



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MEMBRANA DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO INORGÁNICA-ORGÁNICA DE NAFIÓN DOPADA
CON ZrO_2 Y Y_2O_3 OBTENIDOS MEDIANTE LA SÍNTESIS ASISTIDA POR
MICROONDAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA
DE MATERIALES**

P R E S E N T A

I.Q. AGUSTÍN BARÓN JAIMES

Tutor: DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM

México, D.F.

2012

A mis hijos

AGUSTIN Y SOPHIE

Agradecimientos

Quiero agradecerle a mi asesor de tesis, el Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom, por su valiosa colaboración.

A mis sinodales:

Dr. Jaime Santoyo Salazar

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca

Agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, esta institución de enorme calidad que me brindó la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Agradezco al Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), por todo el apoyo durante mi estancia.

A la Dr. Patricia Eugenia Altuzar Coello del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) por sus facilidades otorgadas para el análisis de termogravimetría.

A la Mtra. María Luisa Ramón García del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM) por sus facilidades otorgadas para el análisis de rayos X.

Al Dr. Omar Novelo Peralta del Instituto de Investigación en Materiales (IIM-UNAM) por sus facilidades otorgadas para el análisis de SEM.

Al Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca por sus comentarios, observaciones y asesoría en la realización de este trabajo de tesis.

Al Dr. Jaime Santoyo por su colaboración en los análisis de TEM, sus aportes y asesoría en la realización de este trabajo de tesis.

Al Mtro. José Campos Álvarez, al Mtro. Gildardo Casarrubias Segura y al Sr. Arturo R. González Linares, por su colaboración.

Al grupo de hidrógeno, por su colaboración y aportes para la realización del trabajo de investigación.

Gracias al apoyo recibido de los proyectos: PAPIIT IN103410 y CONACYT 100212.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante una parte de mi Maestría.

Al Programa de Becas ICyTDF-México/CLAF.

RESUMEN

En la actualidad existe un gran interés por mejorar las condiciones de hidratación, estabilidad térmica y conductividad protónica de las membranas de intercambio protónico tipo Nafion[®] para su aplicación en las celdas de combustible tipo PEM. Con este fin se han empleado una variedad de rellenos inorgánicos en la matriz polimérica, un ejemplo de ello es el óxido de zirconio estabilizado con itrio, compuesto comúnmente empleado como electrolito en las celdas de combustible de óxido sólido. Diversas técnicas han sido utilizadas en la síntesis de este compuesto, como son: reacción de estado sólido, procesos hidrotérmicos, polimerización y método sol-gel, entre otros. Sin embargo, éstas presentan limitaciones y desventajas como podrían ser: falta de homogeneidad, variedad de tamaño de partícula, altos costos de los reactivos y prolongados tiempos de reacción.

En este trabajo de tesis, se utilizó el método de síntesis asistida por microondas para la obtención de los óxidos de zirconio e itrio. Los tiempos de reacción no fueron mayores a 15 minutos a temperaturas cercanas a 160°C. Los materiales sintetizados fueron caracterizados con la técnica de Difracción de Rayos X (XRD), y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Dando como resultado óxidos con partículas de tamaño nanométrico, presentando una fase cúbica, típica de la estructura del zirconio estabilizado con itrio.

Posteriormente, se emplearon estos óxidos en el dopaje de la membrana de intercambio protónico (Nafion[®] 115) por medio de tres métodos: dos de ellos vía sol-gel y uno por el método de síntesis asistida por microondas. Las membranas modificadas fueron caracterizadas con las técnicas de DRX, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS). Finalmente, se analizó el comportamiento de las membranas modificadas en comparación con una comercial evaluando su comportamiento a temperaturas mayores a 100°C mediante un Análisis Termogravimétrico (TGA). Así mismo, se estudió la capacidad de absorción de agua y la conductividad protónica empleando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica con un sistema de cuatro electrodos.

ABSTRACT

Currently there is a great interest for improving the conditions of hydration, thermal stability and proton conductivity in Nafion[®] type proton-exchange membrane for application in PEM fuel cells. For this purpose, there have been employed a variety of inorganic fillers in the polymer matrix, an example is zirconium oxide stabilized with yttrium oxide, compound commonly used as electrolyte in solid oxide fuel cell. Various techniques have been used in the synthesis of this compound, including: solid state reaction, hydrothermal processes, polymerization and sol-gel method, among others. However, these have limitations and disadvantages such as: lack of homogeneity, particle size range, high costs of reagents and prolonged reaction times. In this work, we used the method of microwave-assisted synthesis to obtain the zirconium and yttrium oxides. The reaction times were not greater than 15 minutes at temperature near 160°C. The synthesized materials were characterized using the techniques of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show nanometer-sized particles of oxides, with a cubic phase, typical of the zirconium stabilized with yttrium structure. Subsequently, these oxides were employed in doping the proton-exchange membrane (Nafion[®] 115) by means of three methods: two of them via sol-gel and the other by microwave-assisted synthesis. The modified membranes were characterized with XRD, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Finally, we analyzed the behavior of the modified membranes compared to a commercial one, evaluating their performance at temperatures above 100°C using a thermo gravimetric analysis (TGA). Also, we studied the ability of absorbing water and protonic conductivity using the technique of electrochemical impedance spectroscopy with a four-electrode configuration.

INDICE

Introducción.....	10
Capítulo 1. ANTECEDENTE GENERALES	
1. CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	14
1.1. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLES.....	14
1.1.1. Celdas de combustible alcalina.....	15
1.1.2. Celdas de combustible de ácido fosfórico.....	15
1.1.3. Celdas de carbonato fundido.....	16
1.1.4. Celdas de óxido sólido.....	17
1.1.5. Celdas de combustible de metanol directo.....	18
1.2. CELDAS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO.....	19
1.2.1. Configuración básica de una PEMFC.....	21
1.2.2. Partes de una PEMFC.....	23
1.2.2.1. Placas bipolares.....	13
1.2.2.2. Capa Difusora de gases.....	24
1.2.2.3. Capa catalizadora.....	14
1.2.2.4. Membrana electrolítica.....	24
1.3. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS.....	27
1.3.1 Principios teóricos de la radiación por microondas.....	27
1.3.2. Mecanismo de la polarización dipolar.....	28

1.3.3. Mecanismo de conducción.....	29
1.3.4. Radiación microondas Vs métodos de calentamiento convencional.....	30
1.4. PROCESOS SOL-GEL.....	32
1.4.1. Generalidades.....	32
1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	34
1.5.1. Difracción de Rayos X.....	34
1.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	35
1.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	36
1.5.4. Espectroscopía dispersiva de la energía.....	37
1.5.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico.....	38
1.5.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	38
JUSTIFICACIÓN.....	42
OBJETIVOS.....	43
Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. SÍNTESIS DE LOS OXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO.....	44
2.1.1. Síntesis 1.....	46
2.1.2. Síntesis 2.....	46
2.2. MODIFICACIÓN DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO CON LOS OXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO.....	47
2.2.1. Membrana modificada por un proceso sol-gel.....	47
2.2.2. Membrana modificada empleando un sistema de microondas.....	48
2.3. ABSORCIÓN DE AGUA.....	48
2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	48

Capítulo 3. RESULTADOS

3.1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO.....	50
3.1.1. Síntesis 1.....	50
3.1.2. Síntesis 2.....	53
3.2. DOPAJE DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO CON LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO.....	55
3.2.1. Análisis por XRD.....	56
3.2.2. Análisis por EDS y SEM.....	57
3.2.3. Porcentaje de absorción de agua.....	60
3.2.4. Análisis por TGA y DTG.....	60
3.2.5. Análisis por Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	64
CONCLUSIONES.....	69
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	71

INTRODUCCIÓN

La energía es , ha sido y seguirá siendo un factor primordial para el desarrollo económico y social de nuestra sociedad, y por lo tanto es indispensable aprovechar los recursos energéticos con los que contamos de manera eficiente y sustentable.

Los hidrocarburos (carbón, petróleo y gas natural) son las principales fuentes de energía de las cuales aun dependemos en gran medida. Sin embargo, las evidencias de que su agotamiento se aproxima son cada vez más preocupantes. Ante estas circunstancias, resulta primordial el uso de las energías renovables, y la aplicación de dispositivos generadores de energía más eficientes y menos agresivos con el medio ambiente. Entre estos tipos de dispositivos se encuentran las celdas de combustible, como lo son las de hidrógeno que emplean membranas de intercambio protónico tipo poliméricas (celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones “PEMFC”, por sus siglas en inglés)

Este tipo de celda produce energía eléctrica a bajas temperaturas y con pocas emisiones de contaminantes dañinos al medio ambiente y cuyo tamaño se puede adaptar a necesidades concretas. Sin embargo, es necesario reducir los costos de estos sistemas, así como mejorar el comportamiento y la durabilidad de los mismos para que sean competitivos ante los medios convencionales de combustión.

En estos dispositivos, el estado de hidratación de la membrana intercambiadora de protones tipo Nafion® es un parámetro esencial en la obtención un alto rendimiento y durabilidad [1]. Los principales inconvenientes en el uso de estos electrolitos sólidos son: altos costos y baja conductividad protónica a temperaturas mayores a 100°C debido a su deshidratación. Es por esto, que membranas con componentes orgánicos - inorgánicos basados en Nafion® y rellenos inorgánicos han sido analizados [2,3].

El uso de TiO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 y WO_4 en la elaboración de membranas basadas en Nafion® presentan características muy prometedoras tales como

buena estabilidad térmica, aumento de la conductividad y la absorción de agua, mostrando estabilidad del material a temperaturas de hasta 170°C [4].

Uno de estos materiales que ha sido empleado es el óxido de zirconio estabilizado con itrio, que es usualmente usado como electrolito en la tecnología en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés). Este material exhibe una apropiada conductividad iónica. [5], y posee una buena estabilidad química a la oxidación o reducción al medio ambiente [6].

Diversas técnicas han sido usadas para sintetizar este compuesto: procesos hidrotérmicos [7], pirólisis [8], método del precursor polimérico [9] y método sol-gel [2].

La síntesis asistida por microondas es otra forma para producir compuestos inorgánicos que ha empezado a tornarse atractiva para los químicos debido a las ventajas que presenta frente a los métodos convencionales. Solo unas pocas publicaciones informaron sobre síntesis asistidas por microondas de zirconio [10, 11,12].

Partículas de tamaño nanométrico de óxidos de itrio y zirconio pueden ser producidas por síntesis asistidas por microondas, polvos de alta superficie específica se producen a bajas temperaturas (alrededor de 160 °C) en tiempos cortos, además al aplicarse un tratamiento térmico posterior a la síntesis se logra aumentar el tamaño del grano y la cristalinidad del material. El uso de cloruros de zirconio e itrio en soluciones alcohólicas asociadas con etóxido de sodio, son condiciones más económicas y más sencillas en comparación con los clásicos métodos sol-gel. [10].

Los óxidos de zirconio e itrio fueron sintetizados, empleando el método de síntesis asistida por microondas, obteniendo partículas de tamaño nanométrico de una forma rápida y de forma reproducible, a condiciones de temperatura y de potencia controladas en el sistema Synthos 3000 multimodal de la compañía Anton Paar.

Obtenidos los óxidos de zirconio e itrio, se plantearon tres alternativas para modificar la membrana intercambiadora de protones tipo Nafion[®] con ellos. Dos métodos por vía sol-gel y el otro empleando el método de síntesis asistida por microondas. Las membranas fueron caracterizadas en su morfología, composición química, capacidad de absorción de agua, estabilidad térmica y conductividad protónica.

Se obtuvo con el método sol-gel un mayor porcentaje de absorción de los óxidos de zirconio e itrio en comparación con el método de dopaje mediante el reactor de microondas.

Membranas dopadas que mostraron una mejoría en su capacidad de absorción de agua, de igual forma se analizaron las membranas por medio de termogravimetría, observándose un mejor comportamiento a temperaturas de hasta 150°C, registrando una menor pérdida de agua en comparación a una membrana intercambiadora de protones no dopada.

Finalmente se les realizó un análisis por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica, obteniendo membranas intercambiadoras de protones con una menor resistencia a la transferencia de protones, y por lo tanto un material con una mejor conductividad; este comportamiento es apreciable en la membrana dopada por el método al que designaremos por la letra “**A**” y por el método de dopaje asistido por microondas. La membrana dopada por el otro método sol-gel al cual llamaremos el método “**B**” muestra valores de resistencia más altos que en los otros dos métodos empleados.

Capítulo 1. ANTECEDENTES GENERALES

1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química en energía eléctrica de manera eficiente produciendo agua y calor como subproductos si se emplea hidrógeno como combustible (figura 1).

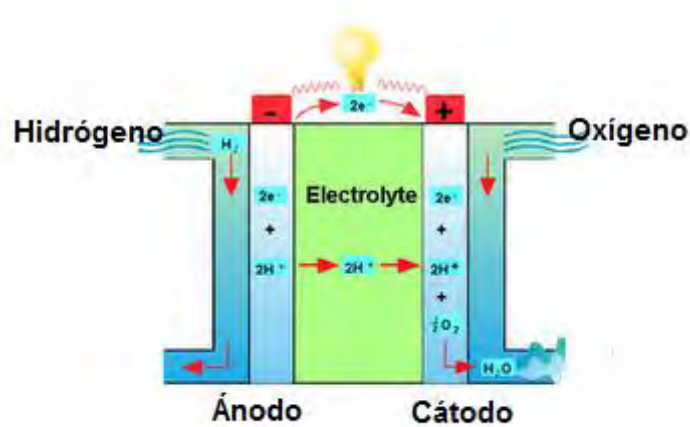


Fig. 1. Funcionamiento básico de una celda de combustible.

La primera celda de combustible fue desarrollada en 1843 por Sir William Grove, quien utilizó materiales parecidos a los empleados hoy en día para la fabricación de las celdas de combustible de ácido fosfórico.

Los diferentes tipos de celdas de combustible se caracterizan generalmente por el material de su electrolito. El electrolito es la sustancia que sirve como puente para el intercambio de iones entre el ánodo y el cátodo.

1.1. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLES

Los diversos tipos de celdas de combustible desarrollados o fabricados actualmente tienen características que los hacen especialmente atractivos para ciertas aplicaciones. A continuación se presenta los tipos de celdas de combustible.

1.1.1. Celdas de combustible alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés)

Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta 70%. Este tipo de celda utiliza hidróxido de potasio como electrolito.

Las AFC operan alimentando el ánodo con H_2 puro y el cátodo con O_2 puro (figura 2). Uno de los inconvenientes de trabajar con estos gases a baja presión (1-2 bar) para llegar a la temperatura de operación es el empleo de catalizadores de metales nobles. Lo cual limita actualmente el empleo de este tipo de celda a un número muy reducido de aplicaciones.

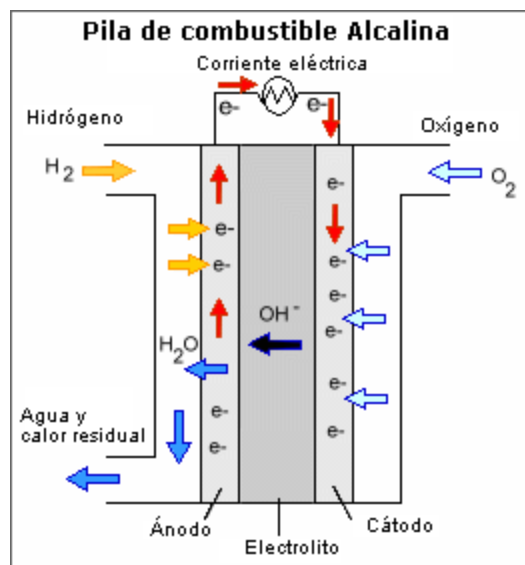


Fig. 2. Esquema de una celda de combustible tipo alcalina (AFC).

1.1.2. Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés)

Este es el tipo de celda de combustible más desarrollado a nivel comercial y ya se encuentra en uso en aplicaciones tan diversas como clínicas, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas, etc. Las Celdas de Combustible de ácido fosfórico usan líquidos de este ácido como medio electrolítico, generan

electricidad a más del 40% de eficiencia y cerca del 85% si el vapor que ésta produce es empleado en cogeneración, comparado con el 30% de la más eficiente máquina de combustión interna. Las temperaturas de operación se encuentran en el intervalo de 175-200 °C. Al poder tolerar el CO₂ pueden funcionar con combustibles derivados del carbono como metanol o etanol.

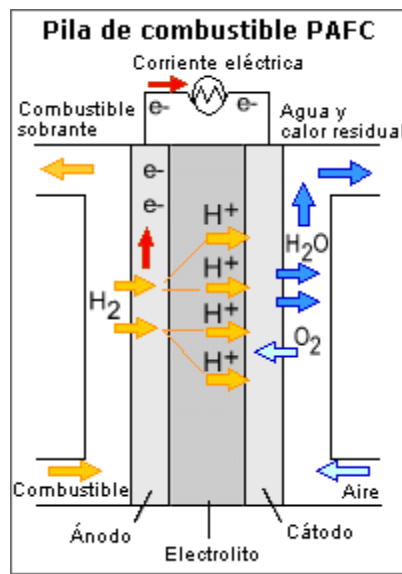


Fig. 3. Esquema de una celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).

La reacción total en las celdas de combustible es la combinación de Hidrógeno con Oxígeno produciendo agua (figura 3). Esta reacción es distinta de la combustión convencional de Hidrógeno y Oxígeno. En lugar de que se libere el total de energía libre como calor, parte de esta energía es liberada directamente como electricidad. El balance de energía se completa con la liberación de calor, reflejada en el aumento de la temperatura en la celda de combustible.

1.1.3. Celdas de carbonato fundido (MCFC, por sus siglas en inglés)

Las celdas de combustible de carbonato fundido se utilizan en la actualidad para plantas de energía de carbón en la producción de electricidad. Las MCFC son celdas de combustible de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto de una mezcla de sales de carbonato fundidas dispersas en una matriz cerámica porosa y químicamente inerte de óxido de litio-aluminio (figura 4). No es necesario

el uso de metales nobles como catalizadores, ya que la temperatura de operación es alta (600 °C), lo que reduce los costos.

