40 Ω , para una composición de 50 % de grafito y 50 % de resina (masa/masa). En base a estos resultados y consideraciones se decidió utilizar el acero inoxidable SS 302 como sustrato para el electrodeposición.

4.2.2 Electrosíntesis de Politiofeno sobre la membrana de Nafion[®]

Para determinar las condiciones óptimas de electropolimerización se realizaron una serie de experimentos preliminares aplicando diferentes técnicas para dicha electrosíntesis, es decir, galvanostática, galvanodinámica y potenciodinámica. Se determinaron los potenciales o las corrientes en base a la curva característica de polimerización del politiofeno. El potencial de oxidación del tiofeno se encuentra a $\sim 1.4-2.3$ V/SCE ó a una corriente generalmente de 0.1-20 mA/cm².^{47,48} Para las pruebas galvanostáticas se realizaron polimerizaciones utilizando corrientes de 0.5 a 10 mA, para las galvanodinámicas cíclicas, y se realizaron con límites de 0.5 a 10 mA, así como también se fueron variando el número de ciclos. Para las potenciodinámicas se utilizaron como límites de potencial desde 1.5 hasta 4.5 V vs voltaje de la celda, así como de forma inversa, variando el número de ciclos y la velocidad de barrido (25 mV/s y 50 mV/s). Las pruebas se realizaron en la celda electroquímica para electrolito sólido, como se

presenta en la Figura 15, variando voltaje en el electrodo de trabajo hacia valores oxidantes anódicos.

Se determinó que el método electroquímico más adecuado para la obtención del politiofeno, es el potenciodinámico con límites de 4.0 a 1.5 V vs voltaje de la celda respecto al ánodo. En Figura 19 se encuentra la curva característica de la electrosíntesis del politiofeno, se observa que a un potencial aproximadamente de 3.5 V vs voltaje de la celda respecto al ánodo. Las densidades de corriente altas corresponden a la oxidación del monómero, y conforme se van disminuyendo se realiza la formación de los dímeros u oligómeros, hasta que la densidad de corriente disminuye considerablemente, lo cual indica la formación del politiofeno.

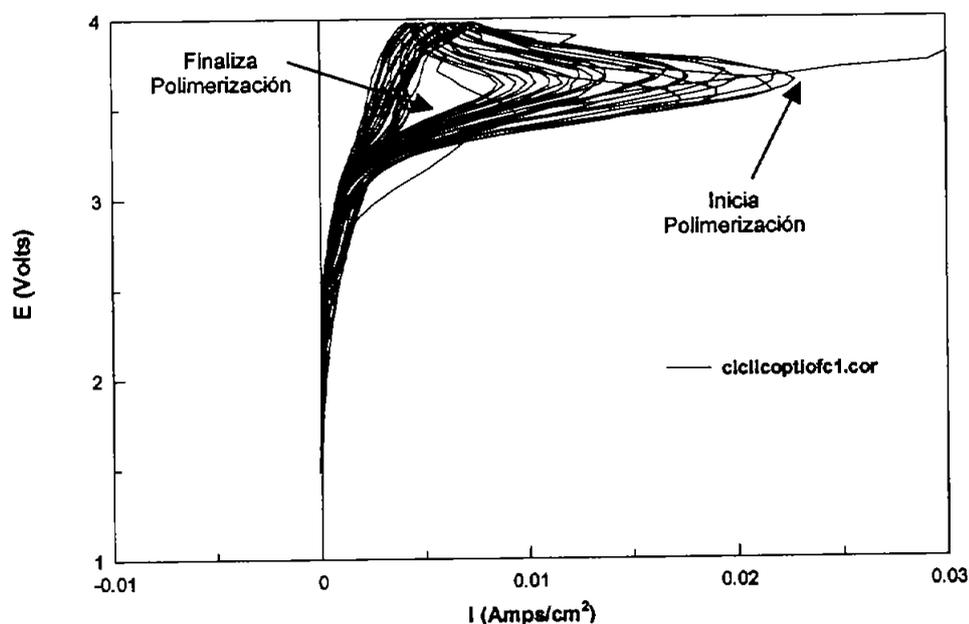


Figura 19: Curva potenciodinámica de polimerización del tiofeno con límites de potencial de 4-1.5 V vs voltaje de la celda respecto al ánodo, x 25 ciclos y velocidad de barrido a 50 mV/s,

Se realizaron pruebas a diferentes velocidades de barrido del potencial de 25 mV/s y 50 mV/s. Sin embargo, no se encontró una diferencia significativa entre las curvas de polimerización, por lo que se decidió usar la velocidad de 25 mV/s, para favorecer las reacciones más lentas.

4.2.3 Cantidad de politiofeno formado en la electrosíntesis

Para determinar como afecta el tiempo de inmersión de la membrana en la solución del monómero antes de la polimerización, así como el número de ciclos realizados durante la electrosíntesis, se realizaron polimerizaciones con tiempos de inmersión a 1, 3 y 24 horas, cada una de ellas a 5, 10 15 y 25 ciclos.

Suponiendo que la carga total de la reacción esta directamente relacionada con la cantidad de monómero que reacciona, entonces se calcula la cantidad de politiofeno electropolimerizado, es decir:

$$g \text{ de politiofeno obtenido} = \frac{\text{Carga total} \times \text{peso molecular}}{\text{Núm. electrones} \times \text{carga del electrón} \times \text{Núm. de Avogadro}} \dots \dots (11)$$

y considerando que en la oxidación del monómero, participan 2 electrones, entonces

$$g \text{ de politiofeno obtenido} = \frac{\text{Carga (C)} \times 84.14 \text{ g/mol}}{2(1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}) \times (6.022 \times 10^{23} / \text{mol})} \dots \dots (12)$$

Tabla 4 Cantidad de politiofeno electrosintetizado, a diferentes tiempos de inmersión en el monómero y números de ciclos.

Nombre de la muestra	Tiempo (Horas)	Ciclos	Carga (Couloms)	Peso de politiofeno (mg)
H1C5	1	5	0.2829	0.1201
H1C10	1	10	0.5575	0.2367
H3C5	3	5	0.3035	0.1288
H3C10	3	10	0.6422	0.2726
H3C15	3	15	0.5955	0.2528
H3C25	3	25	0.7471	0.3172
H24C5	24	5	0.2990	0.1269
H24C10	24	10	0.5784	0.2456
H24C25	24	15	0.4271	0.1813

Se calculó la cantidad de polímero obtenido para cada una de las condiciones que se muestran en la Tabla 4. Mientras que el número de ciclos en las electropolimerizaciones tiene un efecto fuerte sobre la cantidad de polímero formado, el tiempo de inmersión en la solución del monómero no tiene gran influencia. Sin embargo, a partir de 10 ciclos ya no existe un incremento tan grande como el que se presenta al aumentar de 5 a 10 ciclos.

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las muestras que fueron obtenidas a diferentes números de ciclos y a diferentes tiempos de inmersión, fueron comparadas por medio de microscopia electrónica de barrido con la membrana de Nafion[®] 115 no-modificada. En la Figura 20 se muestra una micrografía de la superficie del Nafion[®] 115 no-modificada. Se observa una superficie relativamente lisa, sin ninguna protuberancia ni partícula presente en ésta superficie.

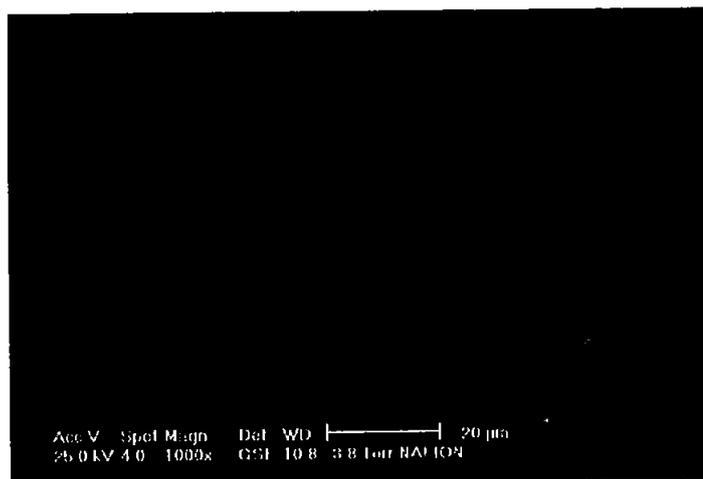


Figura 20: Micrografías obtenidas por SEM de; a) Nafion[®] 115 sin modificar a 1000 x

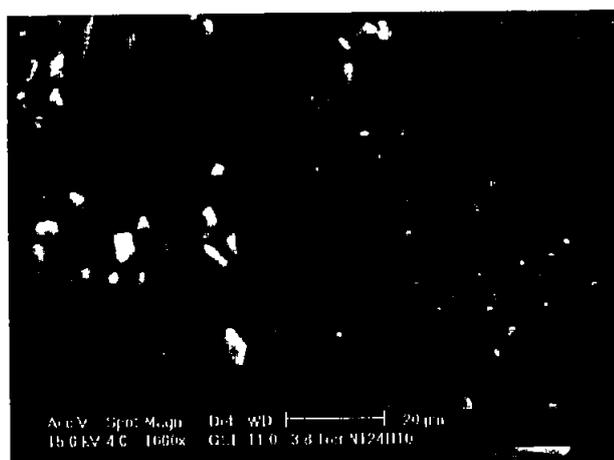
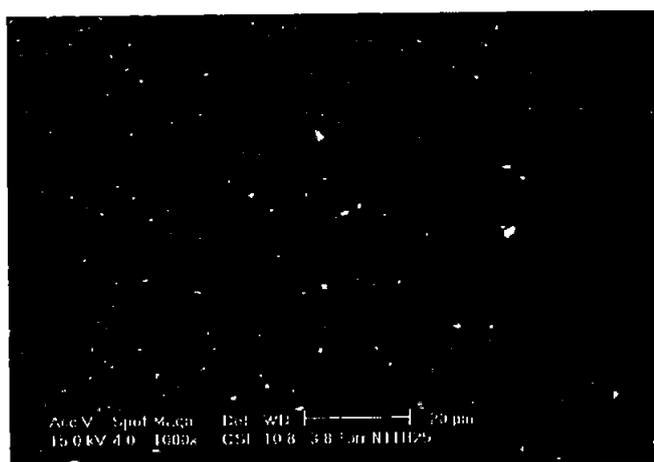
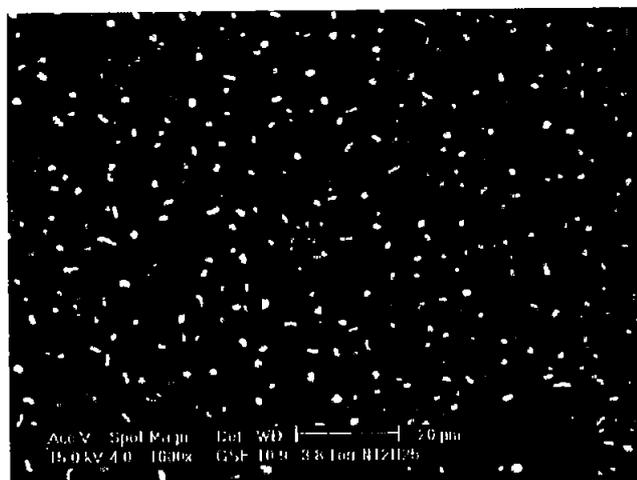


Figura 21: Micrografías obtenidas por SEM a 1000 x , de las membranas de Nafion® 115 modificadas con poliofenol a H5C5.