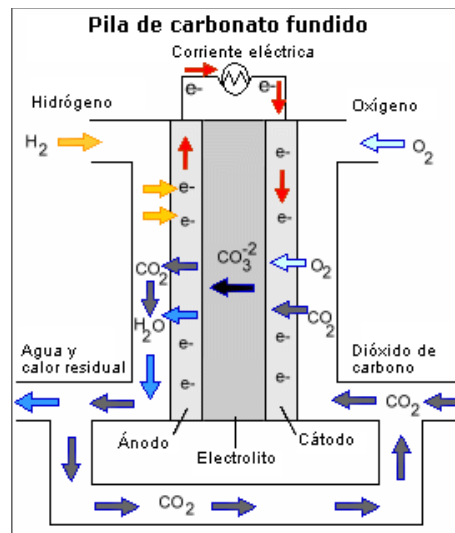


Fig. 4. Esquema de una celda de combustible de Carbonato Fundido (MCFC)

Las celdas de carbonato fundido no son propensas a la contaminación por CO_2 , permitiendo el uso de combustibles gases fabricados a partir del carbón. La desventaja más importante de esta tecnología es la durabilidad. Las altas temperaturas a las que operan estas pilas y el electrolito corrosivo que se utiliza en ellas, hacen que sus componentes se deterioren, reduciendo la duración de la celda.

1.1.4. Celdas de óxido sólido (SOFC, por sus siglas en inglés)

El electrólito de estas celdas está compuesto por óxidos refractarios dopados que exhiben, aún en estado sólido, una considerable conductividad iónica a altas temperaturas. Estas celdas operan a temperaturas del orden de 800-1000°C. El electrolito más comunmente usado consiste en una lámina (40 μm) de zirconia (ZrO_2) dopada con aproximadamente 10% (en moles) de ítria (Y_2O_3) que a altas temperaturas se torna conductora iónica, siendo el ion móvil el O^{2-} (figura 5). Al operar a temperaturas tan altas no es necesario el empleo de catalizadores tan caros, reduciéndose el costo total de la pila.

El rendimiento de la reacción de conversión de combustible en electricidad en este tipo de pilas es del 50- 60%. Con cogeneración (captación y utilización del calor que desprende el sistema) el rendimiento total puede aumentar hasta el 85%.

Las altas temperaturas afectan también la duración de los materiales que se utilizan. El desarrollo de materiales a bajo precio y de larga duración a las temperaturas a las que funciona la pila, es la clave del reto tecnológico al que se somete esta tecnología. En la actualidad, se están desarrollando pilas SOFC que funcionan a 800 °C o menos, para minimizar los problemas de duración y reducir su costo.

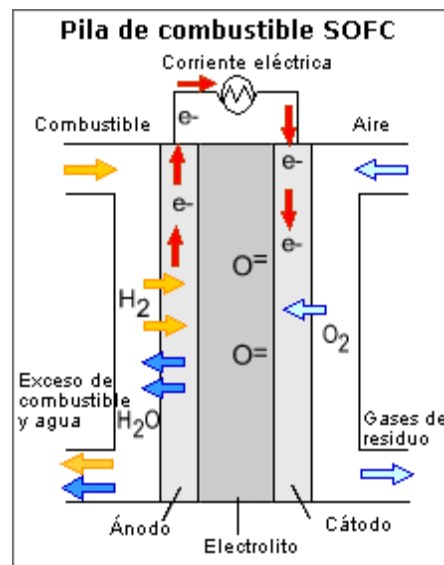


Fig. 5. Esquema de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

1.1.5. Celdas de combustible de metanol directo(DMFC)

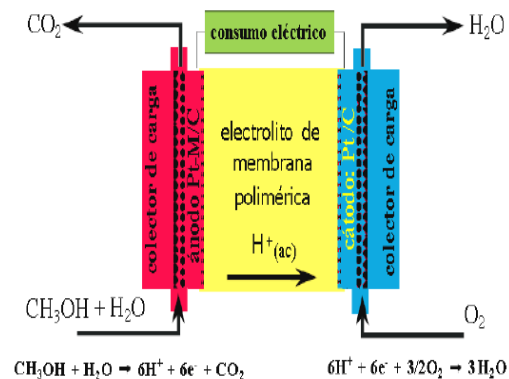
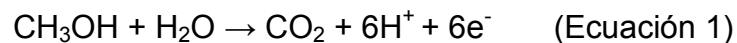


Fig. 6. Esquema de una celda de combustible de Conversión directa de metanol (DMFC).

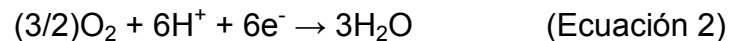
Debido a los problemas existentes en cuanto al almacenamiento y producción de hidrógeno, se han realizado estudios con otros tipos de combustibles. Dando origen a las celdas de combustible de conversión directa de metanol, que como su nombre lo indica, usan metanol como combustible en este tipo de celdas. El metanol líquido se oxida directamente en el ánodo. Esta celda no utiliza hidrógeno, trabaja a bajas temperaturas, y es relativamente nueva en comparación a las otras celdas. Este tipo de celda no requiere de un voluminoso y pesado sistema de almacenamiento de hidrógeno o de un subsistema reformador. Esta es una ventaja, en términos de simplicidad y costo.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en este tipo de celdas de combustible son:

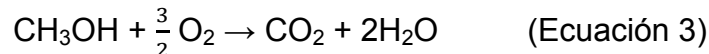
Ánodo:



Cátodo:



Reacción Total:



Como se puede apreciar en la ecuación 1 y 3, el proceso de oxidación origina la formación de subproductos como el CO_2 . Las celdas de combustible de metanol directo necesitan como catalizador el platino cuya cantidad es todavía muy costosa en comparación a las del tipo PEM.

1.2. CELDAS DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

Estas celdas de combustible en comparación a las otras celdas operan a bajas temperaturas (entre $60\text{-}100^\circ\text{C}$), tienen una alta densidad de potencia, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y

son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial rápida, tal como en el caso de automóviles.

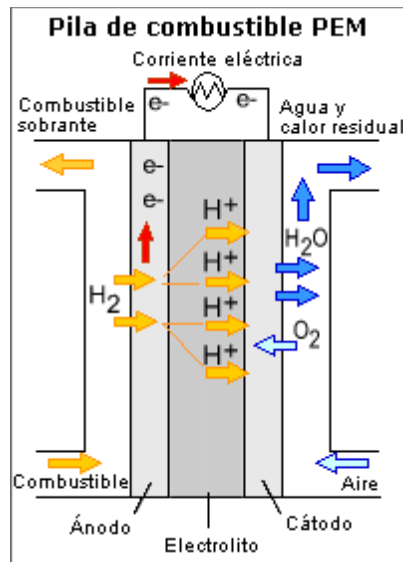


Fig. 7. Esquema de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).

Estas celdas usan un polímero conductor de protones como electrolito, el tipo de membrana comercial usualmente usada es Nafion[®]. Entre el ánodo y el cátodo está la membrana. Además requieren de un catalizador comúnmente formado por Platino, el cual tiene la ventaja de ser resistente a la corrosión, pero su costo es muy elevado. El uso de este elemento se ha reducido con el mejoramiento de los materiales utilizados y las técnicas de fabricación.

Como el electrolito usado es ácido, éste tolera el CO₂ permitiendo que con ello este tipo de celdas opere con combustibles reformados de productos fósiles. Para ello el sistema requiere de un reformador o reactor químico que permita obtener el hidrógeno a partir de otro combustible más común y manejable como el gas natural, metanol u otro.

Dado que este tipo de celdas opera a bajas temperaturas (60-100°C) existe una mayor sensibilidad a la degradación del catalizador por parte del monóxido de carbono. A bajas temperaturas las concentraciones de CO son mayores,

disminuyendo la eficiencia de la celda. De este modo, en caso de utilizar un combustible diferente del hidrógeno, el monóxido de carbono proveniente de la vaporización del combustible fósil debe ser reducido. La estructura del polímero es una membrana polímero orgánica sólida (figura 8).

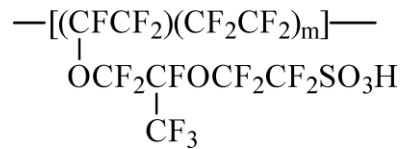


Fig. 8. Estructura química de la membrana Nafión® de DuPont®

1.2.1. Configuración básica de una PEMFC

Los dos electrodos están separados por medio de una membrana que es un aislante eléctrico pero a la vez un conductor iónico (electrolito polimérico). En una celda de combustible tipo PEM, el reactante anódico es hidrógeno que es oxidado para formar protones; en el cátodo, el oxígeno es reducido y forma agua con los protones que son transportados a través de la membrana de conducción protónica (figura 7). Las reacciones que ocurren en este tipo de celda son:

En el ánodo, $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (Ecuación 4)

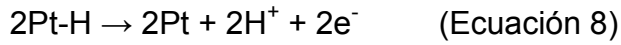
En el cátodo, $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (Ecuación 5)

La reacción total es, $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \text{energía eléctrica}$ (Ecuación 6)

La densidad de máxima potencia está alrededor de 1 W/cm^2 que se consiguen al suministrar el gas a presión; de este modo lleva a la necesidad de operar a una presión de 5 bares, y una pérdida alrededor del 12% de su rendimiento [13].

A una baja presión de operación la densidad de potencia está por debajo del valor dado y se encuentra alrededor de 0.5 W/cm^2 . De igual forma, el platino participa en el proceso catalítico de formación de protones; como se observa en las ecuaciones 7 y 8 [14]:





Los electrones liberados en estas reacciones circulan a través del material de interconexión generalmente placas bipolares de grafito. El flujo de electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo, produce la corriente eléctrica. El potencial eléctrico ideal generado por una pila de combustible viene dado por la ecuación de Nernst (ecuación 9):

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{Ecuación 9})$$

La ecuación de Nernst permite calcular el potencial ideal (expresado en volts) de una celda de combustible en función de la temperatura y de las concentraciones de reactivos y productos [15].

Donde E_0 es el potencial redox estándar ($T=25^\circ\text{C}$, concentración 1 Molar), R es la constante de los gases (8.31 J/Kmol), T la temperatura absoluta y F la constante de Faraday (96.6 kJ/mol).

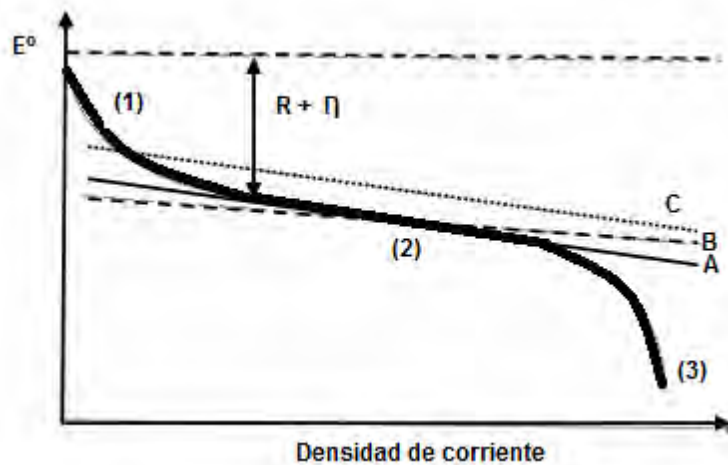


Fig. 9. Curva característica de una celda tipo PEM.

La figura 9 muestra la curva característica de una celda de combustible tipo PEM. Por medio de la curva, diferentes contribuciones en la formación del potencial de la celda pueden ser explicados. E^0 , el potencial termodinámico reversible, es el potencial que puede ser medido en una configuración sin corriente, también

llamado potencial de reposo. Para este tipo de celda, el potencial de reposo aumenta a 1.23 V. El decaimiento exponencial inicial de el voltaje con incremento en la densidad de corriente en la primera región de la curva denotada por (1) es causada por la cinética de los electrodos. Esta parte puede ser mejorada por las características de la capa electrocatalítica. La región de la curva (2), es llamada región de pérdida óhmica: aquí hay una relación lineal debido a la resistencia óhmica de los componentes de la celda que se observa subrayada con la línea continua A. las desviaciones del potencial de reposo E^0 son por lo tanto causadas por contribuciones óhmicas (R) y contribuciones causadas por el sobrepotencial η (denotado por la suma de $R + \eta$). Finalmente, en la región (3) se encuentran asociadas las limitaciones en el transporte de masa las cuales llevan a un fuerte descenso del potencial con un incremento en la densidad de corriente. Estas limitaciones de transporte son causadas por varios factores, la difusión de los gases reactivos es limitada, los productos líquidos de la reacción conllevan al bloqueo de los canales decreciendo el rendimiento de la celda.

La optimización de la celda está guiada principalmente por dos estrategias: una mejor conductividad llevaría a una pendiente menos pronunciada de la curva de resistencia óhmica, ejemplificado por la línea de puntos B. Por lo tanto, un aumento en la conductividad tiene sólo un efecto menor sobre el rendimiento general. Para subrayar la importancia de la pérdida óhmica y el sobrepotencial, hay que comparar las diferentes aportaciones: con una densidad de corriente $i_0 = 1500 \text{ mA/cm}^2$, la pérdida óhmica es aproximadamente 80 mV; sin embargo, el sobrepotencial perdido en esta densidad de corriente asciende a 400 mV²⁻³, que subraya la importancia de mejorar los electrocatalizadores.

Otra estrategia más eficaz por lo tanto, tendría por objeto la región (1): aquí, una disminución de la sobrepotencial de activación y una mejora de la cinética de los electrodos que conducen a un cambio general de la curva de voltajes más elevados, como lo describe la línea de trazos C [14].

1.2.2. Partes de una PEMFC

1.2.2.1. Placas bipolares

Una placa bipolar actúa como ánodo y cátodo a la vez. Ésta debe permitir el fácil flujo de los electrones por lo que su resistividad debe ser baja. Las funciones de una placa bipolar son: permitir el flujo de los gases para que sean distribuidos en la capa difusora, coleccionar la corriente eléctrica, interconectar eléctricamente las celdas adyacentes a una pila, remover el exceso de agua producida por la reacción electroquímica en el cátodo y permitir la alimentación del líquido en el ánodo.

Las placas bipolares están hechas de grafito de alta densidad, metales (acero inoxidable y titanio) con o sin revestimientos en la superficie y materiales compuestos de carbón.

1.2.2.2. Capa Difusora de gases

La función de la capa difusora es la de difundir los gases uniformemente a la capa catalizadora, además de alimentar y remover de una manera efectiva el agua (líquido y vapor). Ésta se elabora a partir de tela de carbón poroso hidrofobizado con PTFE (Teflón). Una mezcla de negro de humo y teflón se deposita sobre la tela de carbón y se sinteriza alrededor de 450 °C para obtener una capa de carbón con un espesor entre 100 y 300 µm.

1.2.2.3. Capa catalizadora

La capa catalizadora consiste en un material conductor donde se encuentra soportado un catalizador. En las celdas de combustible de polímero de intercambiador de protones, el material de soporte más utilizado es el carbón o negro de humo, y como catalizador el Pt. En ella se lleva a cabo la reacción de oxidación del Hidrogeno (ROH) y la reacción de reducción del Oxigeno (RRO). La capa tiene un espesor entre 5 y 50 µm, y es colocada entre la capa difusora y la membrana electrolítica.

1.2.2.4. Membrana electrolítica

La función de la membrana electrolítica o membrana intercambiadora de protones es la de transportar los iones H^+ y separar el combustible (Hidrógeno) del gas oxidante (O_2 o aire). Estas membranas tienen un espesor entre 50 y 175 μm . Como su estructura molecular es a base de teflón, presentan una gran estabilidad química en medios reductores y oxidantes.

Uno de los tipos de membranas de intercambio protónico más utilizado es el Nafion[®], que corresponde al nombre comercial del compuesto de ácido perfluorosulfónico que está patentado por la empresa Dupont[®], y que fue desarrollado por Walter Grot a partir de modificaciones del Teflón[®]. El Nafion[®] es un buen conductor iónico. Esta propiedad de conducción iónica es posible gracias a la presencia de grupos de ácidos sulfónicos en la estructura de la matriz polimérica como se observa en la figura 8.

La característica principal del Nafion[®] es que tiene una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Estas membranas son ácidas y pueden tolerar CO_2 , por ello estas pueden operar con hidrocarburos como metanol. Operan a temperaturas relativamente bajas (60-100°C) y tienen una alta densidad de potencia. Las celdas tipo PEM necesitan humidificación de los gases de entrada debido al mecanismo de transferencia de iones de la membrana. La humidificación previene la deshidratación de la membrana de polímero, lo cual podría resultar en una alta resistencia eléctrica. Por lo cual es necesario el uso de otros agentes químicos en su estructura para mejorar sus propiedades y mejorar el rendimiento de la celda de combustible.

Los materiales para las membranas en este tipo de celda deben tener la capacidad de conducir protones. La elección de los materiales depende en que intervalo de temperatura este operando la celda. Para celdas de combustible que operan a temperaturas por debajo de 100 °C, llamadas celdas de combustible de baja-temperatura (LTFC). Se emplean materiales de intercambio catiónico como polímeros sulfatados, que requieren agua líquida para la disociación del

protón perteneciente al grupo ácido sulfónico que está unido al esqueleto del polímero. Para un intervalo de temperatura entre 100 y 200 °C donde la presión parcial del agua disminuye progresivamente con la temperatura, se emplean materiales como el ácido fosfórico, fosfatos ácidos o heterociclos que son capaces de donar y aceptar protones sin necesidad de la “molécula del vehículo” el agua tiene que ser utilizada como conductor de protones de electrolitos entre los electrodos de la celda de combustible [14].

Las celdas de combustible operadas en esta región de temperatura son llamadas “celdas de combustible de temperatura intermedia” (ITFC).

Numerosos estudios han sido realizados para mejorar las propiedades en general de las membranas intercambiadoras de protones. Propiedades como la capacidad de absorción y retención de agua, que incide directamente en la conductividad protónica de la membrana. De igual forma se han estudiado una gama de compuestos empleados como rellenos en la membrana intercambiadora de protones, a fin de elevar la estabilidad térmica de la matriz polimérica a temperaturas superiores a los 100°C. A continuación se expondrán algunos estudios relacionados con el mejoramiento de la membrana intercambiadora de protones para celdas de combustible.

El uso de diferentes óxidos inorgánicos como: TiO_2 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 y WO_4 han sido utilizados como dopantes en la matriz polimérica de la membrana intercambiadora de protones tipo Nafion[®], trabajando con porcentaje de 5% en peso, y empleando Nafion[®] líquido [4]. En este trabajo se logró mejorar la estabilidad térmica de la membrana, obteniendo un material estable a temperaturas por debajo de los 170°C.

En otro estudio, también es utilizado el óxido de titanio (TiO_2) para la modificación de la membrana intercambiadora de protones [3]. Obteniendo una mejoría en las membranas de intercambio protónico, operando a bajas humedades relativas y a temperaturas por encima de los 100°C.

El uso de óxido de zirconio con un alto grado de acidez también ha sido utilizado para mejorar la retención de agua y la estabilidad térmica hasta los 150°C de la membrana intercambiadora de protones [16]. El óxido de zirconio también es empleado en combinación con otros óxidos como lo son: SiO₂ y P₂O₅ [17], con el fin de mejorar la conductividad protónica de la membrana intercambiadora de protones. El óxido de silicio ha sido empleado para formar membranas híbridas tipo Nafion®-SiO₂ [18], mostrando un comportamiento muy parecido a una membrana intercambiadora de protones sin modificar.

1.3. SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

En general, la mayoría de las reacciones orgánicas se han calentado utilizando equipos tradicionales de transferencia de calor, como baños de aceite, baños de arena y las chaquetas de calefacción. Estas técnicas de calentamiento, sin embargo, son bastante lentas y originan un gradiente de temperatura en la muestra. El uso de la irradiación por microondas como fuente de calor es un procedimiento alternativo de introducción de energía en los procesos de síntesis química que está adquiriendo gran importancia en los últimos años. Las técnicas convencionales de calentamiento, están siendo sustituidas por el uso de irradiación por microondas. Lo que ha llevado a un aumento en el número de publicaciones científicas que utilizan este procedimiento. Mostrando grandes ventajas frente a los métodos tradicionales como son la reducción en los tiempos de reacción de horas a minutos, la mejora de los rendimientos y la selectividad en la reacción.

1.3.1 Principios teóricos de la radiación por microondas

En el espectro electromagnético (figura 10), la región de microondas se encuentra entre la radiación infrarroja y las ondas de radio, en un intervalo de frecuencias entre 1GHz y 300 GHz y longitudes de onda entre 1 mm y 30 cm [19].

La capacidad que poseen algunos sólidos o líquidos de transformar energía electromagnética en calor, es el principio de que se vale la calefacción dieléctrica con microondas. Este modo de conversión de la energía tiene muchos atractivos

en química, ya que su magnitud depende de las propiedades dieléctricas de las moléculas, lo que puede ser utilizado para lograr un calentamiento de forma selectiva.

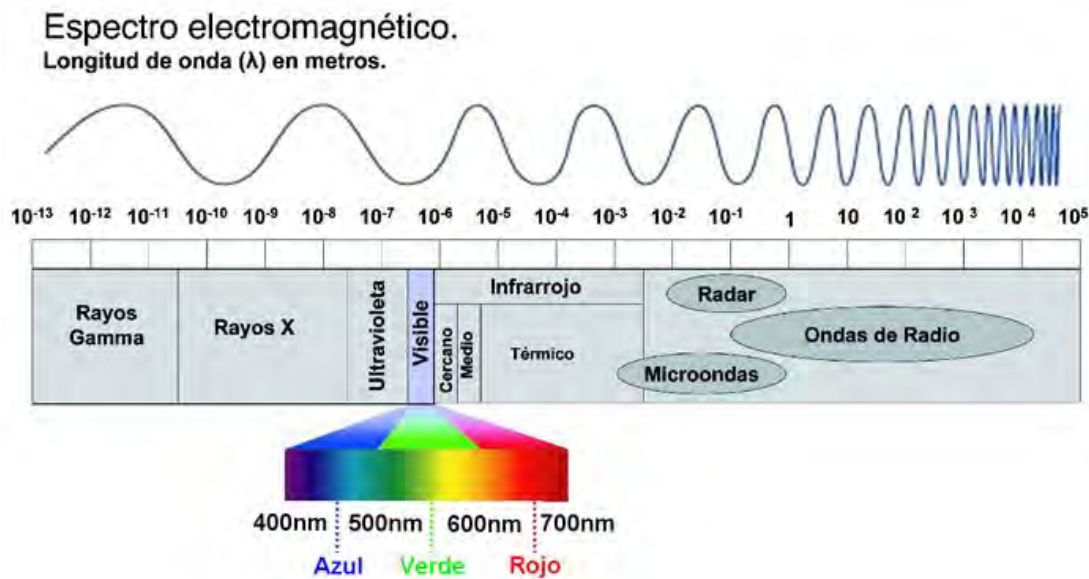


Fig. 10. El espectro Electromagnético.

La radiación electromagnética está formada por una componente eléctrica y otra magnética. Los dos mecanismos de transferencia de energía de la radiación microondas para conseguir el calentamiento de la muestra son la polarización dipolar y la conducción iónica.

1.3.2 Mecanismo de la polarización dipolar

Es una interacción en la cual las moléculas polares intentan alinearse sobre sí mismas a medida que un campo eléctrico generado por la radiación de microondas cambia (figura 11). La molécula intenta orientarse mediante un movimiento rotacional en la dirección del campo, consiguiendo de esta forma una transferencia de energía [19].



Fig. 11. Moléculas dipolares que tratan de alinearse con un campo eléctrico oscilante.

El campo eléctrico aplicado es el encargado de proporcionar la energía para que se realice dicha rotación. En los gases, por tener suficiente espacio entre las moléculas el alineamiento es rápido al aplicársele el campo eléctrico, mientras que en los líquidos no es probable una alineación instantánea debido a la presencia de otras moléculas. En las moléculas de un líquido dicha capacidad de alineamiento al ser sometidos a un campo eléctrico varían de acuerdo a la viscosidad del líquido y al trabajar con diferentes frecuencias. Al ser sometida a una radiación de baja frecuencia, la molécula girará en fase con el campo eléctrico oscilante. El efecto de calentamiento por esta alineación completa es pequeño. Sin embargo, al aplicarse un campo eléctrico de alta frecuencia, los dipolos no tienen suficiente tiempo suficiente para responder en el campo oscilante y no giran. Por lo que no se lleva a cabo la transferencia de energía, y por lo tanto no hay calentamiento.

La frecuencia aplicada debe ser lo suficientemente baja para que los dipolos generen una respuesta a los campos eléctricos y por lo tanto giren. La frecuencia es, sin embargo, no lo suficientemente alta como para que la rotación siga con precisión la dirección del campo. Por lo tanto, como el dipolo se reorienta para alinearse con el campo eléctrico, el campo ya está cambiando y genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y la de los dipolos. Esta diferencia de fase hace que la energía que se pierde del dipolo por la fricción molecular y colisiones, genere un calentamiento dieléctrico.

1.3.3 Mecanismo de conducción

El mecanismo de la conductividad conlleva a una mayor capacidad de generación de calor que el mecanismo dipolar [19]. Esta generación de calor se debe a la presencia de especies iónicas. El campo eléctrico aplicado genera un movimiento iónico (figura 12), por el cual las moléculas iónicas en respuesta tienden a rotar

orientándose en dirección al campo aplicado por la radiación de microondas, lo que origina la producción de un supercalentamiento. Este mecanismo de conducción se ve afectado por la temperatura de la sustancia, debido al incremento de la temperatura, la transferencia de energía se vuelve más eficiente.

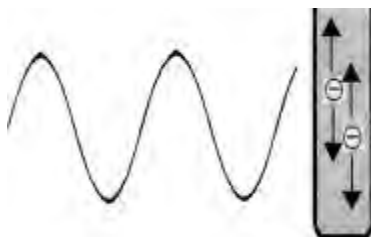


Fig. 12 Partículas cargadas en una solución siguiendo el campo eléctrico aplicado.

En general, compuestos con constantes dieléctricas elevadas tienden a calentarse rápidamente con ondas de microondas, mientras que sustancias menos polares o compuestos sin momento dipolar absorberán poco calor. Ya que la capacidad de respuesta de una molécula ante un campo eléctrico aplicado, es dependiente de propiedades dieléctricas como la permitividad del material, ϵ (que se expresa relativa al vacío como $\epsilon\nu$) y la constante dieléctrica, ϵ' . El calentamiento del material se produce por procesos de fricción [20] que se presentan entre las moléculas polares, cuya velocidad de rotación se ve aumentada por causa de la radiación de microondas. La fricción con las moléculas próximas debido a esta rotación provoca la generación de calor.

Lo que se observa es que la potencia transmitida al medio de reacción es proporcional al cuadrado del momento dipolar del estado de transición. Por lo tanto, cuanto más polares sean los estados de transición que participan en la reacción mayor será la potencia transmitida.

1.3.4. Radiación microondas vs métodos de calentamiento convencional

La radiación por microondas presenta muchas ventajas [21] frente a los métodos de calefacción tradicionales. Una de las principales ventajas es la disminución en los tiempos de reacción, ya que la eficiencia de transmisión energética es mayor

cuando existe, al menos, una especie polar en el medio proveniente de las microondas.

Otra gran ventaja es la posibilidad de efectuar reacciones en condiciones más críticas de presión y temperatura, observándose grandes aceleraciones en las velocidades de reacción.

El uso de la radiación de microondas suele llevar asociado una minimización de reacciones secundarias, por lo que los rendimientos suelen ser más elevados que con los métodos de calefacción tradicionales. Además existe la posibilidad de trabajar sin disolvente, lo que supone una mejora en cuanto a la producción de compuestos agresivos con el medio ambiente.

De acuerdo a la polaridad, los materiales interaccionan de distinta manera con la radiación microondas, por lo que se puede obtener un calentamiento selectivo de las especies polares.

Si se analiza el gradiente de temperatura en el medio de reacción en condiciones de microondas y se compara con el obtenido con los métodos de calentamiento tradicionales se puede observar que estos gradientes están invertidos [22].

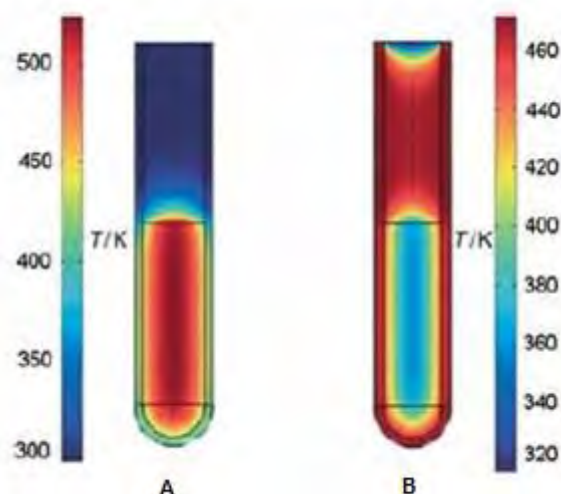


Fig. 13. Calentamiento por métodos tradicionales (B) y por síntesis asistida por microondas (A).

En la figura 13 se observan los inversos de los gradientes de temperatura entre condiciones de microondas y baño de aceite.

En condiciones tradicionales el calor se transmite desde el exterior hacia el interior por convección y conducción. Sin embargo, en condiciones de radiación por microondas el calor se origina por el contacto de las moléculas con dicha radiación en el medio de reacción y este calor interno se transmite hacia el exterior (Figura 13).

La energía de microondas se disipa directamente sobre la muestra calentada, por lo tanto el interior del objeto puede calentarse sin mediación de calefacción conductiva y generalmente las temperaturas en el interior del objeto suelen ser superiores a las de la superficie. Por esto la calefacción con microondas es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie. De ahí que sea ventajoso emplear recipientes cilíndricos que tienen baja relación superficie/volumen, en vez de recipientes esféricos en los cuales esta relación es grande.

1.4. PROCESOS SOL-GEL

1.4.1. Generalidades

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un sol puede ser usado para generar polímeros inorgánicos de los cuales se pueden obtener materiales cerámicos. En la técnica de sol-gel se parte de un precursor o compuesto inicial para formar la solución coloidal (sol) posteriormente las condiciones de la solución se alteran de tal forma que las partículas tienden a polimerizarse entre sí hasta formar un gel.

Los precursores pueden ser de tipo inorgánico como una sal u orgánicos como un alcóxido. Los alcóxidos son los tipos de precursores más ampliamente usados en el campo de la técnica de sol-gel.

Un alcóxido está compuesto de un ion metálico unido por medio de un enlace de oxígeno con uno o más ligando del tipo “alcoxi”. Un grupo alcoxi es formado al remover un protón del grupo hidroxilo presente en un alcohol.

En el caso de precursores orgánicos, la dispersión coloidal se obtiene sometiendo a una reacción de hidrólisis. Los alcóxidos metálicos son precursores populares debido a que reaccionan rápidamente con el agua, es decir que se hidrolizan fácilmente.

En una reacción de hidrólisis, un ion hidroxilo está enlazado al átomo metálico del precursor; como lo muestra la ecuación 11.



La letra “R” representa un protón u otro ligando, “OR” es un grupo alcoxi, dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa; es decir que todos los grupos OR son reemplazados por grupos OH.

Así mismo la reacción puede detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse entre sí en una reacción de condensación.

Por definición, la condensación libera una pequeña molécula como agua o alcohol. Este tipo de reacción puede continuar hasta construir moléculas cada vez más grandes por medio del proceso de polimerización.

Un polímero puede alcanzar una estructura tridimensional, si un monómero puede formar más de dos enlaces; no hay límite en el tamaño que la molécula pueda alcanzar. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de forma tal que se extienda por toda la solución se dice que dicha sustancia es un gel. El punto de gelación es el tiempo en el cual el último enlace de la molécula gigante es formado. Por lo tanto un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo embebido en una fase líquida continua.

La formación de enlaces no se detiene en el punto de gelación, el envejecimiento consiste en el proceso de cambio en la estructura y propiedades del gel después del punto de gelación. El envejecimiento puede involucrar procesos adicionales de condensación, disolución y reprecipitación de monómeros o transformaciones de fase dentro de las fases líquida o sólida.

El proceso final consiste en eliminar el solvente del gel, por evaporación en condiciones normales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado, moldear piezas, u obtener polvos o membranas. En la mayoría de los casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400-1000°C [23].

Los materiales obtenidos por el método de sol-gel son útiles para la preparación de cerámicos densos, pero presentan otros puntos de interés como la alta porosidad y la alta área específica que poseen. Así mismo se ha encontrado que el gel seco contiene muchos sitios que ofrecen oportunidades para que sucedan nuevas reacciones.

Entre las desventajas del proceso están el alto costo de las materias primas, el encogimiento que acompaña a los procesos de secado y sinterización, los tiempos de procesamiento y la formación de grietas en capas gruesas y monolitos [23].

1.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.5.1. Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés)

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para identificar las fases cristalinas de los materiales y medir las propiedades estructurales sobre las fases del material. La DRX se refiere a la dispersión de los rayos X por las unidades de un sólido cristalino. Los patrones de dispersión (o difracción) se utilizan para deducir el arreglo de las partículas en un sólido.

La Ley de Bragg describe la forma en que se lleva a cabo la dispersión de los rayos X. Para entender cómo se genera un patrón de difracción, considérese la dispersión de los rayos X por los átomos de dos planos paralelos (figura 14).

Al principio los dos rayos incidentes están en fase. El rayo incidente superior es dispersado, o reflejado, por un átomo del segundo plano. Para que estos dos rayos entren en fase, la distancia adicional que debe recorrer el rayo inferior debe ser múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos X, es decir:

$$SQ + QT = 2d \sin \theta = n\lambda \quad , \quad (\text{Ecuación 12}) \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Donde θ es el ángulo entre los rayos X del plano del cristal, d es la distancia entre los planos adyacentes, Q es el átomo del segundo plano, S es la onda incidente y T la onda dispersada. Las ondas reforzadas producen una mancha oscura en una película fotográfica para cada valor de θ que satisfaga la ecuación de Bragg.

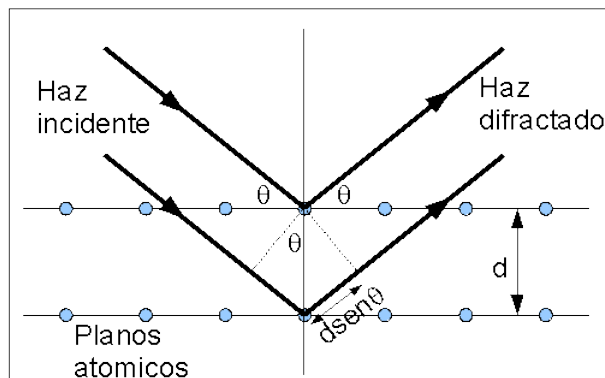


Fig.14. Ley de Bragg.

1.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés)

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica empleada en el análisis de las características micro estructurales en muestras sólidas, gracias a la elevada resolución que depende del equipo, su ampliación de hasta 100,000X y a la profundidad de campo que alcanza, lo que conlleva a una visualización tridimensional logrando así, un análisis de la morfología y estructura de la muestra.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, sobre una muestra. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la

muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica ampliada de la muestra.

1.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés)

La formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión puede ser entendida a partir de un diagrama de rayos y lentes ópticos. Cuando un cristal de distancia interplanar d es irradiada con haces de electrones de longitud de onda λ , se produce un patrón de ondas difractadas de acuerdo a la ley de Bragg (Ecuación 12).

Los electrones difractados forman puntos de difracción en el plano focal, que en otros términos es el espacio recíproco, mientras que el espacio en el plano imagen es el espacio real. En un microscopio electrónico, el uso de lentes permite el arreglo de puntos de difracción proyectado sobre una pantalla obteniendo así el patrón de difracción de electrones. Un haz de electrones tiene una longitud de onda asociada, mediante la relación de De Broglie (Ecuación 13).