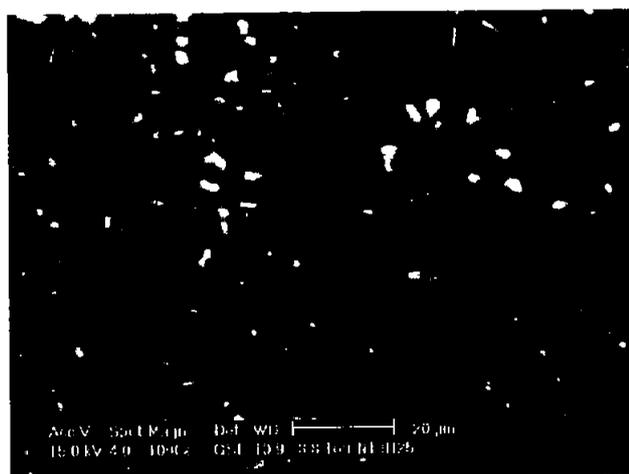
En la Figura 21, se observa la membrana con poliofenol obtenida durante 5 horas de inmersión y 5 ciclos (H5C5), se puede observar lo que posiblemente sea un ligero depósito en la superficie de la membrana, el crecimiento del poliofenol se efectúa gradualmente. También se observan partículas de poliofenol del orden de 5 μm aproximadamente que se encuentran sobre la superficie de la membrana. Mientras que en la Figura 22 se presentan las membranas modificadas con poliofenol obtenidas a las siguientes condiciones: H1C25 (a), H2C25 (b), H3C25 (c) y H24C25 (d).



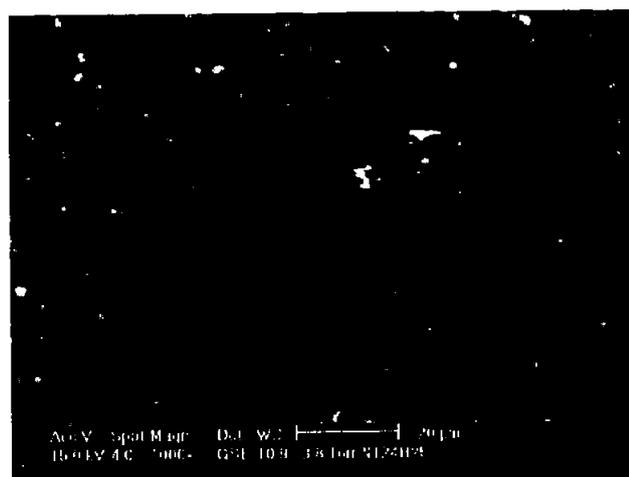
a)



b)



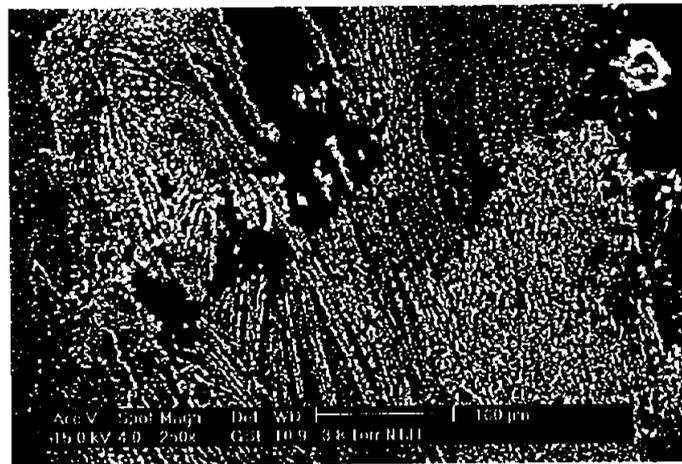
c)



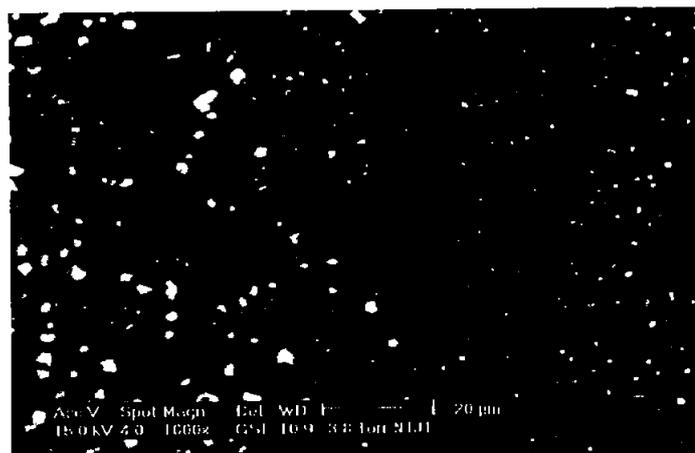
d)

Figura 22: Micrografías obtenidas por SEM a 1000 x, de las membranas de Nafion® 115 modificadas con politiofeno a diferentes condiciones: a) H1C25, b) H2C25, c) H3C25, y d) H24C25.

En la Figura 23, se muestran las micrografías obtenidas de la muestra H24C10 a 250 x y a 1000 x, y se puede observar la forma en la que las cadenas poliméricas del politiofeno se van ordenando de forma lineal conforme se incrementa la longitud de la cadena, ya que en forma aislada se encuentran las primeras partículas, las cuales comienzan a incrementar de tamaño y se van agrupando hasta llegar a alinearse como se observa en la Figura 23 a.



a)

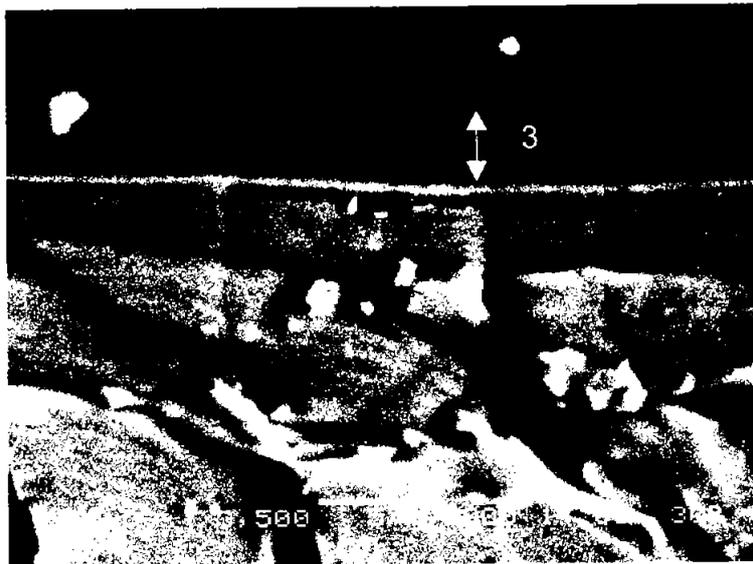


b)

Figura 23: Micrografías obtenidas por SEM de la muestra: a) H24C10 a 250x y b) 1000x.

En la Figura 23 b, se observa que las primeras partículas de politiofeno son de forma esférica y tienen un diámetro en el orden de los nanómetros, mientras que las partículas más grandes alcanzan un tamaño aproximadamente de $5 \mu\text{m}$, y tienen forma irregular. En la misma figura observamos un crecimiento de politiofeno en lo que podría ser un poro de la membrana, el cual mide aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

Para observar mas detenidamente si se trataba de un poro de la membrana, se realizaron unas micrografías por la misma técnica en forma transversal de la membrana modificada H24C10 (inmersión en el monómero previo a la polimerización de 24 horas, polimerización por 10 ciclos), como se muestra en la Figura 24.



a)



b)
 Figura 24: Micrografía obtenidas por SEM de las muestras: a) H24C10 y b) H24C25.

En ésta micrografía (Figura 24 a y b), se presentan pequeñas partículas de politiofeno menores de $1 \mu\text{m}$, y se observa la presencia de una ligera capa uniforme con un espesor de aproximadamente 500 nm (Figura 24 a y b, 2). Esto es debido a la presencia de una primera capa de politiofeno la cual se observa en la Figura 24 a, con el número 3; en la cual las partículas se depositaron. Esta micrografía, también se observa una figura esférica con diámetro de 1.7 a $2 \mu\text{m}$ (Figura 24 a), de lo que se puede suponer es un poro de la membrana, sin embargo respecto al tamaño de los poros, aun no existe una consistencia en lo reportado en la literatura, ya que hay quien afirma que se encuentran en el orden de los nanómetros, otros en orden de Angstrom (\AA). Sin embargo según las micrografías obtenidas encontramos que estos poros alcanzan el tamaño de $2 \mu\text{m}$. Por otro lado también se observa en Figura 24 a, en la parte superficial de la membrana, la presencia de un cuerpo esférico, el cual sería una partícula de politiofeno electropolimerizado, y no se observa un crecimiento de las partículas de politiofeno desde adentro de los poros de la membrana, sin embargo la capa uniforme puede haber crecido hacia adentro del poro, disminuyendo ligeramente su diámetro.



Figura 25: Micrografía obtenidas por SEM de: Nafion® modificado con poliotiemo con 24 h de inmersión en monómero por 10 ciclos a 2,000x,

Ésta misma membrana modificada con un aumento menor, en una parte donde no se ve la presencia del poliotiemo depositado, se observan una especie de canales. Este fenómeno también se presenta al realizar un corte transversal, y es posible que estos canales sean el medio de comunicación que tienen los poros entre si, la cual se presenta en la Figura 25: 1, 2 y 3.

En otro segmento de la misma muestra se presenta en la Figura 26 con la misma magnificación, y se encuentran partículas de poliotiemo en la superficie de corte debido a que éste puede liberarse fácilmente de la superficie de la membrana de Nafion® en el momento del corte transversal y se desprenden como se ve en la Figura 26 a. También en la Figura 26 c, encontramos nuevamente cavidades en forma de canales o túneles, los cuales podrían ser la interconexión entre los poros como se detallan en la Figura 26 b.

Existen diferentes modelos para explicar la posible estructura del Nafion®, entre todas la mas conocida es la presentada por Gierke's, la cual asume que el Nafion® tiene miscelas con radios cercanos a los 20 Å, conectadas por pequeños poros cilíndricos (10 Å longitud, 5 Å de radio), sin embargo aún no se ha

encontrado una técnica adecuada para poder afirmar completamente ésta teoría.⁶⁶



Figura 26: Otro segmento de la muestra de: Nafion® modificado con polistireno con 24 h de inmersión en monómero por 10 ciclos a 2,000x,

4.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

En la Figura 27 se muestran las curvas de FTIR correspondientes a la membrana de Nafion® 115 y la membrana modificada con polistireno. El espectro del Nafion® presenta los picos característicos a: $\sim 3387\text{ cm}^{-1}$ por presencia del enlace O-H, también encontramos 1200 , 1147 , 1056 , 981 y 969 cm^{-1} ; mientras que la membrana modificada presenta un ensanchamiento que va de 3665 - 2985 cm^{-1} , éste efecto es causado por la presencia misma del O-H del Nafion® y por el estiramiento de los enlaces C=C y Ar-H (aromático) correspondientes al polistireno.^{10,47,48,67} También se observa el ensanchamiento de otro pico que va de 1745 - 1495 cm^{-1} ocasionado por el traslape debido al pico correspondiente al Nafion® (1639 cm^{-1}) y la presencia de enlaces C=C correspondiente a compuestos aromáticos,⁶⁷ además de la aparición de un nuevo pico a 1406 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de enlaces C=S los cuales presenta el polistireno.

Estos resultados confirman la presencia del politiofeno en la membrana de Nafion®.