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde h ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$) es la constante de Planck y p el momento lineal de los electrones. Si se expresa la ecuación en términos de la energía o en términos del potencial de aceleración del haz de electrones, se obtiene que la longitud de onda se pueda expresar mediante las ecuaciones 14 y 15.

$$\lambda = \frac{1.226}{\sqrt{E}} \text{ nm} \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\lambda = \frac{0.0388}{V} \text{ nm} \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde λ está en nanómetros, la energía E del haz está en electrón-volts ($1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$), y el voltaje de aceleración de los electrones V en kilovolts (kV).

1.5.3.1. Diagrama de la geometría de la difracción de electrones en TEM

En materiales cristalinos, el arreglo periódico de los átomos difracta a los electrones en ángulos bien definidos de acuerdo a la ley de Bragg. Por ejemplo: para un haz de electrones con una energía de 100 KeV, la longitud de onda de los electrones es de $\lambda = 0.0037$ nm. Sustituyendo este valor en la ecuación 13, se obtiene que los ángulos de difracción son del orden de 10^{-3} radianes, por lo tanto la difracción ocurre solo cuando los planos de átomos están casi paralelos al haz incidente (figura 15).

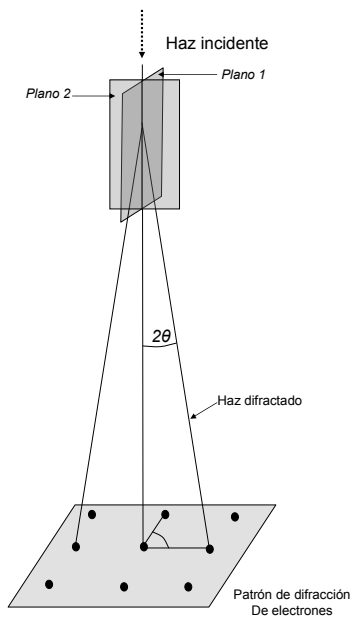


Fig. 15. Esquema de la geometría de la difracción de electrones en TEM.

Para ángulos muy pequeños se cumple que $\text{Sen}\theta \sim \theta$, bajo esta consideración la ley de Bragg queda expresada en la ecuación 16.

$$\theta \approx \lambda/2d \quad (\text{Ecuación 16})$$

1.5.4. Espectroscopía dispersiva de la energía (EDS por sus siglas en inglés)

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X es la medición de rayos-X emitidos durante el bombardeo de electrones en un microscopio electrónico (SEM o TEM), para determinar la composición química de los materiales a escala nanométrica. Detectando las energías emitidas sobre el área que está siendo excitada por el haz de electrones; de esta forma, los elementos presentes en la muestra son determinados (análisis cualitativo). El índice de la detección de esos rayos X característicos, es usado para medir la cantidad de los elementos presentes (análisis cuantitativo).

Si el haz de electrones es barrido sobre el área de la muestra, entonces del sistema EDS se puede obtener mapas de los rayos-X que demuestran la variación espacial de los elementos en la muestra.

Un sistema EDS mide los rayos X de un rango grande de energía y da simultáneamente la información química exacta en segundos. El sistema consiste de un número importante de componentes: un detector de energía dispersiva de rayos X, un procesador de pulso para medir exactamente la energía de cada rayo X detectado, y un software como interfaz de control del sistema y el análisis de resultados.

1.5.5. Análisis térmico diferencial (DTG, por sus siglas en inglés) y termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés)

El análisis térmico diferencial se basa en el registro de los cambios de temperatura que tienen lugar cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante y en una atmósfera controlada, con respecto a una sustancia referencia térmicamente inerte. Por otra parte, con el análisis termogravimétrico se detectan variaciones de peso que se producen en el material al someterlo a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización.

1.5.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés)

La técnica de EIS analiza los efectos eléctricos de la interfase de los materiales (resistivo, capacitivo e inductivo) y permite estudiar la respuesta de un sistema en un rango muy amplio de frecuencias.

La EIS se ha adoptado como una técnica de análisis que resulta ser muy útil en diferentes áreas, como lo son el estudio de la cinética del electrodo, recubrimientos anticorrosivos, bacterias, celdas de combustible, polímeros conductores e incluso es empleado en caracterizar tejidos de origen animal o vegetal [24-29].

La Espectroscopia de Impedancias es una técnica relativamente nueva, al menos en sus aplicaciones en la electroquímica y temas de corrosión. Sus bases teóricas aún no han sido tratadas extensamente en textos estándares. Es por ello, que primeramente conviene expresar en términos generales, el análisis de la función de transferencia antes que ser más específica acerca de cómo la técnica EIS es empleada para analizar sistemas electroquímicos.

La respuesta de cualquier sistema lineal para cualquier perturbación de forma arbitraria, puede ser descrita por la función de transferencia.

$$H_{(s)} = \frac{V_{(s)}}{I_{(s)}} \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde s es la variable laplaciana, en el dominio de la frecuencia, $V(s)$ e $I(s)$ son las transformadas de Laplace del voltaje y la corriente dependientes del tiempo, respectivamente.

En términos de una excitación senosoidal, la función de transferencia llega a ser:

$$H_{(j\omega)} = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{V_{(j\omega)}}{I_{(j\omega)}} \quad (\text{Ecuación 18})$$

Donde F significa la transformada de Fourier, $V_{(j\omega)}$ e $I_{(j\omega)}$ son el voltaje y corriente debido a la excitación senosoidal. Considerando que el sistema representado en la ecuación 18, es lineal, causal y la interfaz es estable sobre el tiempo de muestreo, la función de transferencia puede ser identificada como una impedancia, $Z_{(j\omega)}$. $Z_{(j\omega)}$ es un vector de cantidad, contiene números complejos con información de magnitud y fase. Desde un punto de vista teórico, la impedancia (o en forma general, la función de transferencia), es una de las más importantes variables que pueden ser medidas en la ciencia de la electroquímica [30]. Ello es porque cuando se toman muestras en un ancho de banda infinito, tales muestras contienen toda la información que puede ser obtenida en un sistema puramente eléctrico.

Como la impedancia es un número complejo, es común escribirla en electroquímica de la forma:

$$Z_{(j\omega)} = Z' - jZ'' \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde $j = (-1)^{1/2}$, Z' y Z'' son números reales dependientes de la frecuencia, quienes están relacionados a la magnitud de la impedancia y de la fase, a través de:

$$|Z_{(j\omega)}| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{Ecuación 20})$$

$$\phi = \tan^{-1} - \frac{Z''}{Z'} \quad (\text{Ecuación 21})$$

El parámetro ϕ es el ángulo de fase. De forma alternativa, la impedancia compleja puede ser expresada como:

$$Z_{(j\omega)} = |Z|e^{j\phi} \quad (\text{Ecuación 22})$$

Donde $|Z|$ es el módulo de impedancia.

El formalismo matemático equivalente de una impedancia compleja, está dada por las ecuaciones 19 y 22, quienes conducen directamente a las dos formas comunes para la representación grafica de los datos de impedancia, estos son:

a) $-Z''$ versus Z' (gráfica de Nyquist o del plano complejo), y

b) $\log |Z|$, ϕ versus $\log \omega$ (plano de Bode).

Cada uno de los tratamientos ofrece diversas ventajas específicas. El plano complejo frecuentemente es más útil para el análisis de mecanismos, porque el número de relajaciones y sus implicaciones (por ejemplo: difusión planar versus difusión en poros) son normalmente más aparentes. En tanto que el plano de Bode emplea a la frecuencia como la variable independiente, de esta forma que se puede realizar una comparación más precisa entre el espectro experimental de impedancias y el calculado de circuitos equivalentes. En la actualidad no existe una diferencia entre la forma de presentar los resultados, por lo contrario, ambos resultan útiles y deben ser utilizados juntos para comprender cualquier análisis de impedancias.

La impedancia electroquímica de un sistema se calcula aplicando una señal de voltaje de CA a una celda electroquímica y midiendo la corriente que circula a través de la celda. Generalmente se aplica una señal de potencia de magnitud pequeña; de tal modo, que se espera una respuesta lineal en el sistema electroquímico, la respuesta de corriente a una señal senoidal de entrada, será también senoidal y presentara un desplazamiento de las crestas de la señal, que se conoce como cambio en el ángulo de fase. Los cambios de magnitud y ángulo de fase entre la señal de entrada y la de salida, están determinados por los fenómenos que ocurren en el sistema electroquímico; de este modo, mediante la aplicación de la técnica de EIS es posible estudiar los fenómenos que ocurren en la celda electroquímica, sin alterar las condiciones de estabilidad del sistema.

La señal producida por la excitación expresada en función del tiempo, tiene la forma:

$$E(t) = E_o \cos(\omega t) \quad (\text{Ecuación 23})$$

Donde $E(t)$ es el potencial en el tiempo t , E_o es la amplitud de la señal, y w es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial w (expresada en radianes/segundo) y frecuencia f (expresada en hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (\text{Ecuación 24})$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, $I(t)$, está en fase de cambio y tiene diferentes amplitudes, I_o :

$$I(t) = I_o \cos(\omega t - \phi) \quad (\text{Ecuación 25})$$

Una expresión análoga a la ley de Ohm, permite calcular la impedancia del sistema expresándola como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \cos(\omega t)}{I_o \cos(\omega t - \phi)} = Z_o \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (\text{Ecuación 26})$$

La impedancia por lo tanto se expresa en términos de una magnitud, de Z_o , y de un cambio de fase, ϕ .

La impedancia puede ser representada como un número complejo según la ecuación 27.

$$Z = \frac{E}{I} = Z_o \exp(j\phi) = Z_o(\cos\phi + j\sin\phi) \quad (\text{Ecuación 27})$$

La expresión para Z , según la ecuación 27, se compone de una parte real y una imaginaria. Si la parte real se traza en el eje Z y la parte imaginaria en el eje de Y de una grafica, se realiza un "diagrama de Nyquist" (figura 16). En este diagrama el eje Y es negativo y que cada punto en el diagrama de Nyquist es una respuesta de impedancia para una frecuencia determinada. En la figura 16 se observa que los datos de frecuencia alta están en el lado derecho del diagrama y las frecuencias más bajas están en el lado izquierdo.

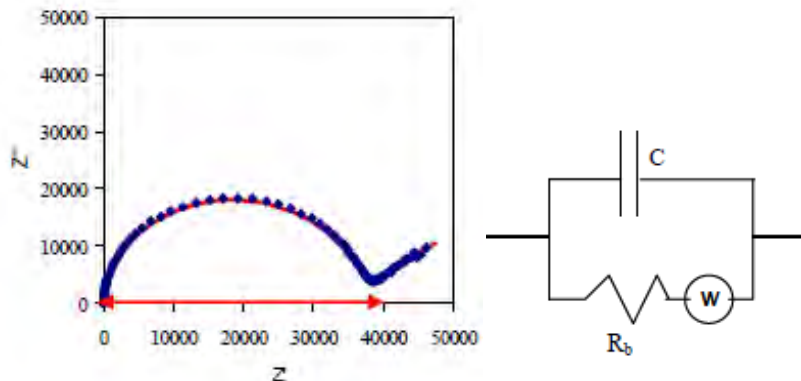


Fig. 16. Diagrama de Nyquist y circuito equivalente de Randles.

El diagrama de Nyquist es el resultado de un circuito eléctrico equivalente como se observa en la figura 16.

JUSTIFICACIÓN

Uno de los principales obstáculos para la plena comercialización de las celdas de combustible del tipo de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés) radica en el uso de membranas poliméricas tipo Nafion[®], que se ven limitadas por la temperatura de operación (menores a 100°C) y humedad relativa (100%) necesarias para su óptimo funcionamiento.

En estos dispositivos, el estado de hidratación de la membrana de intercambio protónico es un parámetro fundamental a fin de obtener un alto rendimiento y durabilidad de la celda de combustible. Un aumento de la temperatura de la celda produce una disminución en los problemas de envenenamiento de los catalizadores, y un aumento en la cinética de reacción de la celda de combustible. El principal problema para la operación para una temperatura por encima de 100°C es la pérdida de la conductividad protónica del electrolito perfluorosulfónico debido al menor contenido de agua lo que a su vez origina una disminución en el rendimiento de las celdas. Sin embargo, varios métodos han sido utilizados para solucionar este problema, tales como el uso de polímeros térmicamente resistentes o la introducción de un material higroscópico y/o conductor de protones como relleno en la matriz polimérica. En este último caso, la inclusión de rellenos inorgánicos mejora también las propiedades mecánicas. Las membranas de Nafion[®] modificadas que contienen cargas inorgánicas como SiO₂, TiO₂, ZrO₂, y otros compuestos se caracterizan por mostrar una mejor absorción de agua y/o una mejor conducción protónica.

El óxido de zirconio estabilizado con itrio es usualmente usado como electrolito en la tecnología en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Este óxido exhibe una apropiada conductividad iónica, presenta una buena estabilidad química a la oxidación o reducción al medio ambiente. Estos óxidos han sido sintetizados por diferentes métodos: método Peccini, método sol-gel, etc. Por otra parte, el método de síntesis asistido por microondas, es un método relativamente nuevo para sintetizar materiales inorgánicos, el cual permite reducir los tiempos de síntesis y lograr la obtención de materiales con tamaños de partícula nanométrico.

Debido a las ventajas que presenta la síntesis asistida por microondas frente a los métodos convencionales, se adoptó este método para la obtención del óxido de zirconio y del óxido de itrio. Algunos óxidos son empleados para dopar una membrana de intercambio protónico tipo Nafion[®], a fin de mejorar la capacidad de absorción y retención de agua, la estabilidad térmica por encima de los 100°C y la conductividad protónica de la membrana intercambiadora de protones. Para este propósito se utilizaron dos métodos diferentes: uno de ellos vía sol-gel y un método alternativo empleando el sistema de síntesis asistida por microondas.

OBJETIVO GENERAL

Modificar y caracterizar una membrana intercambiadora de protones de Nafion® con partículas de óxido de zirconio y óxido de itrio, obtenidas por medio de una síntesis asistida por microondas, para comparar sus propiedades con respecto a una membrana de Nafion® sin modificar.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener partículas de tamaño nanométrico de óxido de itrio y óxido zirconio por medio de la síntesis asistida por microondas. Caracterizar estructuralmente los óxidos obtenidos por medio de XRD y TEM.
- Modificar la membrana de intercambio protónico comercial (Nafion®) con los óxidos de zirconio e itrio para posteriormente caracterizarla por medio de XRD, SEM y EDS.
- Analizar el comportamiento de la nueva membrana a temperaturas mayores a 100°C. utilizando para ello un análisis térmico diferencial (DTG) y termogravimétrico (TGA).
- Determinar La capacidad de absorción de agua membrana inorgánica-orgánica ya modificada y compararla con una membrana de Nafion® sin modificar.
- Determinar la conductividad protónica por medio de la técnica electroquímica de impedancia, analizar y comparar los resultados obtenidos por esta técnica entre la membrana hibrida la membrana no modificada.

Capítulo 2. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se expone el método de síntesis utilizado para obtener los óxidos de zirconio e itrio, que son caracterizados estructuralmente por medio de espectroscopia por dispersión de rayos X (DRX), y microscopía de transmisión de electrones (TEM).

Así mismo se muestra la forma en que estos óxidos son introducidos en la membrana intercambiadora de protones (Nafion[®]), membrana que será caracterizada por medio de espectroscopia de DRX, EDS, SEM. De igual forma se analizará la capacidad de absorción de agua, la estabilidad térmica y la conductividad protónica de la membrana comercial y de las dopadas.

Se dará una breve reseña de cada una de las técnicas y procedimientos utilizados en la caracterización de los óxidos de zirconio e itrio, y de las membranas intercambiadoras de protones.

2.1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO

Los óxidos de zirconio e itrio, fueron obtenidos por el método de síntesis asistido por microondas, debido a las ventajas que exhibe este método sobre los métodos tradicionales, y que ya han sido expuestos anteriormente.

Los materiales de partida para lograr la síntesis de los óxidos de zirconio y de itrio son:

- Cloruro de itrio (III). Anhydrous, powder, 99.99%, Aldrich.
- Cloruro de zirconio (IV). Anhydrous, powder, 99.99%, Aldrich.
- Etóxido de sodio. Technical, $\geq 95\%$, Aldrich.
- Etanol, 99.9%. Fermont.

Los reactivos fueron utilizados sin realizarles algún tipo de purificación adicional. Se prepararon soluciones de zirconio e itrio en etanol con concentraciones de 0.25 M y 0.04M respectivamente. Estas soluciones fueron mezcladas y agitadas. El etóxido de sodio se disolvió en etanol formando una solución 1M, solución que fue adicionada a la mezcla de la solución formada por los cloruros de zirconio e itrio en alcohol, esta solución se mezcla y se introduce en el sistema de síntesis asistida por microondas, el sistema utilizado es un reactor Synthos 3000 multimodal (figura 17).



Fig. 17. Sistema de microondas Synthos 3000 multimodal.

Se emplearon las siguientes cantidades:

- 5 ml de solución 0.25M de cloruro de zirconio en etanol.
- 5 ml de solución 0.04M de cloruro de itrio en etanol.
- 10 ml de solución 1M de etóxido de sodio.

Después de realizar la síntesis en el reactor de microondas el producto obtenido es recuperado mediante el siguiente procedimiento.

Se toma el producto del vaso del sistema de microondas y se lleva a la centrifugadora, luego por decantación se separan los sólidos, dichos sólidos se lavan con agua desionizada y se somete a un baño ultrasónico, posteriormente se vuelve a centrifugar y se decanta el líquido para separar el sólido; este proceso se repite dos veces, con el fin de eliminar los posibles subproductos no deseados en esta síntesis.

Finalmente se deja secar a temperatura ambiente el producto obtenido, el cual es posteriormente caracterizado por medio de difracción de rayos X y por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las síntesis se realizan a diferentes temperaturas, y en algunos casos se les aplica posteriormente un tratamiento térmico.

Se realizaron dos tipos de síntesis asistida por microondas para la obtención del óxido de zirconio e itrio, con condiciones de temperatura diferentes, y en cada tipo de síntesis los productos fueron sometidos a tratamientos térmicos. A continuación se dan las condiciones de cada una de las síntesis realizadas; de igual forma, las condiciones de los tratamientos térmicos dados a los productos obtenidos.

2.1.1. Síntesis 1

Se utilizan los reactivos y concentraciones de los cloruros de zirconio e itrio y el etóxido de sodio en etanol ya descrito anteriormente. Las condiciones de operación del reactor de microondas empleadas son: 1000 W de potencia, a una temperatura de 160°C, con un tiempo de diez minutos y con una presión máxima de 28.33 bares.

Con estas condiciones se realizaron tres síntesis, los productos obtenidos son secados a temperatura ambiente. Los productos obtenidos en las síntesis bajo estas condiciones, han sido designados de la siguiente manera:

- ZrYO1: este producto de la síntesis no fue sometido a ningún tratamiento térmico.
- ZrYO1.2: este producto es sometido a un tratamiento térmico en una mufla durante dos horas a una temperatura de 700°C.
- ZrYO1.3: este producto es sometido a un tratamiento térmico en una mufla durante dos horas a una temperatura de 400°C.

2.1.2. Síntesis 2

Se utilizan los reactivos y concentraciones de los cloruros de zirconio e itrio y el etóxido de sodio en etanol ya descrito anteriormente. Las condiciones de operación del reactor de microondas empleadas son: 1000 W de potencia, a una temperatura de 180°C, con un tiempo de diez minutos y alcanzando una presión de 36.9 bares.

Con estas condiciones se realizaron tres síntesis, los productos obtenidos son secados a temperatura ambiente. Los productos obtenidos en las síntesis bajo estas condiciones, han sido designados de la siguiente manera:

- ZrYO2: este producto de la síntesis no fue sometido a ningún tratamiento térmico.
- ZrYO2.2: este producto es sometido a un tratamiento térmico en una mufla durante dos horas a una temperatura de 700°C.
- ZrYO2.3: este producto es sometido a un tratamiento térmico en una mufla durante dos horas a una temperatura de 400°C.

2.2. MODIFICACIÓN DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO CON LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO

Antes de iniciar el proceso de modificación de la membrana intercambiadora de protones, se realizó un proceso de activación de las membranas que fueron empleadas, dicho proceso de activación se describe a continuación [31]:

- ❖ Se introduce la membrana durante una hora en una solución de H₂O₂ en solución al 5%, en su punto de ebullición.
- ❖ Se introduce la membrana 45 minutos en agua desionizada en su punto de ebullición.
- ❖ Se introduce la membrana 45 minutos en ácido sulfúrico con concentración 0.5M en su punto de ebullición.
- ❖ Se introduce la membrana 45 minutos en agua desionizada en su punto de ebullición.
- ❖ Se introduce la membrana 45 minutos en una nueva agua desionizada en su punto de ebullición.

Posteriormente de su activación, se utilizaron tres métodos para dopar la membrana intercambiadora de protones, que serán descritos a continuación.

2.2.1. Membrana modificada por un proceso sol-gel

Se llevaron a cabo dos métodos por sol-gel para el dopaje de la membrana intercambiadora de protones.

2.2.1.1 Método A

Después de activar la membrana intercambiadora de protones, es llevada a una mufla que se encuentra a una temperatura de 80°C, y se deja secar durante 3 días. La membrana ya deshidratada se sumerge en una solución de óxidos de itrio y de zirconio en agua (500mg de óxido de zirconio e itrio en 100 ml de agua) bajo agitación y a temperatura ambiente durante 3 horas. Las membranas fueron luego rápidamente lavadas con propanol para evitar la formación de subproductos en la superficie. Finalmente, las membranas ya dopadas se secaron a temperatura ambiente durante 12 horas, posteriormente se llevan a una mufla durante 48 horas a una temperatura de 150°C [17]. Finalmente Las membranas se activaron nuevamente con el proceso ya mencionado anteriormente.

2.2.1.1 Método B

La membrana Nafión ya activada se introduce en una solución de metanol y agua 5:1 (v / v) a temperatura ambiente durante 24 horas en constante agitación. Luego la membrana es sumergida durante 5 minutos para la reacción de sol-gel, en una

solución de los óxidos de itrio y zirconio en agua (500mg de óxido de zirconio e itrio en 100 ml de agua). A continuación se lava la membrana con metanol para evitar que el posible exceso de reactivos se adhiera a la superficie de la membrana. Posteriormente, la membrana se seca a 100°C durante 24 horas [18], posteriormente se activa la membrana.

2.2.2. Membrana modificada empleando un sistema de microondas

La membrana previamente activada es dopada mientras ocurre la síntesis de los óxidos de zirconio e itrio, por medio del método asistido por microondas.

Se introduce la membrana en el vaso de reacción del sistema de microondas, manteniendo las concentraciones ya establecidas en la sección 2.1, y se manipula la temperatura en un intervalo que va de 100°C a 120°C. Se utilizará una potencia de 800 W para tener un calentamiento más lento, por lo tanto el tiempo de operación del reactor de microondas será elevado a 20 minutos, con el objetivo de minimizar la degradación de la membrana intercambiadora de protones a causa del calentamiento. Posteriormente la membrana es lavada con metanol, se activa y se almacena en agua desionizada. Posteriormente, se caracterizaron las membranas dopadas y sin dopar.

2.3. ABSORCIÓN DE AGUA

La capacidad de absorción de agua de las membranas de intercambio protónico dopadas se ha determinado en fase líquida. La capacidad de absorción se determinó a partir del cambio de peso después de sumergir la membrana en agua desionizada durante 24 horas. Tras la eliminación del agua superficial se determina el peso de la membrana húmeda (W_{hum}). El peso de la membrana seca (W_{seco}) se mide tras el secado a 150°C durante 24 horas. La capacidad de absorción de agua se calcula empleando la ecuación 18.

$$Absorcion\ H_2O(\%) = \frac{W_{hum} - W_{seco}}{W_{seco}} * 100 \quad (Ecuación\ 28)$$

2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Para evaluar el valor de la impedancia en la membrana intercambiadora de protones se empleó un sistema de cuatro electrodos como se observa en la figura 18. Se trata de dos placas de teflón de 5.5 x 4 cm, y cuatro contactos de oro que van conectados al potencióstato de la siguiente manera: los extremos al electrodo de trabajo y contra-electrodo, en los dos contactos del centro van los electrodos de referencia.



Fig. 18. Dispositivo de 4 electrodos y potenciostato empleado para la medición de la impedancia.

Las mediciones de impedancia se realizaron utilizando como electrodo de trabajo la membrana intercambiadora de protones, previamente hidratada y eliminando el exceso de humedad de la superficie de la membrana.

La prueba de impedancia electroquímica se inició con un potencial a circuito abierto de 0.05 V [32], aplicando una señal senoidal de 10 mV y utilizando un intervalo de frecuencias de 100 a 1000000 Hz.

En primera instancia se realizó la parte experimental en el potenciostato, posteriormente se realizó una simulación de los datos obtenidos en el programa para circuitos equivalentes de “ZView 2”, donde se tomaron diferentes modelos de circuitos equivalentes, con valores de prueba para los diferentes componentes y se corrió la simulación hasta obtener valores y comportamientos muy cercanos a los encontrados de forma experimental.

Capítulo 3. RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos tras la síntesis de los óxidos de zirconio e itrio, así como el dopaje de la membrana de intercambio protónico con estos óxidos.

3.1. SÍNTESIS DE LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO

3.1.1. Síntesis 1

A continuación se muestran las condiciones de temperatura, presión y potencia a la que operó el reactor de microondas (figura 19). Los reactivos fueron depositados en el vaso numero uno.

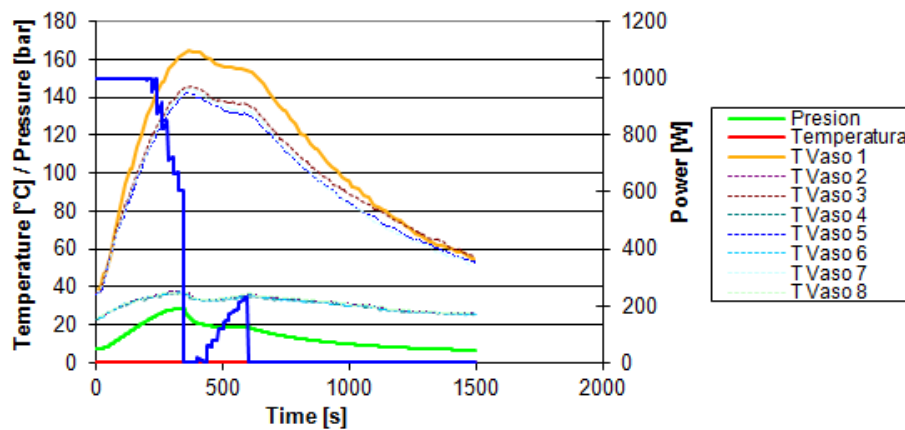


Fig. 19. Condiciones de operación síntesis 01.

A continuación se observan los difractogramas de rayos X, para los productos obtenidos empleando las condiciones de operación de la “Síntesis 1” sección 2.1.1.

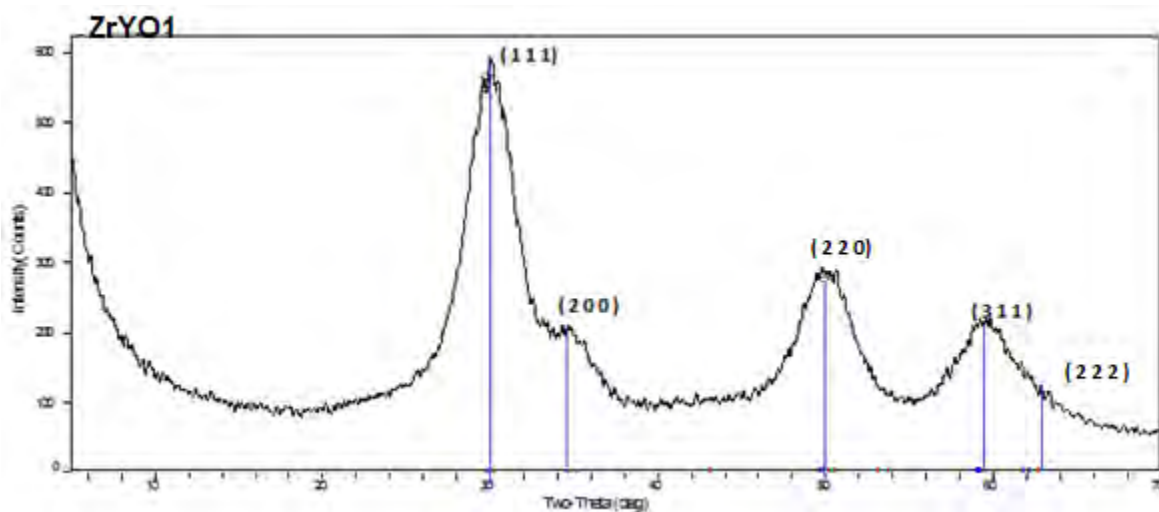


Fig. 20. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO1.

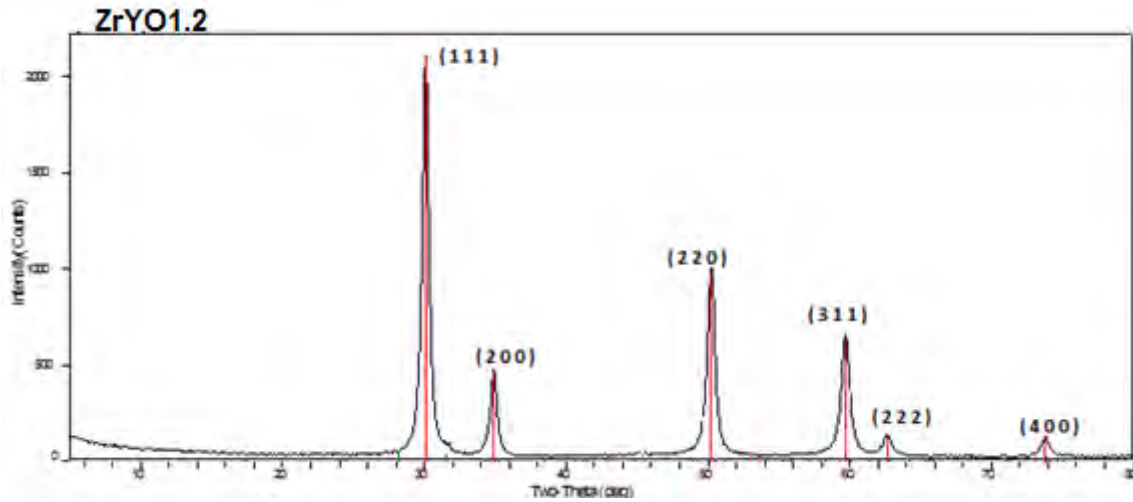


Fig. 21. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO1.2.

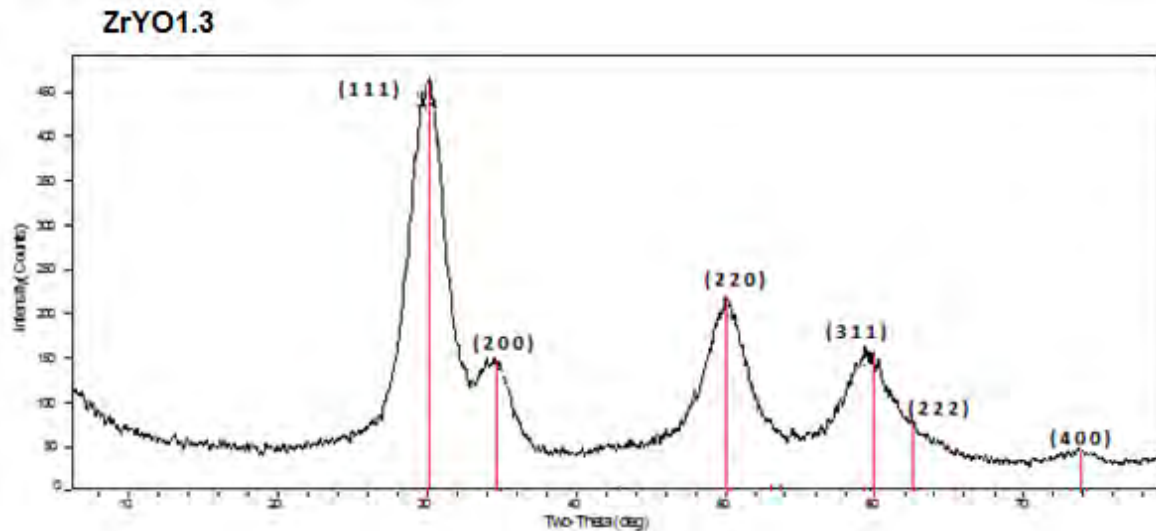


Fig. 22. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO1.3.

En el difractograma (figura 20) se muestran los picos de los planos correspondientes a una estructura cubica PDF#82-1246 (Anexo 1), con un parámetro de red de 5.14728 Å. Notándose un material no tan cristalino (debido al ancho y poca definición de los picos) y con un tamaño de cristal que oscila entre 9 y 12 nanómetros. Los productos ZrYO1.3 y ZrYO1.2, al ser sometidos a los tratamientos térmicos ya descritos, muestran un aumento en la cristalinidad de acuerdo a la temperatura aplicada en el tratamiento; a temperaturas más altas se obtiene un mayor grado de cristalinidad (figura 21 y 22). De igual forma se registra un aumento en el tamaño del cristal que se encuentra asociado a los tratamientos térmicos. Con un tamaño promedio de partícula de 8 a 13 nanómetros para los

productos ZrYO1.3 y los productos ZrYO1.2 presenta unos tamaños mayores de cristal que oscilan entre los 15 y 30 nanómetros.

El análisis por TEM se realizó en un equipo Jeol JEM-2010 operando con una Longitud de onda=0.0025nm, a 200kV y corriente de 115 microAmpers, con una longitud de cámara de 20cm, obteniendo las siguientes imágenes.

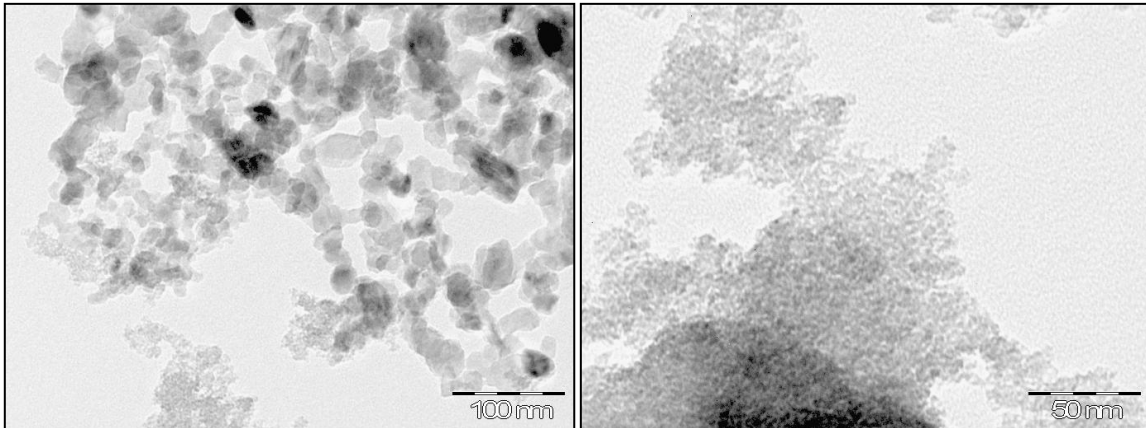


Fig. 23. Micrografías de TEM para el producto ZrYO1 de la síntesis 1.