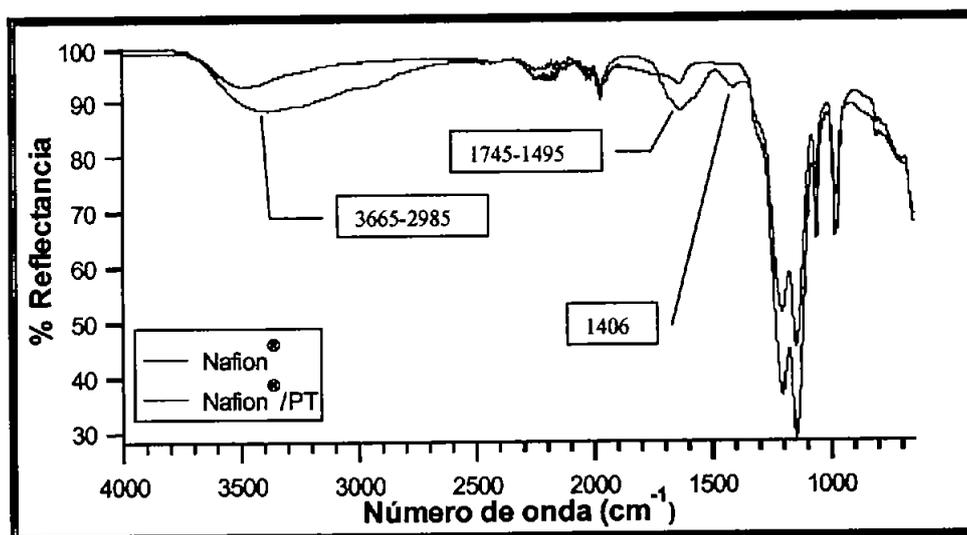


Figura 27: Espectro de FTIR obtenido por ATR de la membrana Nafion® 115 y Nafion® 115 modificado con Politiofeno (PT).

4.5 ELECTROQUÍMICA

4.5.1 Voltamperometría cíclica

Para estudiar el efecto de la presencia del politiofeno en la membrana modificada, se evaluaron tanto la membrana de Nafion® 115, como la membrana de Nafion® 115 modificada, en tres diferentes electrolitos:

- En ácido sulfúrico, elegido por la presencia de grupos sulfónicos (SO_4^{2-}) en la estructura del Nafion®.
- En un electrolito orgánico de acetonitrilo (CNCH_3) con perclorato de litio (LiClO_4) 0.1M, similar al utilizado en el proceso de electrosíntesis y finalmente;

c) En una solución de metanol 2 M, similar al que se encontrará la membrana modificada en operación como celda de combustible de metanol directo, para la observación de los picos de oxidación y reducción correspondientes al politiofeno.

4.5.1.1 EVALUACIÓN EN SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA ÁCIDA.

A la membrana no-modificada después de haber estado en una solución de H_2SO_4 0.1 M durante 30 minutos y 24 horas se le realizó una voltamperometría cíclica, aplicando un potencial de 1 a -1 V por 10 ciclos y a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

En la Figura 28, se puede observar en el área anódica en la membrana con 30 minutos de inmersión, un pico aproximadamente a 0.8 V vs carbón, correspondiente a la oxidación de los grupos sulfónicos (-0.9 V E° , SHE)⁵⁵:



En ciclos posteriores disminuye hasta alcanzar densidades de corriente de 200×10^{-6} A/cm². En la estructura de la membrana se encuentran los mismos grupos sulfónicos, por lo que existe afinidad con los presentes en la solución electrolítica. Es posible que los grupos que absorbió a primera instancia la membrana, se redujeran hasta alcanzar el equilibrio entre los presentes en la solución y los presentes en la membrana. Después de 24 horas de inmersión en el ácido sulfúrico, estos grupos ya se encuentran en equilibrio respecto a la solución ácida, por lo que ya no presenta esta disminución de los picos, la corriente se encuentra alrededor de los 200×10^{-6} A/cm². Se decidió que las siguientes membranas serían evaluadas después de estar inmersas por un mínimo de 24 horas.

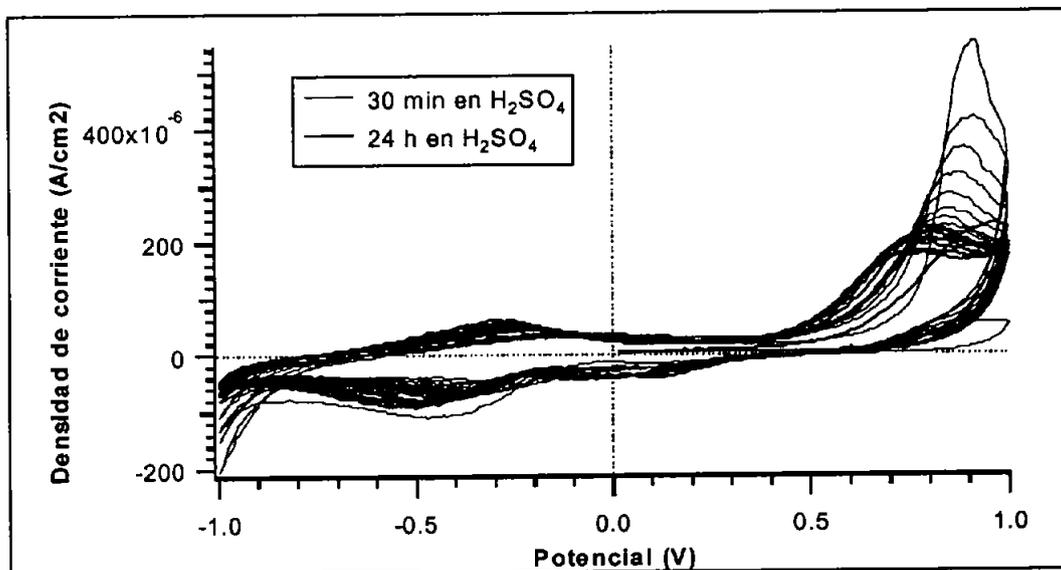


Figura 28: Voltamperometría cíclica en un electrolito de ácido sulfúrico 0.1 M a la membrana de Nafion® 115.

En la Figura 29 se presentan las curvas voltamperometricas realizadas después de 24 horas en la solución de ácido sulfúrico. En esta figura se presentan las membranas tanto modificadas con tiempo de inmersión en el monómero de 24 horas a diferentes ciclos H24C5, H24C10 y H24C25, así como la membrana no modificada. También se puede observar el pico de oxidación correspondiente a los grupos sulfónicos (0.8 V vs carbón), así como el de reducción (-0.5 V vs carbón), el cual disminuye considerablemente acorde a la cantidad de tiofeno en la membrana. Otro aspecto que se observa es que los picos característicos del politiofeno se encuentran más notorios en las membranas modificadas con 25 ciclos de polimerización en ~ 0.7 V vs carbón.

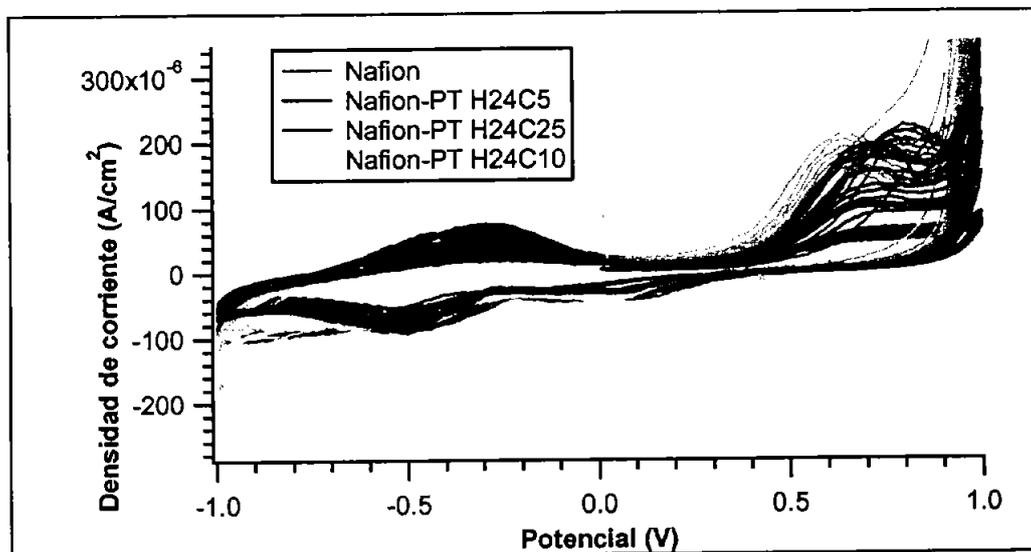


Figura 29: Voltamperometría cíclica en un electrolito de ácido sulfúrico 0.1 M, de la membrana de Nafion® 115 y de membranas modificadas con politiofeno obtenidas con diferentes números de ciclos

4.5.1.2 EVALUACIÓN EN ELECTROLITO DE ACETONITRILLO Y PERCLORATO DE LITIO.

Las pruebas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo utilizando una solución de acetonitrilo con perclorato de litio 0.1 M. Estas pruebas se realizaron variando el tiempo de inmersión en el electrolito (a 30 minutos y 24 horas) para determinar si se encontraba el mismo fenómeno que se presentó al utilizar ácido sulfúrico.

En la Figura 30 se observan las curvas obtenidas a 30 minutos de inmersión en el electrolito correspondientes a la membrana no-modificada y las membranas con politiofeno: H24C10 y H2C10 a un potencial de 1 a -1 V vs carbón con una velocidad de barrido de 50 mV/s. A diferencia del ácido sulfúrico, la solución de acetonitrilo es más propicia para observar las diferencias entre las membranas modificadas y la no-modificada, ya que para electrosintetizar las membranas modificadas con politiofeno se utilizó perclorato de litio como dopante. En este caso los picos de oxidación y reducción corresponden únicamente al politiofeno que está presente en la membrana modificada. Por otra

parte se puede observar claramente que no existe una diferencia significativa entre las membranas H24C10 y H2C10. El pico correspondiente al politiofeno (a 0.5 V vs carbón), se presenta de forma ensanchada, y en ambos casos las densidades de corriente se encuentran a $100 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, mayores que la que presenta la membrana de Nafion[®] no-modificada.

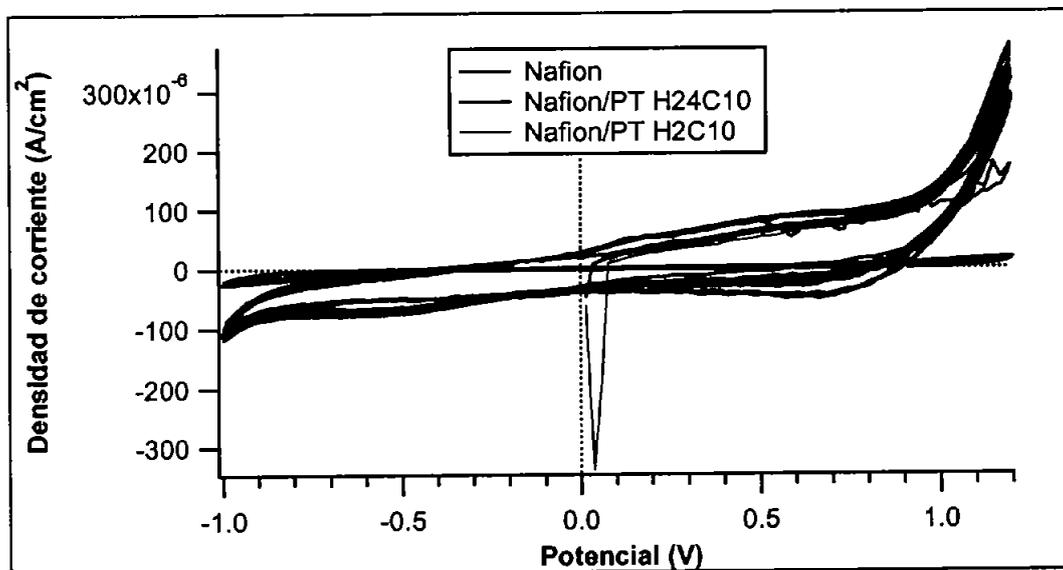


Figura 30: Voltamperometría cíclica de la membrana de Nafion[®] 115 y la modificada con politiofeno con un tiempo de inmersión de 30 minutos en el electrolito de acetonitrilo con LiClO_4 0.1M.