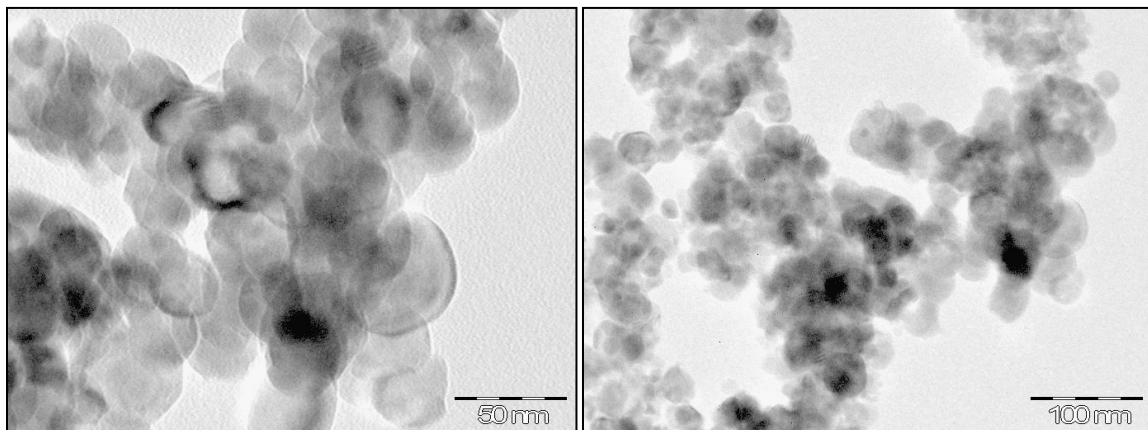


Fig. 24. Micrografías de TEM para el producto ZrYO1.2 de la síntesis 1.

En la síntesis 01, se obtuvieron partículas de morfología irregular y con tamaños de partículas a escala nanométrico con valores menores a los 40 nm como se observa en la figura 23. De igual forma se aprecia que hay gran cantidad de partículas secundarias, aglomerados, constituidas por partículas primarias de menor tamaño. Para el producto ZrYO1.2, que es sometido al tratamiento térmico de 700°C, se observa un pequeño incremento en el tamaño de partícula, se observan partículas de tamaño menores de 50 nm, y aglomerados formados por partículas más pequeñas de tamaño que oscilan entre 150 a 200 nm (figura 24).

Se indexó el difractograma de electrones de la figura 25, por medio de la ecuación 29, la difracción de electrones muestra un material policristalino.

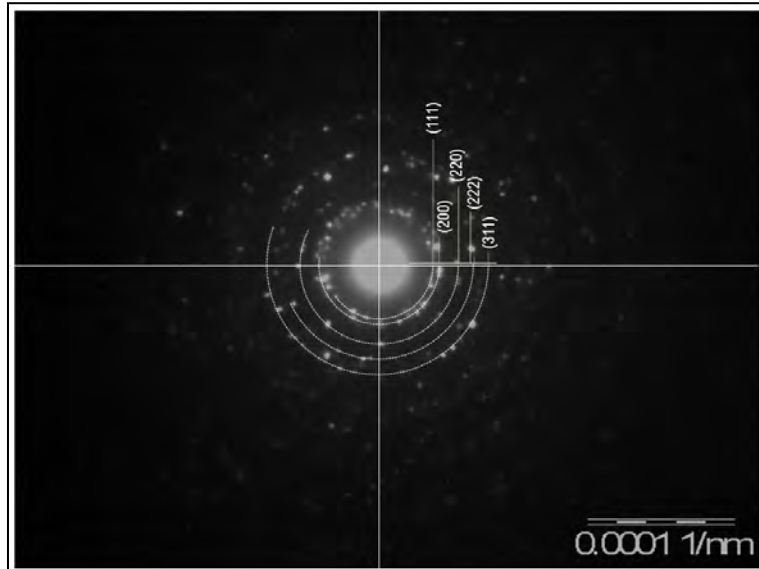


Fig. 25. Patrón de difracción por medio de TEM para el producto ZrYO1.2 de la síntesis 1.

$$d = \frac{\lambda \times L}{R} \quad (\text{Ecuación 29})$$

Donde, d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda empleada que para este caso es de 0.0025nm, L es la longitud de cámara ($L= 20$ Cm) y R es el radio. El patrón fue obtenido en un equipo de TEM Jeol JEM-2010 operando a 200kV y corriente de 115 microAmpers. La difracción muestra anillos que corresponden a las distancias interplanares de la estructura policristalina de zirconio estabilizada con itrio en fase cúbica centrada en las caras con tamaño nanométrico, correspondiente al número de tarjeta PDF#82-1246 mostrado en el anexo 1.

3.1.2. Síntesis 2

A continuación se muestran las condiciones de temperatura, presión y potencia a la que operó el reactor de microondas (figura 26). Los reactivos fueron depositados en el vaso numero uno.

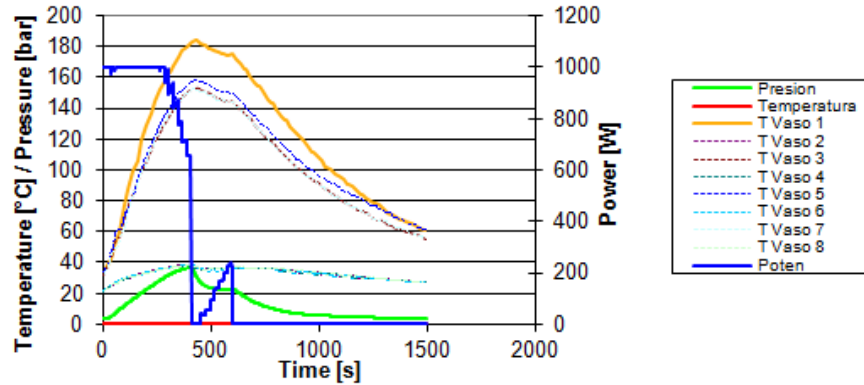


Fig. 26. Condiciones de operación síntesis 2.

En el difractograma de la figura 27 se muestran los picos de los planos correspondientes a una estructura cubica PDF#82-1246 (Anexo 1). Obteniendo un material con un mejor grado de cristalinidad que el producto ZrYO1, al cual tampoco se le aplica un tratamiento térmico posterior a la síntesis. Esto se determina debido a una mejor definición en los picos de difracción, el tamaño de cristal para el producto ZrYO2 muestra un promedio que oscila entre los 8 y 9 nanómetros. De igual forma al aplicar los tratamientos térmicos de 400 y 700°C, el grado de cristalinidad aumenta de forma directa a la temperatura, al igual que se registra un aumento en el tamaño del cristal. Con tamaños de cristal que oscilan entre 9 y 30 nanómetros para la muestra ZrYO2.3 (figura 29), y de 15 a 27 nanómetros para la muestra ZrYO2.2 (figura 28).

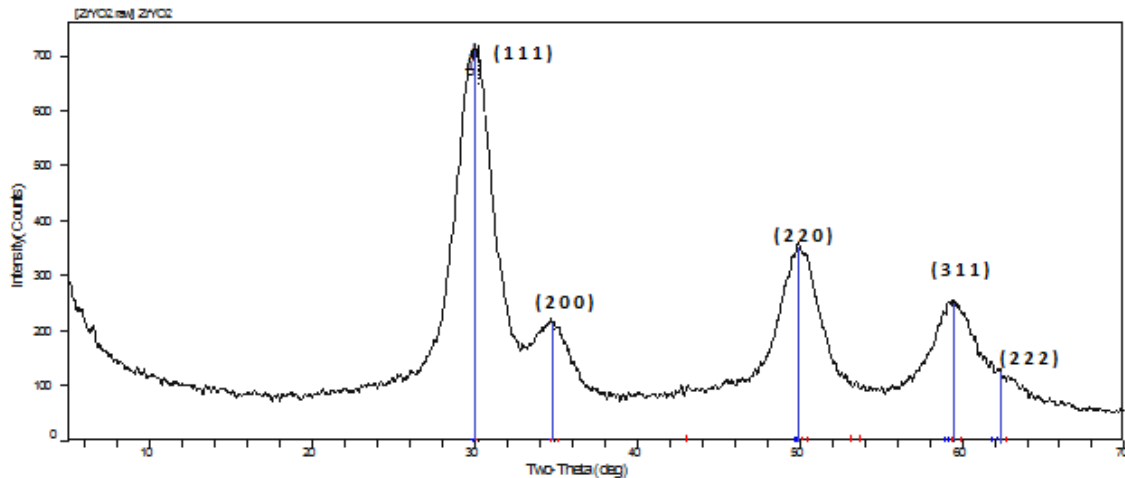


Fig. 27. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO2.

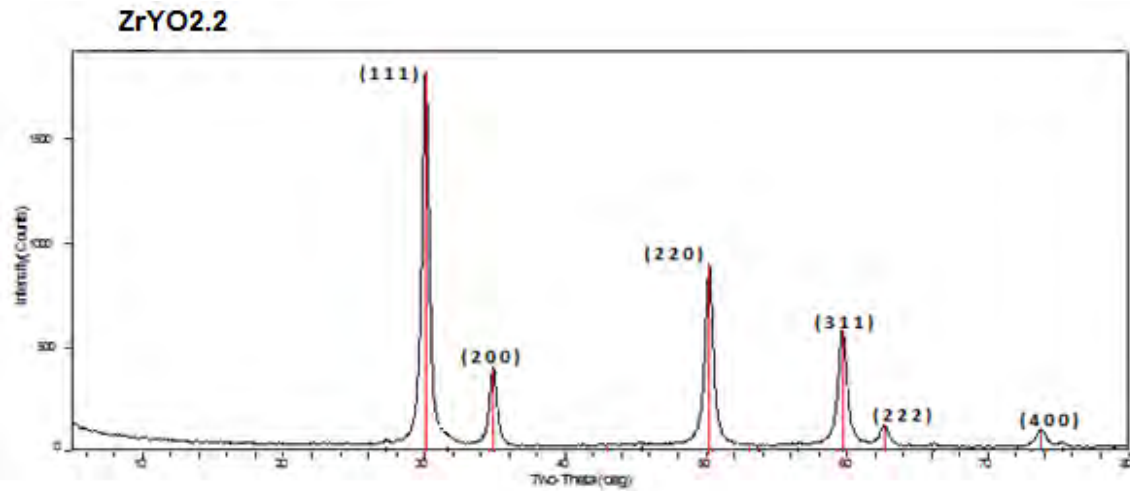


Fig. 28. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO2.2.

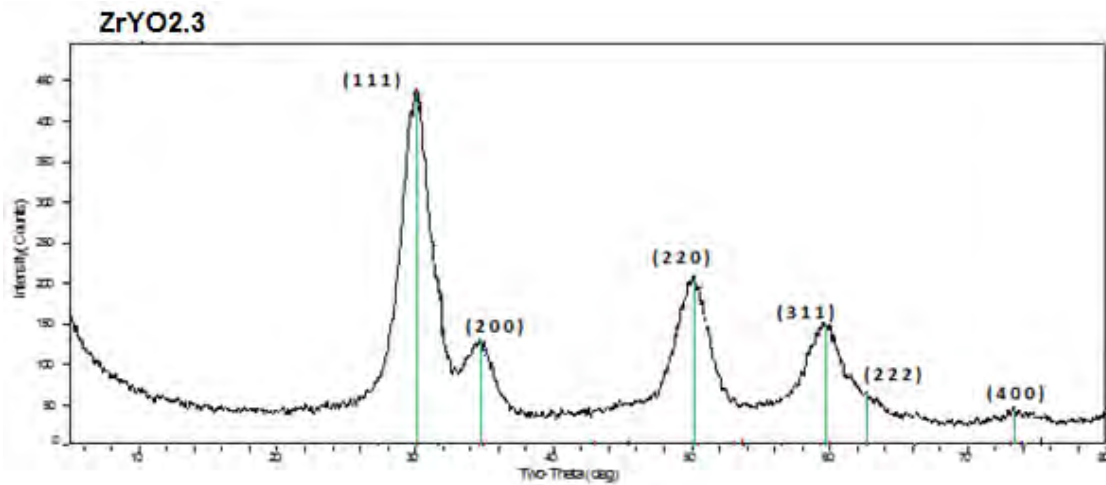


Fig. 29. Espectro de difracción de rayos X, para el producto ZrYO2.3.

El análisis por TEM muestra partículas de tamaños menores a los 20 nm (figura 30) para los productos ZrYO2. Así como la existencia de una gran cantidad de partículas secundarias, aglomerados de tamaños entre 200 y 300 nm, constituidas por partículas primarias de morfología irregular de menor tamaño.

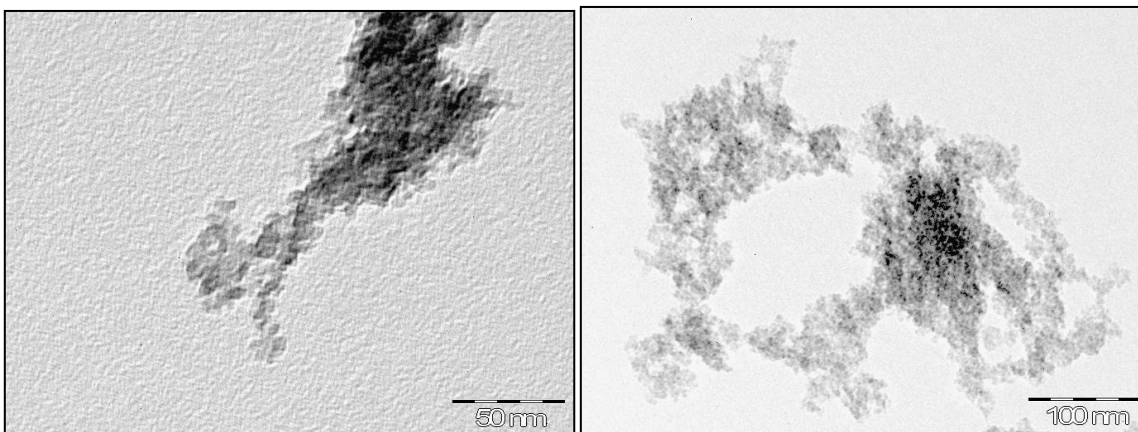


Fig. 30. Micrografías de TEM para el producto $ZrYO_2$ de la síntesis 2.

3.2. DOPAJE DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO CON LOS ÓXIDOS DE ZIRCONIO E ITRIO

A continuación se muestra la caracterización de la membrana de intercambio protónico ya dopada con los óxidos de zirconio e itrio. Se realizaron diferentes muestras de membranas dopadas con los óxidos de zirconio e itrio. Se emplearon los tres métodos experimentales ya descritos en el capítulo anterior para lograr la impregnación de la membrana con los óxidos ya mencionados. Se caracterizaron 4 muestras a saber:

- ✓ Una muestra de la membrana comercial de Nafion[®]115.
- ✓ Una muestra de la membrana modificada empleando el método A descrito en la página 32. Dicha muestra ha sido designada como “Naf02”.
- ✓ Una muestra de la membrana modificada empleando el método B descrito en la página 32. Dicha muestra ha sido designada como “Naf04”.
- ✓ Una muestra de la membrana modificada empleando el método de síntesis asistido por microondas, realizando el dopaje con una potencia de 800W, durante 20 minutos, a una temperatura de 110°C y con las mismas concentraciones de los reactivos utilizadas en la síntesis 1. Esta muestra ha sido designada como “Naf01”.

3.2.1. Análisis por XRD

En primera instancia se caracterizaron por difracción de rayos X las membranas intercambiadoras de protones ya modificadas y la membrana no modificada, obteniendo el siguiente difractograma (figura 34).

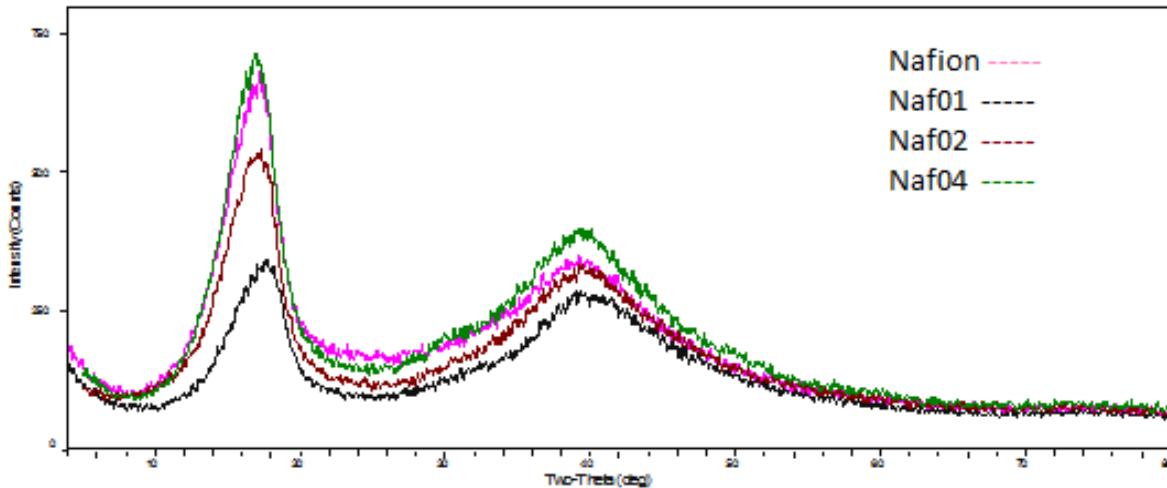


Fig. 31. Espectro de difracción de rayos X, para el Nafion® comercial y las membranas modificadas: Naf01, Naf02 y Naf04.

En la figura 31 se aprecia una variación en la intensidad para las muestras dopadas en comparación a la membrana comercial de Nafion®, así mismo una corrimiento en el primer pico.

3.2.2. Análisis por EDS y SEM

Los resultados de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X para la membrana de intercambio protónico Nafion®, y las muestras de las membranas modificadas se muestran a continuación.