Las curvas obtenidas a 30 minutos y las curvas obtenidas a 24 horas de inmersión en la solución de acetonitrilo se observan en la Figura 31, y éstas presentan la misma forma de la curva así como la misma intensidad del pico de oxidación del politiofeno, con densidades de corriente similares a las que se presentaron con 30 minutos de inmersión ($100 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$). Sin embargo en el área catódica, se incrementa el pico de reducción alcanzando densidades de corriente de $-200 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, mayores a las que se presentaron utilizando tiempos de inmersión de 30 minutos (menores a $100 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$).

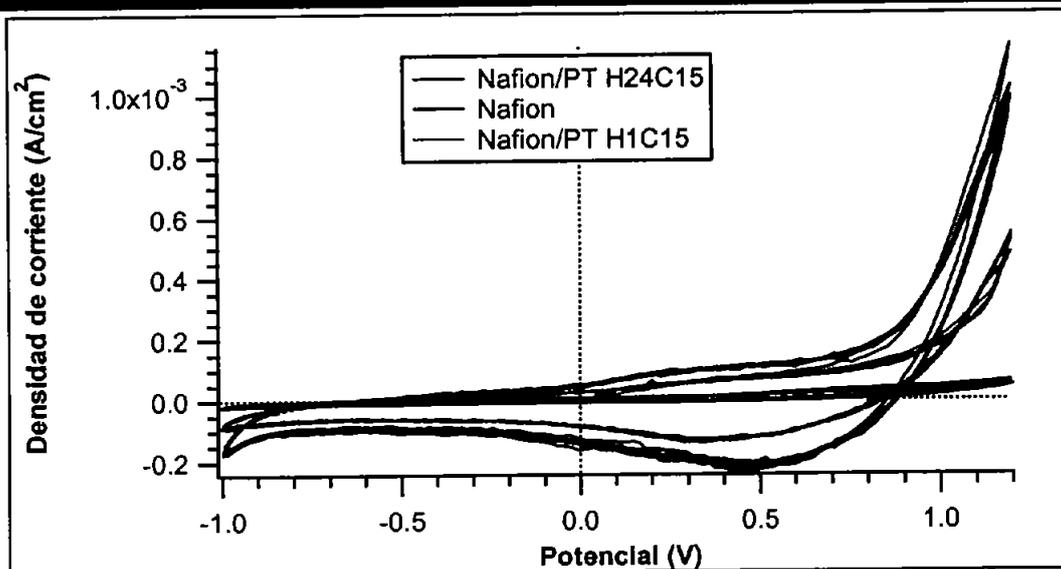


Figura 31: Voltamperometría cíclica en un electrolito de acetonitrilo con LiClO_4 0.1M durante 24 horas de inmersión, de la membrana de Nafion® 115 y la modificada con politiofeno.

4.5.1.3 EVALUACIÓN EN ELECTROLITO DE METANOL 2 M.

En la Figura 32 se presentan las curvas voltamperométricas correspondientes a las pruebas realizadas tanto a las membranas modificadas (H24C10 y H3C5) como a la no-modificada utilizando un electrolito de metanol 2 M. En esta Figura se observa que las membranas modificadas presentan densidades de corriente de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aproximadamente a 500 mV, donde se presenta el pico de oxidación del politiofeno. Existe una diferencia considerable entre estas membranas modificada y la membrana de Nafion®, sin embargo solo se observa un ensanchamiento en la forma de la curva, ya que no presenta picos definidos. Podría deberse a un efecto por polarización de la doble capa (capacitancia) o a la ausencia de la reacción electroquímica. El efecto de polarización de la doble capa, puede confirmarse por que existe una corriente en las membranas modificadas y que es proporcional tanto para la parte anódica como para la catódica.

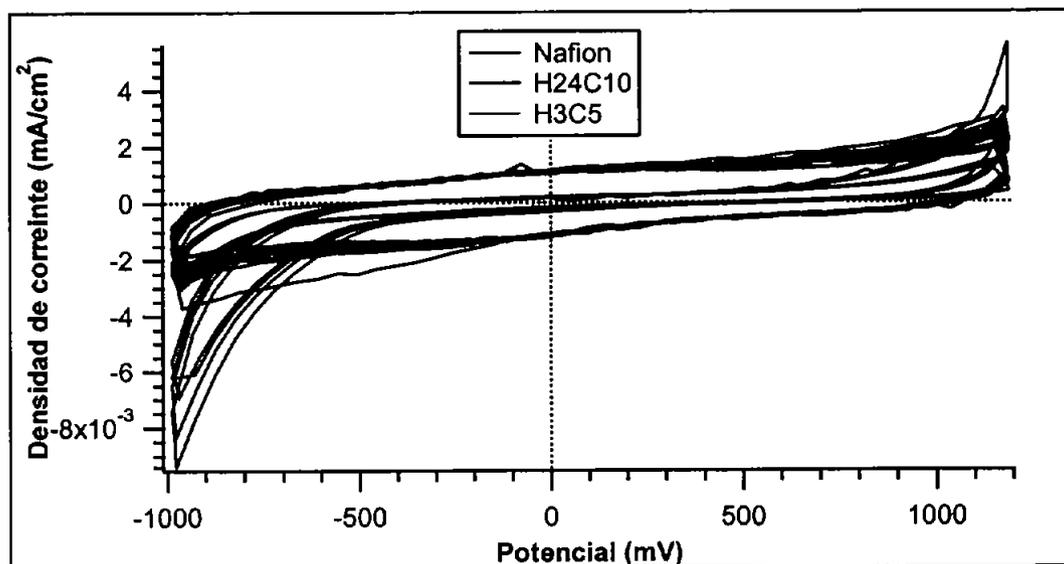


Figura 32: Voltamperometría cíclica en un electrolito metanol 2 M durante 24 horas de inmersión, de la membrana de Nafion® 115 y la modificada con politiofeno.

4.6 PERMEABILIDAD

Las pruebas de permeabilidad de Nafion® 115 no modificado y el Nafion® modificado con politiofeno, se realizaron en una celda de dos compartimentos con la membrana entre las dos celdas, como se describió en el capítulo tres.

4.6.1 Permeabilidad de la membrana Nafion® no-modificada.

Para poder determinar los picos correspondientes a las reacciones en ácido sulfúrico se realizó una prueba con una solución de ácido sulfúrico 0.5 M en ambos compartimentos la cual se presenta en la Figura 33. El número 1 de la curva corresponde al primer ciclo, y el número 2 al segundo ciclo, y se observa un pico en la región anódica correspondiente a la oxidación del grupo sulfato en presencia de platino y a la formación de protones. También se observa un pico en la región catódica a 0.4 V vs SCE correspondiente a la reducción del grupo

sulfato. Por otra parte, se encuentra un segundo pico a -0.18 V vs SCE correspondiente a la reducción del hidrógeno.

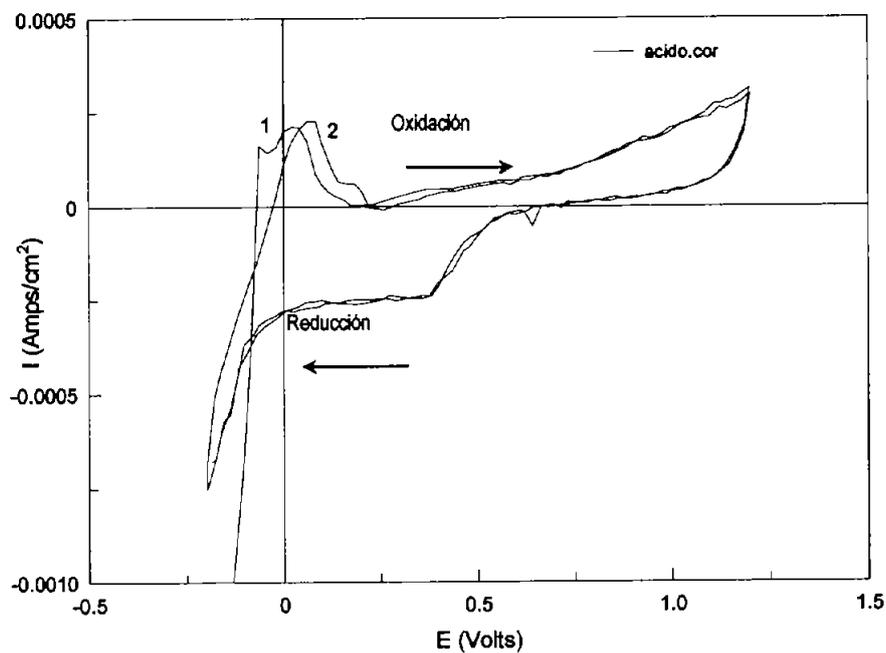


Figura 33: Voltamperometría cíclica de la solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.5 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s.

Para observar la oxidación del metanol a la solución ácida, se agregó la solución de metanol 2 M en ambos compartimentos al 50/50% v/v, quedando entonces a una concentración en cada compartimento, una solución de ácido sulfúrico a 0.25 M y una de metanol a 1 M. En la Figura 34 se observa un primer pico correspondiente a la oxidación del metanol en aproximadamente a 0.55 V, y se forma un compuesto intermediario que se oxida al retornar de la curva.

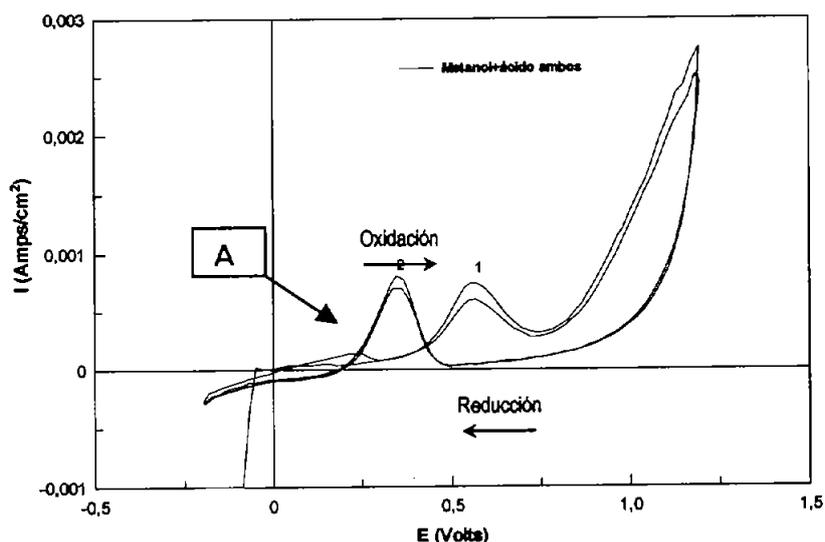
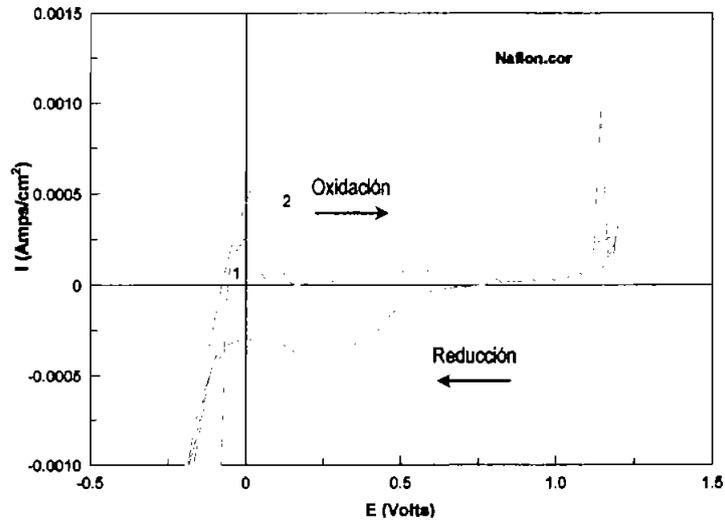
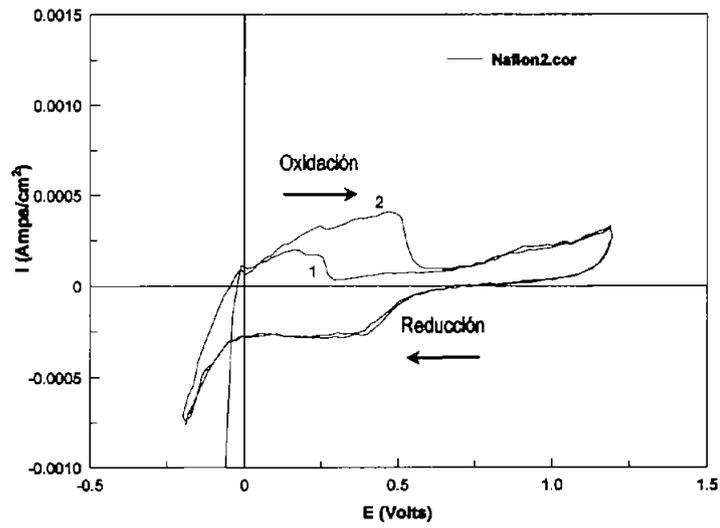


Figura 34: Voltamperometría cíclica de la solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s.

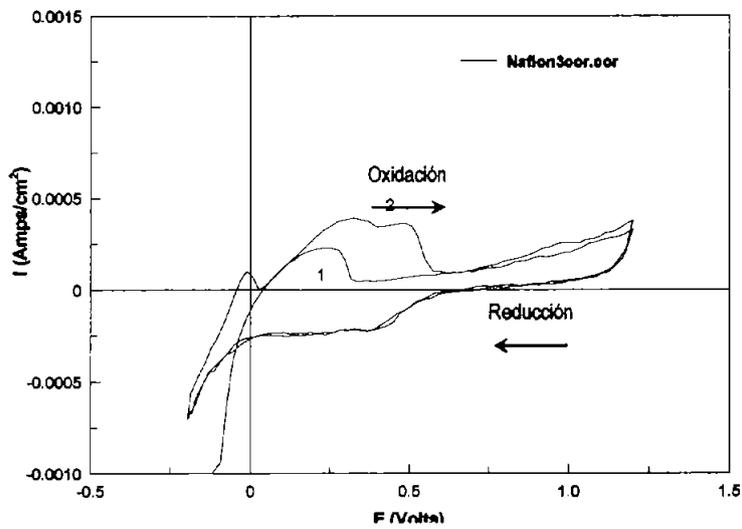
Para evaluar la membrana de Nafion[®], ésta se colocó como división en la celda electroquímica con dos compartimentos, en el compartimiento que tiene el electrodo auxiliar contiene una mezcla de soluciones de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M, mientras que la celda que contiene el electrodo de trabajo y el de referencia (SCE), solo contiene la solución de ácido sulfúrico 0.25 M. Posteriormente se realizó una primera curva de VC. Después de 30 minutos desde la colocación de la muestra, se realizó otra curva, y así sucesivamente a los 120, 150 y 180 minutos. En la Figura 35, se observan las curvas obtenidas por voltamperometría cíclica de la membrana de Nafion[®] no modificada en la celda de permeabilidad a diferentes tiempos: A) t=0 min, B) t=30 min, C) t=120 min, D) t=150 min, E) t=180 min. La Figura 35 A correspondiente a la curva a un tiempo de 0 minutos es similar a la curva en ácido sulfúrico que se presenta en la Figura 33, sin embargo encontramos que en la segunda curva se incrementa el pico que se encuentra a 0.05 V vs SCE, correspondiente a la formación de protones en la reacción de óxido-reducción.



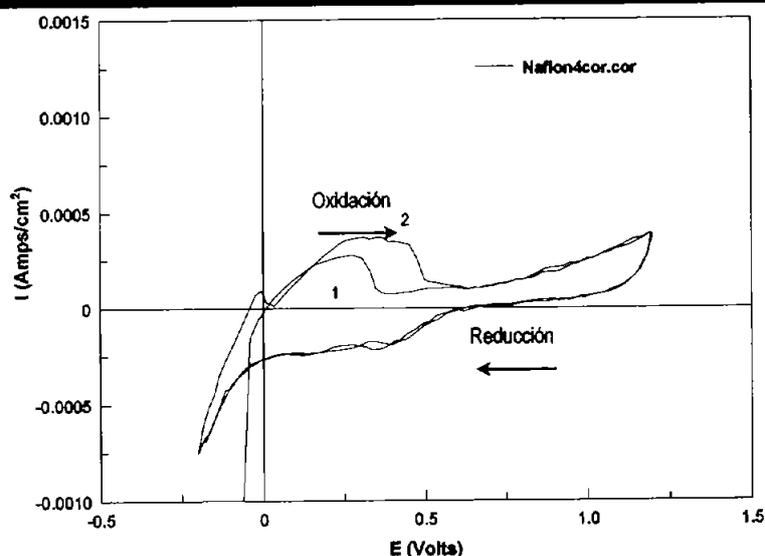
A)



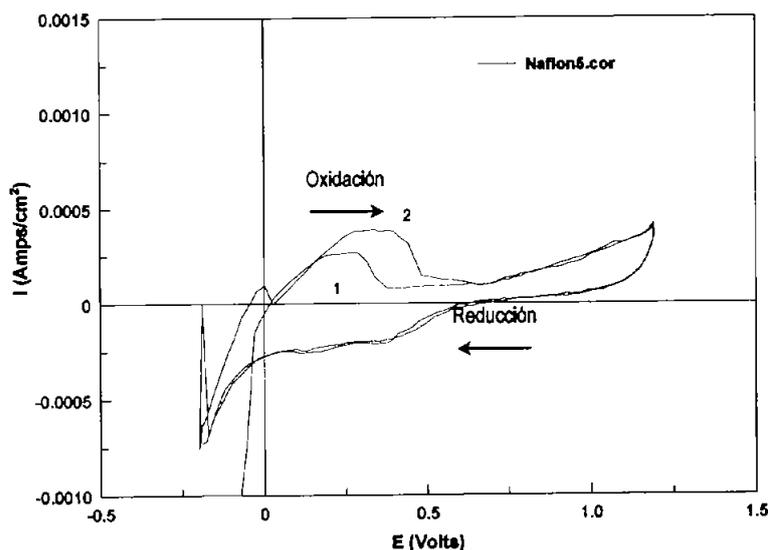
B)



C)



D)



E)

Figura 35: Voltamperometría cíclica de la membrana Nafion® 115 no-modificada en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M obtenida de -0.2 a 1.2 V vs SCE a 50 mV/s. a diferentes tiempos A) t = 0, B) t = 30 min, C) t = 120 min, D) t = 150 min, E) t = 180 min.

En la curva correspondiente a la voltamperometría realizada después de 30 minutos se observa en la Figura 35 B y presenta en el primer ciclado se presenta un pico aproximadamente a 0.25 vs SCE con densidades de corriente de 0.0002 A/cm^2 , que puede corresponder la oxidación del metanol (0.5.V vs SCE), y que tiene similares densidades de corriente que las que se observan en la VC de metanol con un pico denominado A presentado en la Figura 34. En el

segundo ciclo, aparece un pico desplazado en forma de hombro a potenciales mayores (~ 0.5 V vs SCE), alcanzando densidades de corriente de 0.4 mA/cm^2 , mucho menores que los que se presentan en la celda con metanol a ese potencial (5 mA/cm^2).

Para el voltamperograma correspondiente a un tiempo de 120 minutos el cual se encuentra en la Figura 35 C, el primer ciclo presenta el pico (0.25 V vs SCE) más definido que el que se observó a 30 minutos, posteriormente en el segundo ciclo se observa en forma de dos picos que se encuentran sobrepuestos y donde una de las crestas se encuentra a 0.27 V vs SCE, y otro la otra a 0.5 V vs SCE. Posteriormente en la Figura 35 D a 150 minutos, se presenta de igual forma en el primer ciclo, el pico a 0.25 V vs SCE, sin embargo ya en el segundo ciclo se terminan de fusionar los picos para presentarse como un hombro ancho; finalmente a 180 minutos se presenta en primer ciclo similar a los que se presentaron a tiempos menores, y el pico del segundo ciclo se observa más definido.

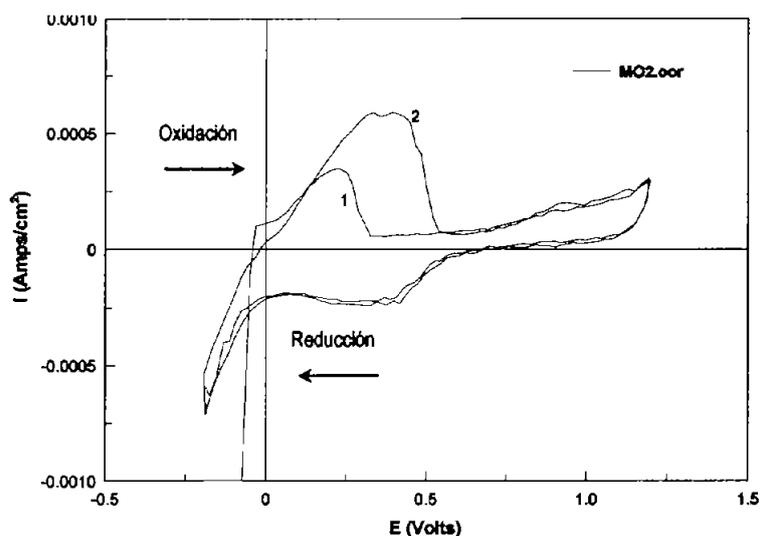
En todas las curvas con tiempos mayores a 0 minutos, existe el pico de oxidación del metanol, sin embargo, no se presenta la curva característica de una voltamperometría de metanol como la que se observó en la Figura 34, esto es posiblemente por que la cantidad de metanol en la celda electroquímica para líquidos no es suficiente. Por otro lado, el área de la membrana que se encuentra como división entre los compartimentos de la celda electroquímica recordando a la Figura 17, tiene aproximadamente un área de 1 cm^2 , la cual podría ser insuficiente para una rápida difusión del metanol a través de la membrana. También existe la posibilidad de que los tiempos de prueba no sean suficientes para que la solución encuentre su equilibrio ó por último podría haberse evaporado el metanol.