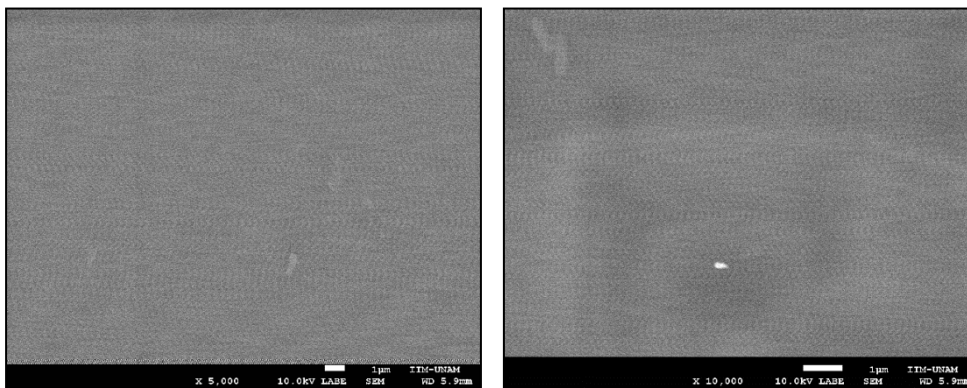


Fig. 32. Micrografías de SEM para la membrana de Nafion®.

En las micrografías de la figura 32, se aprecia una superficie limpia y con la rugosidad típica del Nafion®, apreciándose en la superficie los cambios en la tonalidad que corresponden a las fase hidrofóbica e hidrofílica que se encuentran distribuidas de forma aleatoria en la membrana.

En la figura 33 se muestran las micrografías de la membrana de Nafion[®] modificada Naf01, en donde se pueden observar cúmulos de partículas distribuidos sobre casi toda la totalidad de la superficie de la membrana.

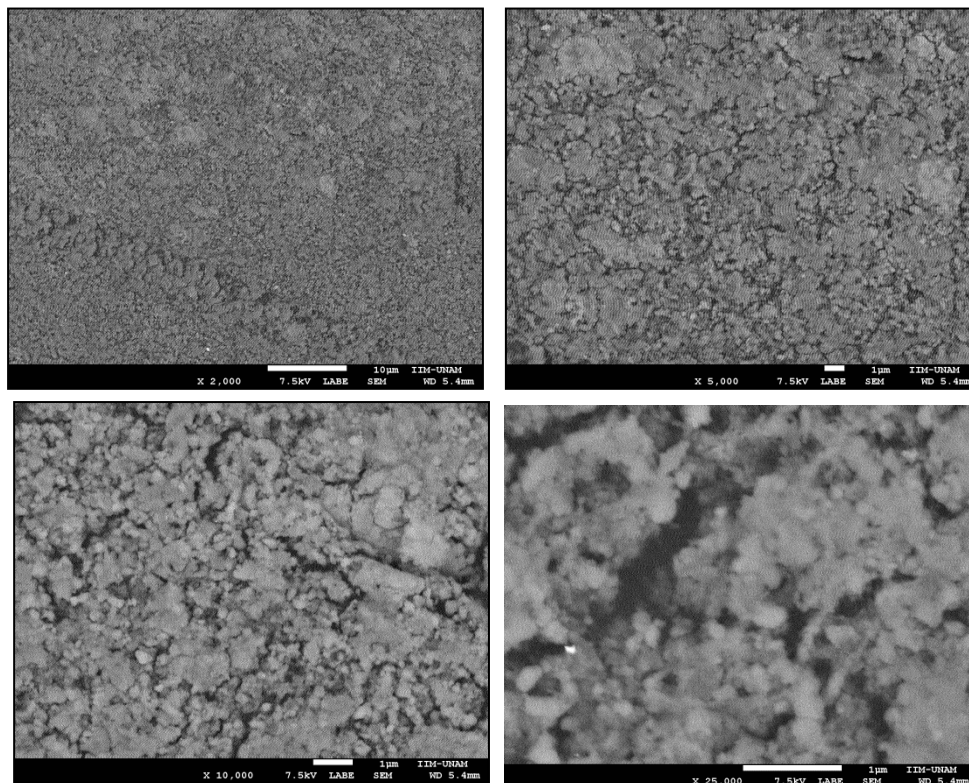


Fig. 33. Micrografías de SEM para la membrana de Nafion[®] modificada Naf01.

En la figura 34 se muestran las micrografías de la membrana de Nafion[®] modificada Naf02, en donde se pueden observar cúmulos de partículas menores a una micra dispersos sobre la superficie de la membrana, presentando una distribución menos uniforme de los óxidos de itrio y zirconio en comparación a los otros métodos de modificación de la membrana.

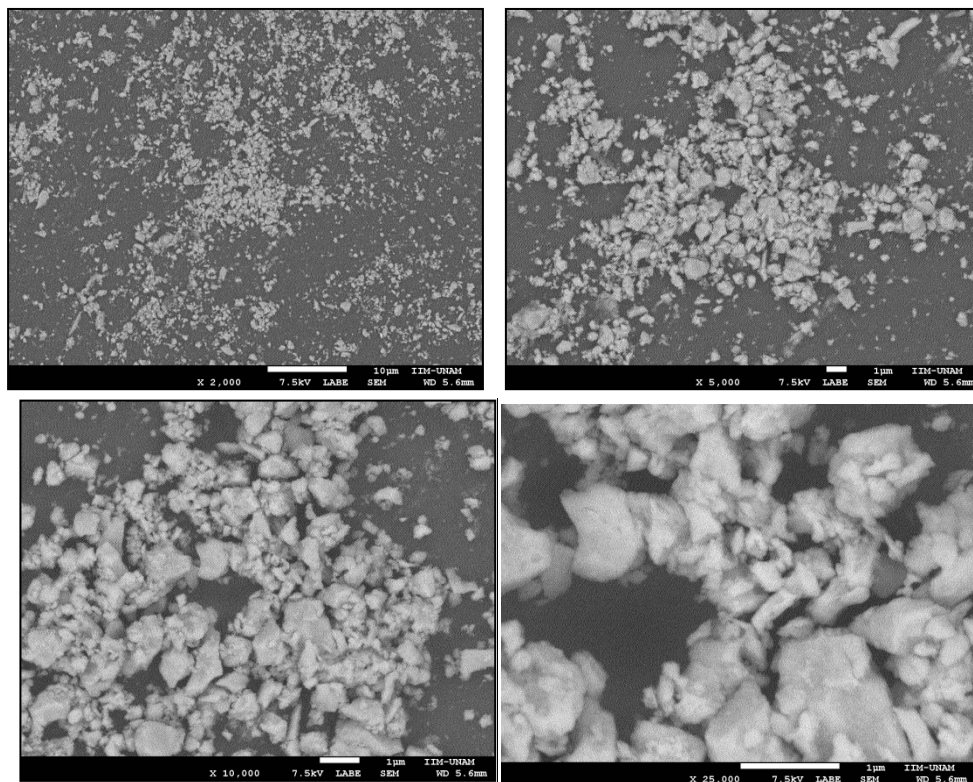


Fig. 34. Micrografías de SEM para la membrana de Nafion® modificada Naf02.

En la figura 35 se muestran las partículas de los óxidos de zirconio e itrio impregnadas sobre la superficie de la membrana de Nafion®, en donde se puede observar que se encuentran bien dispersas en toda la superficie de la membrana, formando cúmulos de nanopartículas de tamaños menores a una micra.

En las micrografías de la membrana de Nafion® modificada empleando el método B de la figura 35. Se puede observar una distribución mayor de partículas de óxido de zirconio e itrio sobre la superficie de la membrana intercambiadora de protones en comparación a la membrana modificada por el método A. También se aprecia en la micrografía que corresponde a 10000 y 25000 aumentos, un incremento en la rugosidad de la membrana como resultado del proceso de absorción de los óxidos de zirconio e itrio en la membrana.

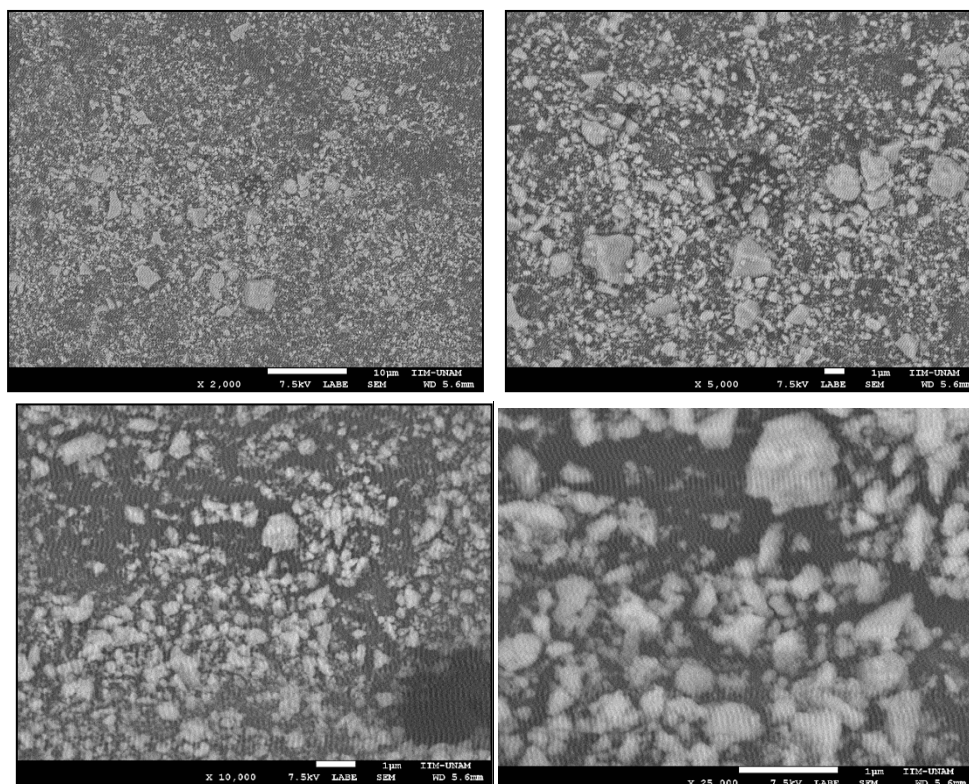


Fig. 35. Micrografías de SEM para la membrana de Nafion® modificada Naf04.

Los porcentajes en peso y atómico de los elementos presentes en las membranas modificadas y sin modificar se pueden ver en la tabla 1.

Elemento	Nafion®		Naf01		Naf02		Naf04	
	% peso	% atóm.	% peso	% atóm.	% peso	% atóm.	% peso	% atóm.
C	26.73	36.69	18.57	28.64	37.53	52.91	15.57	28.85
F	72.51	62.92	64.36	62.71	34.6	33.45	36.54	42.49
S	0.76	0.39	1.71	0.99	0.51	0.28	0.44	0.2
O	0	0	4.74	5.49	8.23	9.34	14.88	20.55
Y	0	0	1.78	0.37	3.73	0.81	3.0	0.75
Zr	0	0	8.84	1.8	15.4	3.21	29.57	7.16

Tabla. 1. Composición porcentual para la membrana de Nafion® sin modificar y modificada.

Se puede observar en la tabla 1, que el método de modificación por vía sol-gel presenta un mayor porcentaje de óxidos de zirconio e itrio en comparación con el método de modificación por el sistema de reactor de microondas. El producto Naf04 obtenido por el método B, el que posee un mayor porcentaje de estos óxidos, en particular el zirconio que muestra casi el doble en comparación al producto obtenido por el método A, y aproximadamente de 3.5 veces en comparación al método de modificación empleando el reactor de microondas.

3.2.3. Porcentaje de absorción de agua

La capacidad de absorción y retención de agua de la membrana intercambiadora de protones es uno de los parámetros fundamentales, ya que se relaciona directamente a la conductividad protónica. El porcentaje de absorción de agua se calculó mediante la ecuación 28, y los resultados se muestran en la tabla 2.

Muestra	W húmedo (mg)	W seco (mg)	% Absorción H ₂ O
Nafion [®]	43.4	34.6	25.43
Naf01	117.5	68.8	41.44
Naf02	58.9	44.9	31.18
Naf04	78.1	57.2	36.53

Tabla. 2. Porcentajes de absorción de H₂O para la membrana de Nafion[®] no modificada y las membranas modificadas: Naf01, Naf02 y Naf04.

La capacidad de absorción de agua para la membrana aumento en todos los métodos de dopaje en comparación al porcentaje de absorción de agua que registra la membrana comercial de Nafion[®] no modificada. Por lo que se espera un mejor comportamiento relacionado con la conductividad protónica de la membrana intercambiadora de protones.

3.2.4. Análisis por TGA y DTG

El comportamiento térmico (TGA-DTG) de las muestras de las membranas de intercambio protónico tanto comercial como las muestras dopadas por los tres métodos ya mencionados, se realizó usando un equipo de “**Análisis termogravimétrico-calorimetría diferencial de barrido-análisis térmico diferencial (SDT) Q600**” con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno (N₂) hasta 900°C.

Los resultados de estas mediciones se muestran en las figuras 36 a la 39. Como se observa en las curvas de TGA, se indican tres rangos de temperaturas en los cuales se aprecian tres pérdidas sustanciales de masa, que pueden ser atribuidas a la descomposición de la matriz polimérica que ocurre en tres etapas [33]. La primera de estas etapas, puede ser asociada con procesos de desulfonación, mientras la segunda etapa está relacionada a la descomposición de la cadena lateral de la matriz polimérica, finalmente la tercera etapa es atribuida a la descomposición de la espina dorsal del PTFE. Esta descomposición se confirma al observar la curva diferencial de gravimetría (DTG), donde se observan tres picos, lo que indica que la pérdida por descomposición térmica ocurrió en tres etapas.

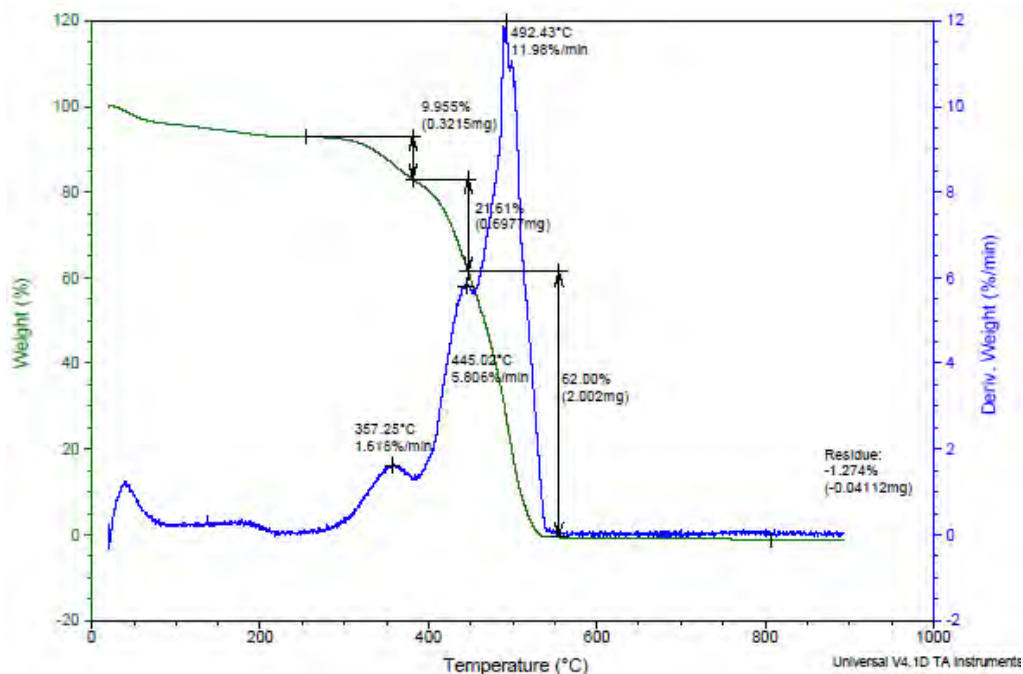


Fig. 36. Mediciones de TGA y DTG para la muestra de Nafion® comercial.

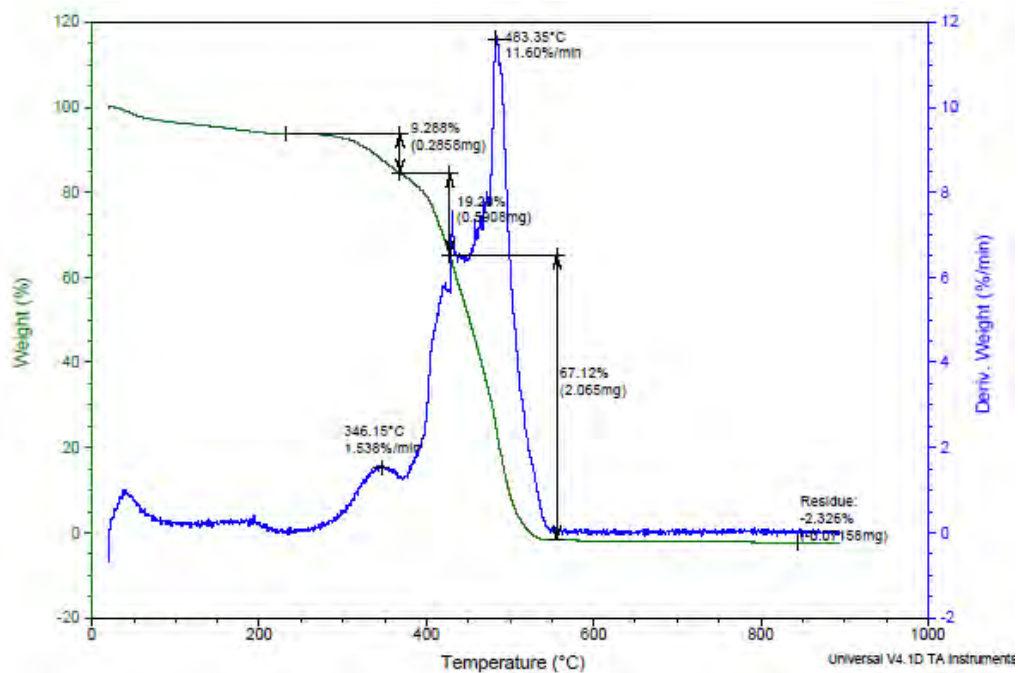


Fig. 37. Mediciones de TGA y DTG para la muestra de Naf01.