4.6.2 Permeabilidad de la membrana Nafion[®] modificada.

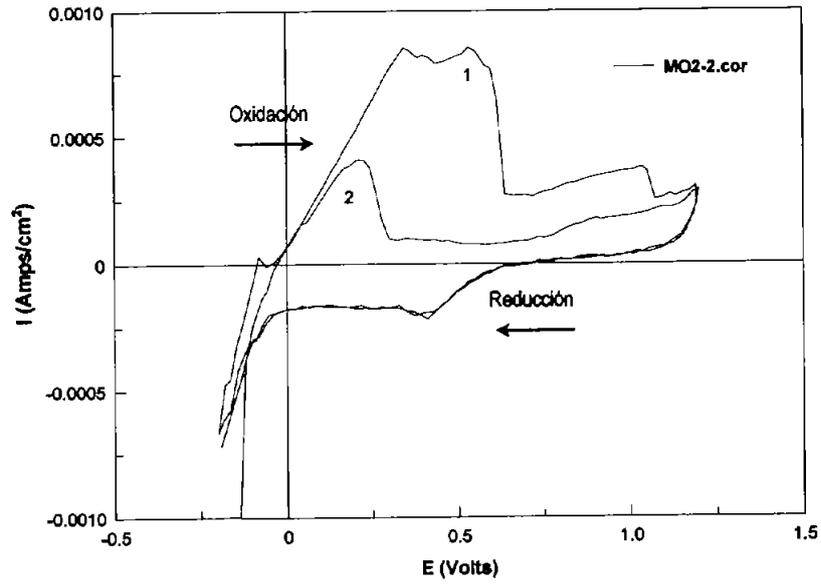
Se evaluaron las membranas modificadas con politiofeno después de 24 horas de inmersión en el monómero y con 10 ciclos de depósito (H₂C₁₀). En el

caso de las membranas de Nafion[®] no-modificadas se utilizaron diferentes tiempos de evaluación: 0, 30, 90 y 120 minutos.

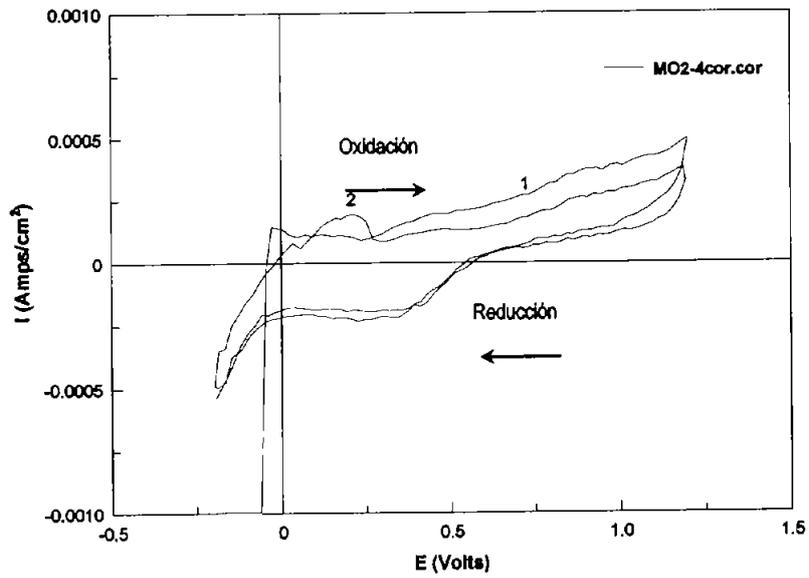
En el caso de la membrana modificada con un tiempo de 0 minutos, la cual se presenta en la Figura 36 A, existe una curva similar a la de la membrana no-modificada mayores a 120 minutos observadas en la Figura 35 D y E. Presentando densidades de corriente de 0.0006 A/cm^2 , que son mayores a los que se presentaron en la membrana sin modificar. Al incrementar el tiempo a 30 minutos, se presenta un pico ancho, y esto es el resultado de la fusión de dos picos que se encuentran traslapados, ya que presenta dos ligeras crestas, una a 0.27 V vs SCE y otra a 0.5 V vs SCE . A los 90 minutos de la prueba como se observa en la Figura 36 C se presenta una disminución de los picos, y posteriormente a 120 minutos comparada con la Figura 36 D y nuevamente se presentan los picos correspondientes al metanol. Estas variaciones podrían deberse a que la cantidad de metanol en la interfase del electrodo no se encontraba en la concentración mayor, también podría deberse a la formación de burbujas de H_2 gaseoso sobre la malla de platino lo cual impedía el equilibrio y concentración adecuada en la interfase.



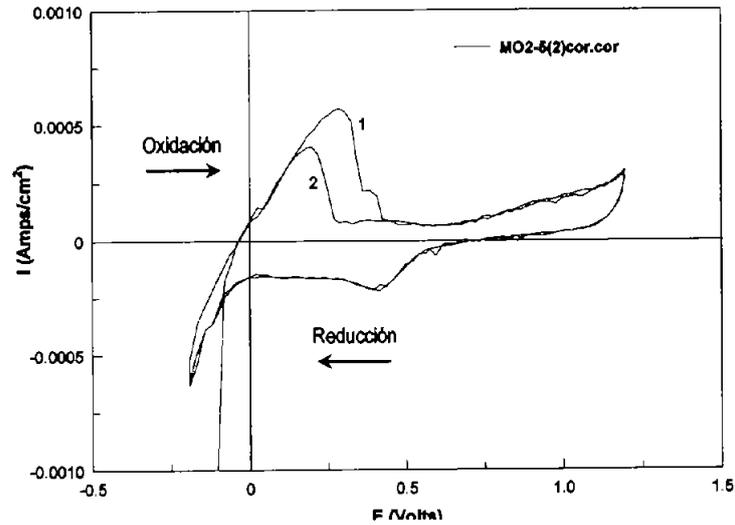
A)



B)



C)



D)

Figura 36: Voltamperometría cíclica de la membrana Nafion® 115 modificada con politiofeno en una solución electrolítica de ácido sulfúrico 0.25 M y metanol 1 M a diferentes tiempos A) $t = 0$, B) $t = 30$ min, C) $t = 90$ min, D) $t = 120$ min

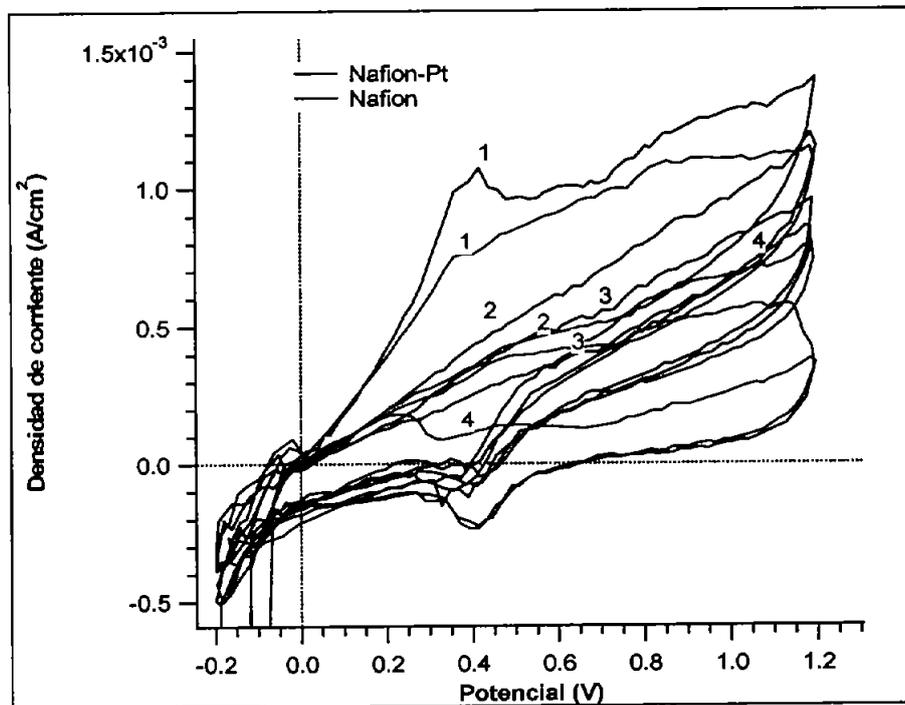


Figura 37: Pruebas de permeabilidad con Nafion® y Nafion® modificado con politiofeno después de 1 hora 30 minutos. De 1.2 a 0.2 V vs SCE a 100mV/s

En la Figura 37, se presentan las curvas de permeabilidad de la membrana de Nafion® no-modificada y la membrana modificada con politiofeno, éstas curvas se obtuvieron en después de 1 hora 30 minutos, y podemos observar para ambas curvas la presencia del pico de oxidación de metanol aproximadamente a 0.4 V, con el numero 1 se presenta la primera curva, y así sucesivamente para cada caso. En ambos casos, también se observa una disminución de los picos de oxidación, ya que para el cuarto ciclo, en el caso del Nafion® no-modificado, llega a densidades de corriente de hasta 0.4 A/cm² a 0.4 V., mientras que para la membrana modificada con politiofeno, disminuye hasta 0.1 A/cm² a 0.4 V. Esto es debido a que la cantidad de metanol que logra difundirse a la segunda celda se oxida prácticamente en su totalidad. Sin embargo si se presenta una disminución del efecto de “crossover” con la membrana modificada de hasta 75% respecto a las no-modificadas.

4.7 PRUEBAS EN CELDA

Una vez preparado el ensamble de membrana electrodo, éste se evaluó en una celda de combustible comercial adaptada para metanol, ésta prueba se realizó para poder evaluar la diferencia de la membrana no-modificada y la modificada con politiofeno. Para ello primero se realizo el proceso de activación del ensamble por medio electroquímico y posteriormente se realizó una curva de polarización para cada una de las membranas.

4.7.1 Fase de activación

Las gráficas obtenidas de la activación se realizaron aplicando potenciales escalonados utilizando un rango de potencial de 0.13 V a 0.01 V, respecto al voltaje de celda utilizando como electrodo de trabajo al cátodo, durante 20 ciclos para la membrana no-modificada se observa en la Figura 38, mientras que en la Figura 39, se observa éste misma prueba para la membrana modificada con

politiofeno utilizando un potencial de 0.04 V a 0.01 V, voltaje de celda utilizando como electrodo de trabajo al cátodo, durante 20 ciclos.

Para ambos ensambles, es decir; con los de la membrana modificada y la no-modificada, las activaciones se realizaron utilizando metanol 2 M, como combustible y oxígeno de alta pureza (99.99%) como agente reactante.

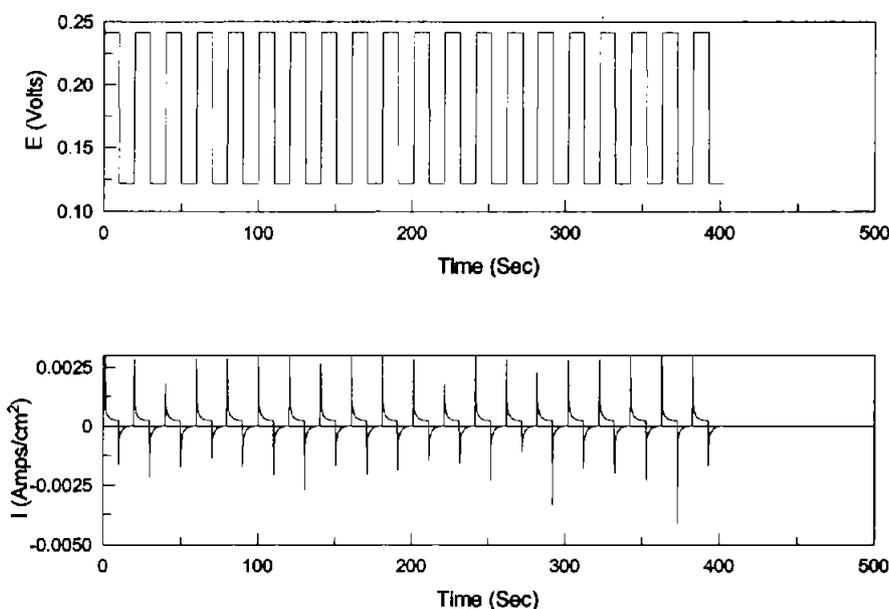


Figura 38: Activación electroquímica por pulsos escalonados del ensamble membrana -electrodo con Nafion® 115 a potenciales de 0.13 V a 0.01 V respecto al cátodo x 20 ciclos.

En la Figura 38 observamos que la duración total de la prueba fue de 400 segundos, cada escalón tuvo una duración de 40 segundos, y la temperatura de la celda fue de 50 °C, la presión del oxígeno fue de 10 libras/cm³. El valor del transitorio, aumenta ligeramente ya que comienza con una densidad de 1.5 mA/cm² hasta alcanzar un valor aproximadamente de 4 mA/cm². También podemos observar un ligero cambio en la forma en la que se dan estos transitorios, ya que al comenzar los potenciales escalonados éstos transitorios no suelen ser tan largos y sus curvas suelen tener un comportamiento exponencial, similar al de un circuito RC⁶³.

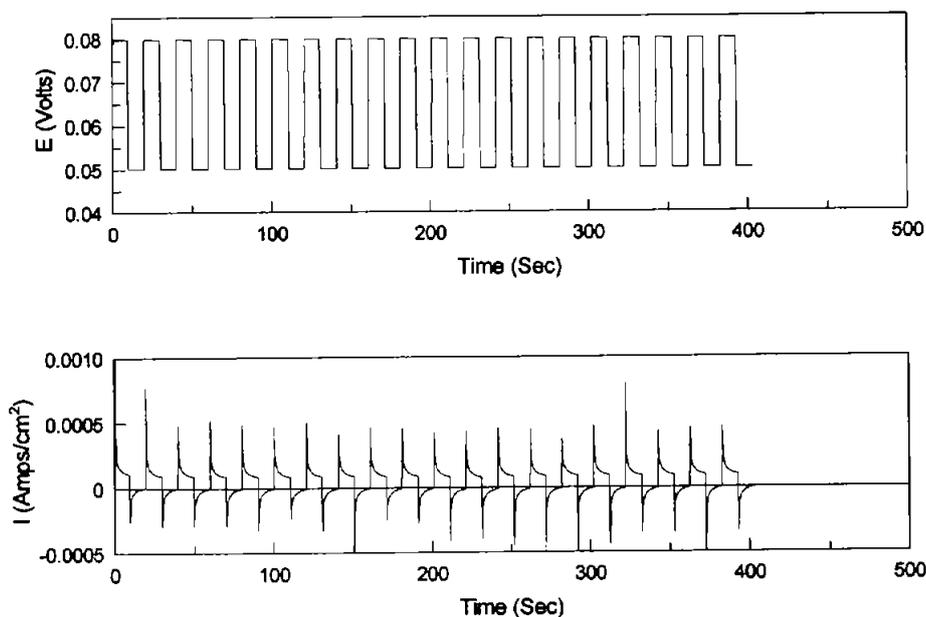


Figura 39: Activación electroquímica por pulsos escalonados del ensamble membrana-electrodo con Nafion® 115/ Politiófeno, utilizando potenciales de 0.04 V a 0.01 V respecto al cátodo x 20 ciclos.

Similar a la activación anterior, el ensamble con la membrana modificada con politiófeno, tuvo una duración de 400 segundos. En la Figura 39 se observa que los transitorios alcanzan hasta densidades de corriente de 0.2 mA/cm^2 menores que los que se presentaron en la membrana no-modificada, posiblemente por la presencia del politiófeno en la membrana de Nafion® 115. A diferencia de la activación de la figura anterior, los transitorios alcanzan hasta 0.5 mA/cm^2 .

4.7.2 Curva de polarización

El potencial a circuito abierto de la membrana Nafion® no-modificada fue de 0.2663 V, por lo que los límites para la realización de la curva de polarización potenciodinámica fue de 0.27 a 0.01 V respecto al voltaje de celda utilizando como electrodo de trabajo al cátodo, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. El valor obtenido de voltaje de la celda es razonable considerando que la celda se encuentra a temperatura baja y con una alimentación de combustible no

constante, así como a presión atmosférica. En la Figura 40 se presenta una primera pérdida de 0.16 V correspondiente a la fase de activación del ensamble, posteriormente se presenta la mayor pérdida, debido a la resistencia ohmica, que presenta el ensamble hasta 0.085 V. Se observa que la mayor pérdida de potencial se debe en este caso a la resistencia ohmica que se presenta en este ensamble. Ya que no se observa una pérdida por transferencia de masa al no presentar una corriente limite.

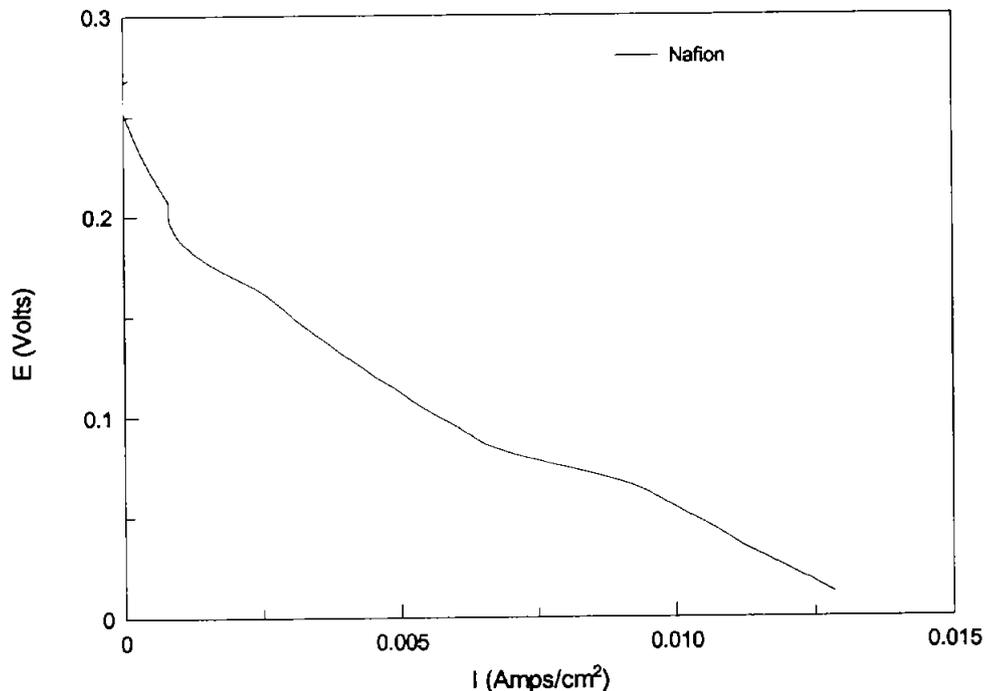


Figura 40: Curva de polarización de la celda de metanol directo, utilizando un ensamble con Nafion® 115 con 20 % Pt-10 % Ru sobre Carbón Vulcan^{TR} XC-72R en el ánodo y en el cátodo Pt al 20% sobre carbón Vulcan^{TR} XC-72R.

En la Figura 41 se presenta la curva de polarización de la evaluación del ensamble membrana-electrodo con la membrana modificada con politiofeno. El potencial a circuito abierto fue de 0.0255 V, por lo que el potencial fue de 0.0255 a 0.001 V voltaje de celda utilizando como electrodo de trabajo al cátodo y una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. En el área de pérdida por activación se presenta una disminución de 0.0025 V, posteriormente se presenta una fuerte contribución debido a una pérdida por la resistencia ohmica del ensamble, el cual tiene una caída que va de 0.023 V hasta los 0.01 V. Se observa también un

cambio en la pendiente de la curva aproximadamente a 0.01V hasta 0.001 V debido probablemente a la contribución por pérdida de masa, ya que la forma de alimentación del combustible no era constante. Por otro lado las densidades de corriente en éste ensamble son menores que los que se presentan en la membrana no modificada, los cuales disminuyen hasta en 1000 veces.

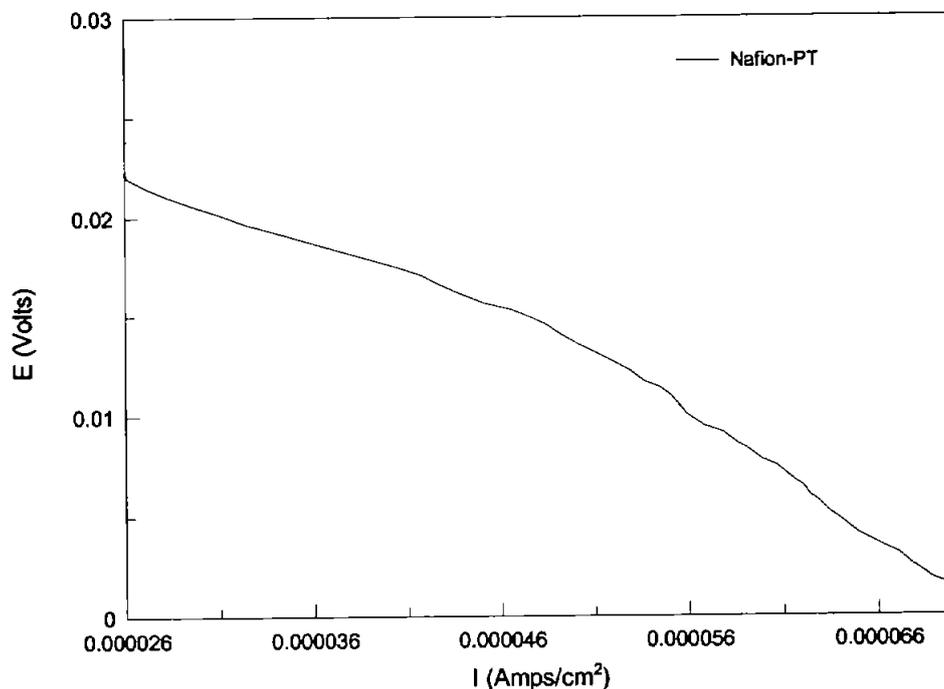


Figura 41: Curva de polarización de la celda de metanol directo, utilizando un ensamble con Nafion® 115 modificado con politiofeno 20 % Pt-10 % Ru sobre Carbón Vulcan^{TR} XC-72R en el ánodo y en el cátodo Pt al 20% sobre carbón Vulcan^{TR} XC-72R.

CAPITULO CINCO

CONCLUSIONES

- Se modificó la membrana de Nafion[®] 115 mediante la electropolimerización *in situ* del tiofeno. Se encontró que el número de ciclos durante la electropolimerización del politiofeno, influye más que el tiempo de inmersión en la solución del monómero. Y mediante los espectros de FTIR se confirma la presencia de los grupos característicos del politiofeno en la membrana de Nafion[®] 115 modificada.
- Las micrografías obtenidas por SEM indican que el politiofeno se deposita superficialmente sobre la membrana de Nafion[®], después de formarse una capa delgada de 500 nm aproximadamente. El tamaño de las partículas irregulares de politiofeno va desde los nanómetros hasta aglomerados de mayor tamaño (5 μm), dependiendo del número de ciclos de deposición. Estos depósitos se alinean cuando se incrementa el tamaño de la cadena.
- En la membrana se detectaron orificios con aproximadamente 2 μm de diámetro, observados por SEM tanto en la superficie como en el corte transversal de la membrana. Estos orificios, pueden ser poros que al parecer se encuentran interconectados, por medio de canales.
- Al comparar la electroquímica en ácido sulfúrico 0.5 M de la membrana Nafion[®] 115 no-modificada con las membranas modificadas con politiofeno, se presenta con mayor definición y desplazado ~ 0.7 V, el pico de oxidación del politiofeno en la membrana con mayor número de ciclos en la electropolimerización (H24C25).
- En la curva de VC utilizando una solución de acetonitrilo y perclorato de litio 0.1 M, se observa un ensanchamiento de la curva en el potencial

correspondiente al politiofeno (0.5 V), lo que confirma la presencia de politiofeno en la membrana.

- En la curva VC con metanol 2 M como electrolito, encontramos de igual forma un ensanchamiento de las curvas que corresponden a las modificadas, respecto a las no modificadas. Sin embargo no se presenta un pico definido.
- Las pruebas de permeabilidad, no presentan ni en la membrana no-modificada, ni en las modificadas con politiofeno, los picos característicos del metanol. Sin embargo si existe un cambio en las curvas debidas a la presencia del metanol, en 0.5 V aproximadamente. Esto probablemente a que los tiempos de prueba fueron menores a los necesarios, para el traspaso de mayor cantidad de metanol en la segunda celda electroquímica lo que se traduce en una disminución del pico de metanol. El área de la membrana que se encuentra como división entre los compartimentos de la celda electroquímica podría ser insuficiente para una rápida difusión del metanol o podría haberse evaporado el metanol. Sin embargo si se presenta una disminución del efecto de "crossover" con la membrana modificada de hasta 75% respecto a las no-modificadas.
- Los ensambles preparados con la membrana modificada y la no modificada, presentan diferentes potenciales iniciales (0.13 V a 0.01 V 0.04 V a 0.01 V vs voltaje de celda respecto al cátodo, respectivamente), además en las pruebas de activación la membrana no-modificada presenta densidades de corriente de 1.5 a 4 mA/cm², mientras que la membrana modificada con politiofeno disminuyen hasta 0.5 mA/cm². La presencia de politiofeno disminuye (hasta en 1000 veces) la eficiencia de la celda de metanol directo, ya que en las curvas de polarización la membrana con politiofeno presenta densidades de corriente menores que los que se presentan en la membrana no-modificada debido probablemente a que el politiofeno interfiera con la conductividad iónica de la membrana.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fuel Cell Handbook, EG&G services Parson Inc. Science Applications International Corporation, 5th edition. Morgantown, West Virginia, 2000.
2. <http://voltaicpower.com/FuelCell/dmfc.htm>
3. <http://americanhistory.si.edu/csr/fuelcells/sitemap2.htm>
4. <http://atom.ecn.purdue.edu/~jratts/che697m/>
5. Wasmus S. and Küver A. *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review*. Journal of Electroanalytical Chemistry 461, (1999) 14-31.
6. Boxall D., Deluga G., Kenik E., King W., Lukehart. *Rapid Synthesis of Pt1Ru1/Carbon Nanocomposite Using Microwave Irradiation: A DMFC Anode Catalyst of High Relative Performance*. Chemical Material 13, (2001) 891-900.
7. M. S. McGoverna, E. C. Garnetta, C. Riceb, R. I. Maselb and A. Wieckowski. *Effects of Nafion as a binding agent for unsupported nanoparticle catalysts*. Journal of Power Sources 115, (2003) 35-39.
8. D. Chu, R. Jiang. *Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells*. Solid States Ionics 148, (2002) 591-599.
9. Dimitrova P. Friedrich K.A, Stimming U. and Vogt. *Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells*. Solid State Ionics 150, (2002) 115-122.
10. Smit M.A. Ocampo A.L. Espinosa-Medina M.A., Sebastian P.J. *A modified Nafion membrane with in situ polymerized polypyrrole for the direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources 124, (2003) 59-64.
11. Endres F. and Schwitzgebel G. *Morphological and electrochemical studies of polypyrrole/Nafion.®* Synthetic Metals 88, (1997) 73-78.
12. Radhakrishnan S. Adhikari A. and Awasthi D.K. *Electrocatalytic properties of the ion beam irradiated conducting polypyrrole*. Chemical Physics Letters 341, (2001) 518-522.
13. Jia N., Lefebvre M., Halfyard J., Qi Z. and Pickup P. *Modification of Nafion proton exchange membranes to reduce methanol crossover in PEM fuel cells*. Electrochemical and solid-state letters 3, 12 (2000) 529-531.
14. Easton B.E. Langsdorf B. L., Hughes J.A., Sultan J., Qi Z., Kaufman A., and Pickup P. *Characteristics of polypyrrole/Nafion composite membranes in a direct methanol fuel cells*. Journal of Electrochemical Society. 150, 10 (2003) 735-739.

15. Langsdorf B. L., MacLean B.J. Halfyard J.E., Hughes J.A., and Pickup P. *Partitioning and polymerization of pyrrole into perfluorosulfonic acid (Nafion) membranes*. Journal Physics Chemical B 107, (2003) 2480-2484.
16. Hong L. Zhou Y. Chen N. and Li K. *Association of Nafion with polypyrrole nonoparticles in hydrophilic polymer network: effects on proton transport*. Journal of Colloid and Interface Science 218, (1999) 233-242.
17. http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/h2_manual.html.
18. <http://www.lanl.gov/mst/fuelcells>.
19. <http://education.lanl.gov/RESOURCES/H2/education.html>.
20. Haile Sossina M. *Fuel cell materials and components* Acta Materialia 51, (2003) 5981-6000.
21. http://www.energysolutionscenter.org/TechProDemo/Gas_Technology/Fuel_Cells.htm.
22. K. Kordesch and G. Simader, *"Fuel Cell and their applications"* .VCH Verlagsgesellschaft mbH. Federal Republic of Germany 1996.
23. <http://www.annso.freesurf.fr/bases.html#T>
24. http://www.hynet.info/hydrogen_e/index00.html
25. <http://www.ird.dk>
26. <http://www.osti.gov/>
27. http://www.gkss.de/Einrichtung/Chemie/fuelcell/fuel_cell/membdevelgkss.html
28. <http://www.ncl.ac.uk/ceam/empc/fuel-cells.htm>
29. <http://www.geocities.com/amariseus/index.html>
30. J. Robbins "Ions in solutions 2 and Introduction to Electrochemistry", Oxford Chemistry Series, Great Britain, 1972.
31. *Fuel Cells Supplement*, Elsevier. Refocus, (2003) 10-12.
32. Wasmus S. and Küver A. *Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review*. Journal of Electroanalytical Chemistry 461, (1999)14-31.
33. C.Y. Chen, P. Yang, *Performance of an air-breathing direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources 123, (2003) 37-42.
34. K.Scott, W. Taama, J. Cruickshank. *Performance of a direct methanol fuel cell*. Journal of Applied Electrochemistry 28, (1998) 289-297.

35. J. Lui, G. Sun, F. Zhao, G. Wang, G. Zhao, L. Chen, B. Yi, Q. Xin. *Study of sintered stainless steel fiber felt as gas diffusion backing in air-breathing DMFC*. Journal of Power Sources 133, (2004) 175-180.
36. Simogloua, P. Argyropoulos, E. B. Martina, K. Scott; A. J. Morrisa, W. M. Taama. *Dynamic modelling of the voltage response of direct methanol fuel cells and stacks Part I: Model development and validation.*, Chemical Engineering Science 56, (2001) 6761-6772.
37. <http://www.permapure.com/newweb/Nafion%20properties.htm>
38. DuPont Material Safety Data Sheet for Nafion® PFSA Membranes N-112, NE-1135, N-115, N-117 and N-1110.
39. Nafion® Technical Information "Safe Handling and Use".
40. D. Rivin, C.E. Kendrick, P.W. Gibson, N.S. Schneider., *Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion.*, Polymer 42, (2001) 623-635.
41. M. Rikukawa, K. Sanui. *Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers.*, Prog.polym. Sci. 25, (2000) 1463-1502.
42. MacDiarmid A.G. *Synthetic metals: a novel role for organic polymers.*, Synthetic Metals 125 (2002) 11-22.
43. Yuvraj Singh Negi and P.V. Adhyapak *Development in polyaniline conducting polymers.*, J. Macromolecules SCI, Polymer Reviews, c42 (2002), 35-53 .
44. Ferraro John R. and Williams Jack M. *Introduction to synthetic electrical conductors* Academic Press, Inc. 1987, USA.
45. Fernández T. *Polímeros Conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 4(4) 2003. Cartagena, España.
46. Roncali J., *Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, funcionalization, and applications*. Chemical Reviews 92, (1992) 711-738.
47. Novák P. Müller K., Santhanam K.S.V., Haas O. *Electrochemically active polymers for rechargeable batteries*. Chemical Reviews 97, (1997) 207-281.
48. <http://toxnet.nlm.nih.gov>
49. <http://chemweb.unp.ac.za>
50. Kroschwitz J. *Polymer: Polymer Characterization and Analysis Encyclopedia Reprint Series*, John Willey and Sons, U.S.A., 1990.
51. Manea C. and Mulder M. *Characterization of polymers blends of polyethersulfone/sulfonated and polyethersulfone/sulfonated polyetherketone for direct methanol fuel cell applications*. Journal of Membrane Science 206, (2002) 443-453.

-
52. www.mee-inc.com/sem.html
 53. Handbook of conducting polymers 2o. Edition revised and expanded. Terje A. Skotheim, Ronald L. Elsenbaumer, John R. Reynolds.
 54. Kissinger P.T., Heineman W.R., Cyclic Voltammetry Journal of Chemical Education., 60 9 (1983).702-706.
 55. A Review of a techniques for electrochemical analysis Princeton Applied Research.
 56. Scott K. Argyropoulos, P. Sundmacher., *A model fro the liquid feed direct methanol fuel cell.*, Journal of Electroanalytical Chemistry 477, (1999) 97-110.
 57. T. Romero, R. Rivera and J. Turner, "*Effect of Platinum loading in the Performance of a PEM Fuel Cell*", 14th World Hydrogen Energy Conference, June 9th- 13th, 2002. Montreal, Canada.
 58. T. Romero-Castañón, U. Cano Castillo, R. Rivera-Noriega, "*MEA's Fabrication with Pt Deposit by Spray Technique*", Fuel Cells and Hydrogen Conference, Vancouver, Canada, 2003.
 59. Manea C. and Mulder M. *New polymeric electrolyte membranes based on proton donor-proton acceptor properties for direct methanol fuel cells.* Desalination 149, (2002) 179-182.
 60. Dimitrova P. Friedrich K.A, Stimming U. and Vogt. *Modified Nafion®-based membranes for use in direct methanol fuel cells.* Solid State Ionics 150, (2002) 115-122.
 61. Z. Qi, A. Kaufman, *Enhancement of PEM fuel cell performance by steaming or boiling the electrode.*, J. Power Source 109, (2002) 227-229
 62. C. He, Z. Qi, M. Hollett, A. Kaufman, *An Electrochemical Method to Improve the Performance of Air Cathodes and Methanol Anodes* ElectroChem. Solid-State Lett. 5, (2002) A181.
 63. Z. Qi, A. Kaufman., *Activation of low temperature PEM fuel cells* J. Power Source, 111, (2002)181-184
 64. Etapa de Activación de Celdas de Combustible tipo PEM y su impacto en elarranque de dispositivos basados en esa tecnología Ortega T. D., Pacheco C. D., Cano Castillo U.*, Arriaga H. L. Memorias del XIX Congreso de la SEMQ 24-27 mayo de 2004 San Luis Potosí México.
 65. Rollet A. L., Diat O, Gebel G., *A New Insight into Nafion Structure.* The Journal of Physical Chemistry B 106, (2002), 3033-3036.
 66. Dyer J.R., Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds; 1965, Prentice-Hall., Englewood Cliffs, N.J.