Las membranas dopadas muestran temperaturas más bajas de descomposición que la membrana de Nafion® no modificada. Se puede observar una menor pérdida de peso en el primer intervalo de descomposición de la membrana como lo muestran las figuras 36, 37, 38 y 39. Solo hasta el último intervalo de

descomposición es que las membranas modificadas presentan un mayor porcentaje de pérdida de masa que la membrana no modificada.

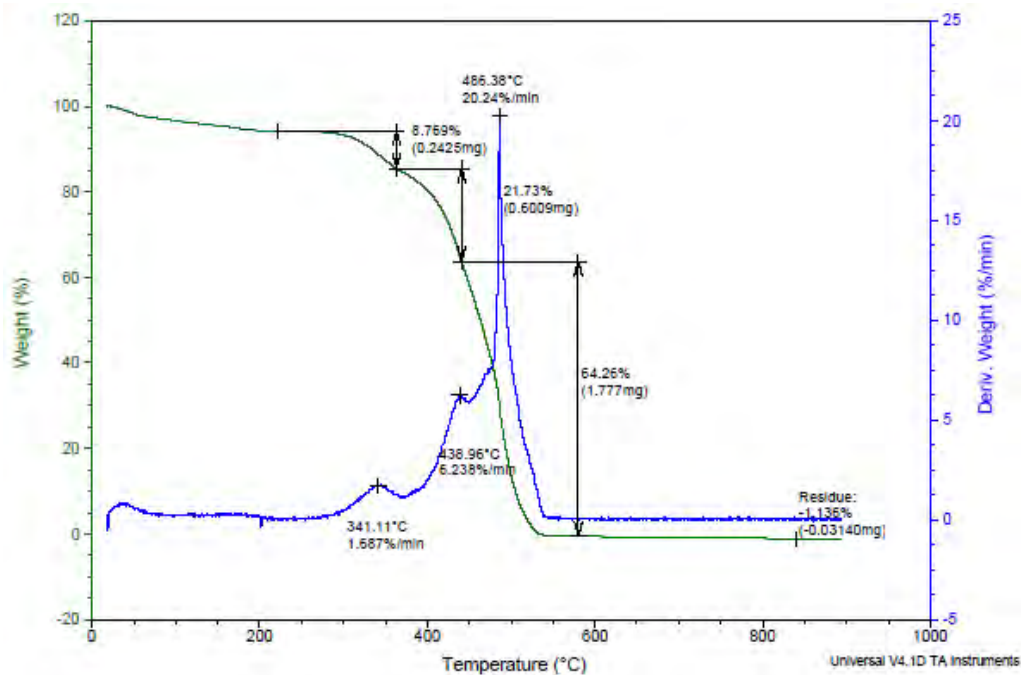


Fig. 38. Mediciones de TGA y DTG para la muestra de Naf02.

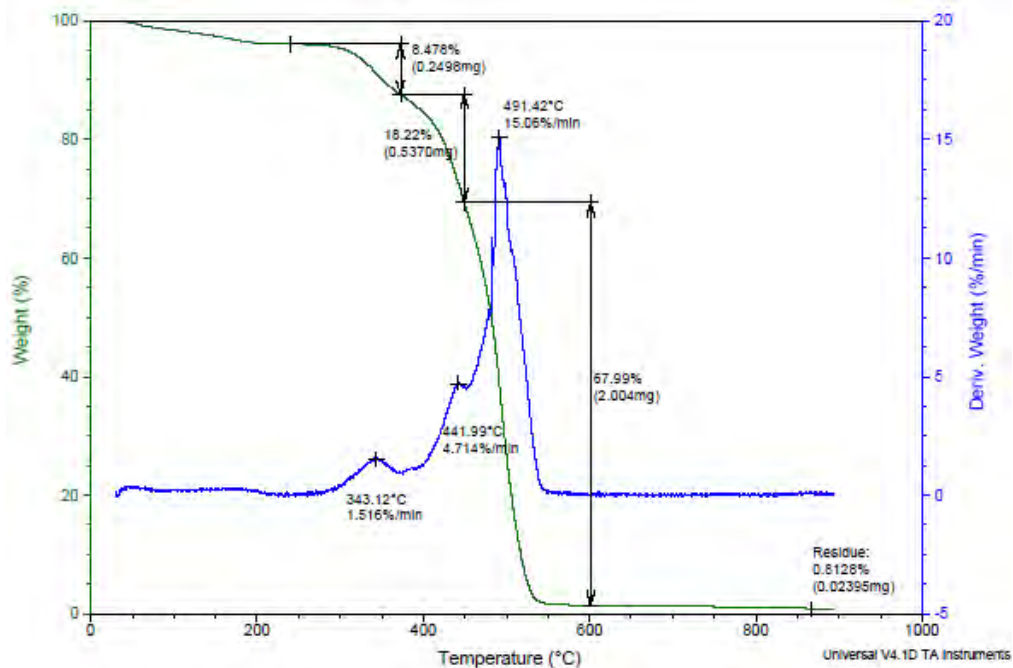


Fig. 39. Mediciones de TGA y DTG para la muestra de Naf04.

La pérdida de masa en el rango de temperatura de 30 a 150°C, mostradas en la tabla 3 y en la figura 40, corresponde a las trazas de agua aun presente en la matriz polimérica de las membranas de intercambio protónico, esta pérdida puede ser explicada en términos de extra higroscopicidad, inducida por las cargas inorgánicas [34].

MUESTRA	% PERDIDA DE PESO (30°C a 150°C)
Nafion®	5.19
Naf01	4.53
Naf02	4.13
Naf04	2.58

Tabla. 3. Porcentajes de pérdida de peso en un rango de temperatura de 30°C a 150°C.

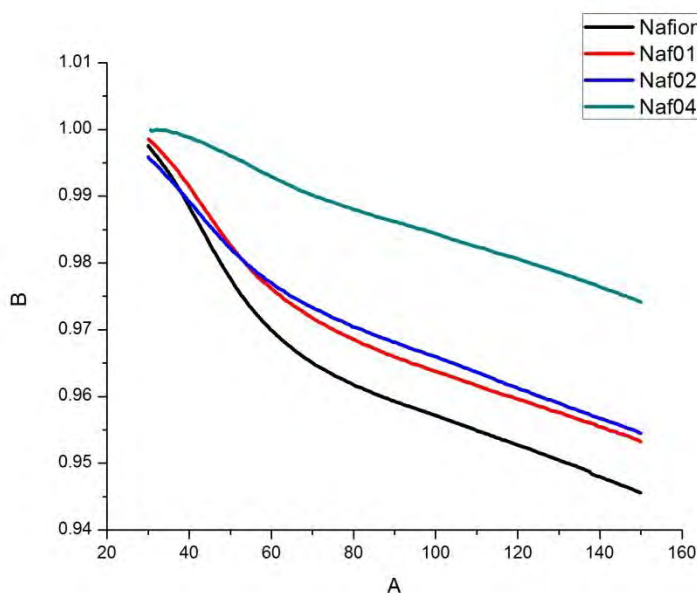


Fig. 40. Mediciones de TGA para el rango de 30 a 150°C, para la membrana de Nafion® sin modificar y las membranas de Nafion® modificadas.

Como se observa en la figura 40, las membranas modificadas presentan una menor pérdida de masa en el intervalo de temperatura de 30 a 150°C; en comparación a la membrana no modificada. Si se relaciona este comportamiento con el mostrado por las membranas en la tabla 2, tendríamos una mayor retención de agua por parte de las membranas modificadas (Naf04>Naf02>Naf01>Nafion®), lo que supondría un mejor comportamiento de las membranas modificadas a temperaturas por encima de los 100°C en comparación a una membrana de Nafion® sin modificar. De igual forma la curva que registra la pérdida de peso para la membrana sin modificar muestra una mayor velocidad en la relación de pérdida de peso por variación de temperatura.

3.2.5. Análisis por Espectroscopía de impedancia electroquímica

El arreglo membrana/electrolito es considerado un sistema heterogéneo que consiste en dos subsistemas con propiedades distintas. Por esta razón se espera una respuesta de impedancia con dos o tres semicírculos asociados a procesos de relajación traslapados. Normalmente los semicírculos a altas frecuencias se relacionan con la Transferencia Iónica Heterogénea (HIT) en el seno de la membrana, mientras que los semicírculos a bajas frecuencias representan la Capa de Difusión Interfacial (DBL) en la interfase membrana/electrolito [35,36].

Otra característica importante de estos sistemas es la depresión que presentan los semicírculos en los diagramas de Nyquist, debido al comportamiento no ideal de los fenómenos capacitivos. De acuerdo con los resultados obtenidos por Jorcin et al, este comportamiento es típico de superficies rugosas con flujo de corriente heterogéneo tal como la membrana Nación y que en este caso se deben simular con un Elemento de Fase Constante [37,38].

A continuación se muestra una tabla con los circuitos eléctricos equivalentes (EQC) y los valores de los elementos usados para simular las respuestas de cada una de las membranas.

3.2.5.1. Nafion[®] comercial sin modificar

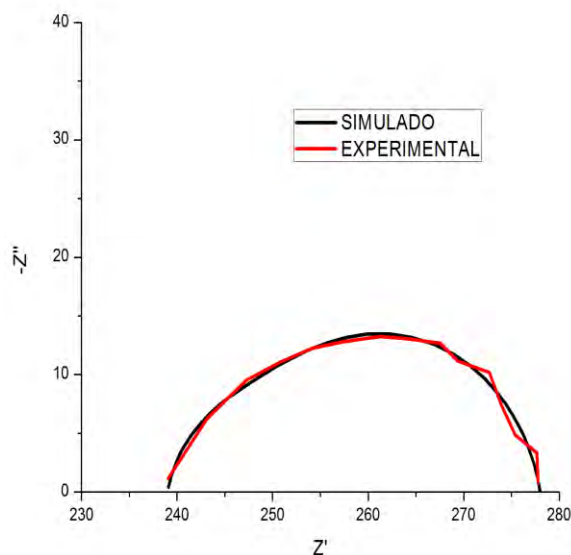


Fig. 41. Diagrama de Nyquist del Nafion[®] comercial.

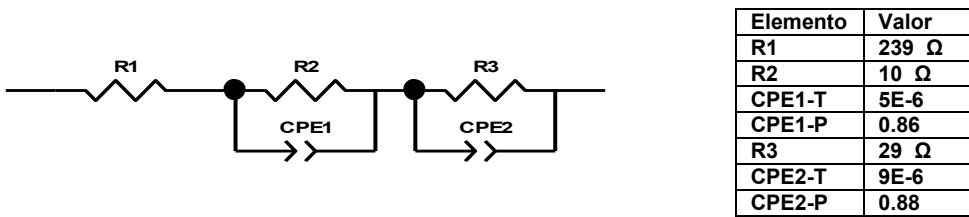


Fig. 42. Circuito eléctrico equivalente y valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra de Nafion® comercial.

3.2.5.2. Muestra Naf01

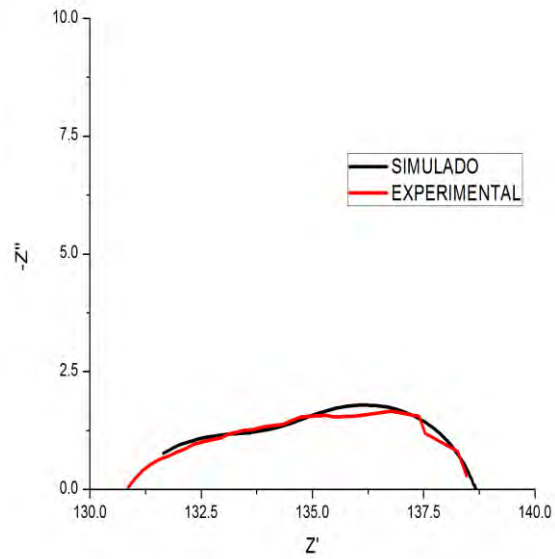


Fig. 43. Diagrama de Nyquist de la muestra Naf01.

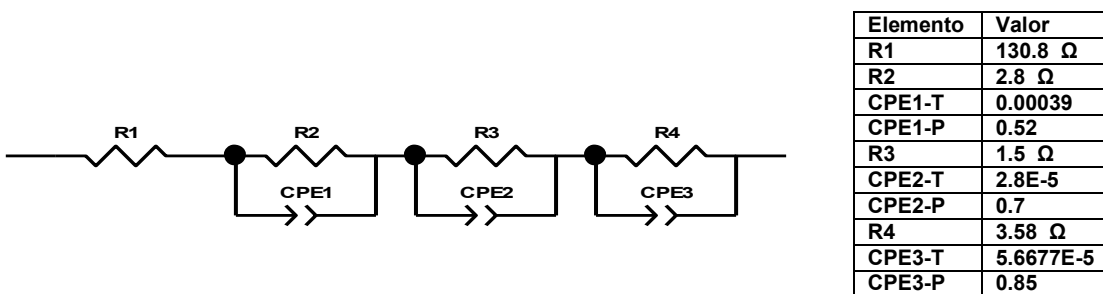


Fig. 44. Circuito eléctrico equivalente y valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra de Naf01.

3.2.5.3. Muestra Naf02

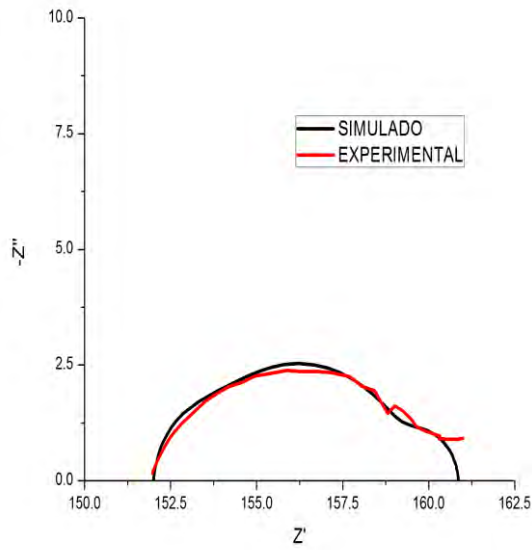
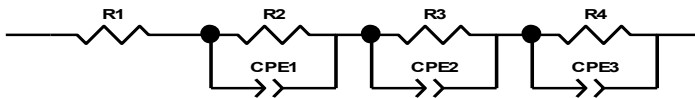


Fig. 45. Diagrama de Nyquist de la muestra Naf02



Elemento	Valor
R1	152 Ω
R2	1.47 Ω
CPE1-T	0.007436
CPE1-P	0.98
R3	1.509 Ω
CPE2-T	2.8937E-5
CPE2-P	1
R4	5.886 Ω
CPE3-T	0.00021982
CPE3-P	0.84318

Fig. 46. Circuito eléctrico equivalente y valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra de Naf02.

3.2.5.4. Muestra Naf04

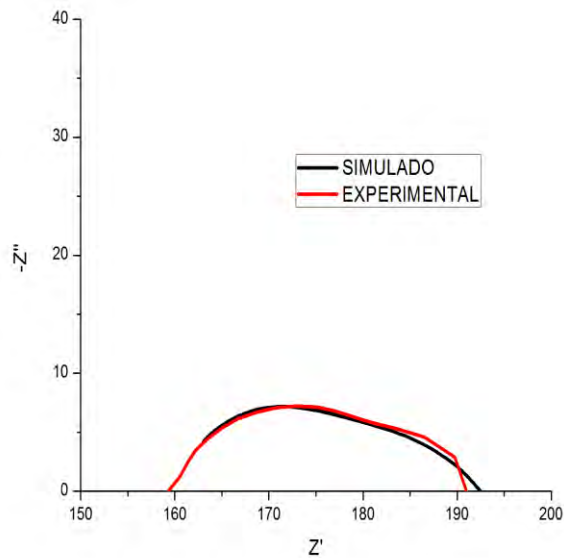
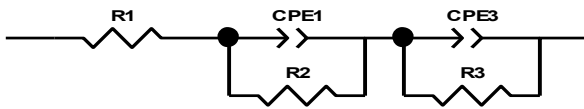


Fig. 47. Diagrama de Nyquist de la muestra Naf04.



Elemento	Valor
R1	159.5 Ω
R2	21 Ω
CPE1-T	0.00016
CPE1-P	0.5
R3	12 Ω
CPE2-T	1E-6
CPE2-P	0.8

Fig. 48. Circuito eléctrico equivalente y valores de los elementos del circuito equivalente para la muestra de Naf04.

En todos los sistemas la primera resistencia del EQC (R1) está siempre asociada a la resistencia del electrolito que separa a los electrodos con los que se realizó la medición, no interviene en el proceso de transferencia protónica en la membrana y no será considerada para el análisis.

En el caso de la membrana sin modificar (Nafion[®] comercial) el proceso de conducción se puede dividir en dos etapas: la etapa de transferencia de protones hacia la superficie de la membrana (Diffusion boundary layer) para su posterior transporte a través de un complicado proceso de formación y rupturas de enlaces H-O en las cadenas de agua nanoconfinadas en el interior de la membrana [39]. Tomando el EQC de derecha a izquierda, el primer arreglo RC (en este caso R-CPE) corresponde a la transferencia de carga en la superficie de la membrana (diffusion boundary layer). Los valores de los elementos resistivos y capacitivos están asociados a la facilidad o dificultad con la que los protones pueden ser transferidos desde el electrolito hasta la superficie de la membrana y entrar en su estructura. Como se puede observar en el valor de R3 = 29 ohms (resistencia asociada a este proceso), resultó tres veces mayor que el valor de R2=10 ohms, donde R2 es la resistencia del arreglo RC asociado al proceso de transporte de carga heterogéneo que ocurre en el seno de la membrana. Esta respuesta es típica en el Nafion[®], ya que se ha observado que la principal oposición que la membrana presenta para el transporte de carga protónica ocurre en su superficie.

Respuestas similares se obtuvieron en los tres sistemas restantes (Naf01, Naf02 y Naf04). Con la diferencia de que en las membranas Naf01 y Naf02 fue necesario utilizar un arreglo RC adicional para simular el sistema. Esto se debió a la naturaleza de la modificación realizada en las membranas. Si consideramos que cada arreglo RC representa una etapa del proceso de transferencia protónica, es evidente que cuando se realiza un depósito sobre las membranas, se estará agregando una capa de material que tendrá un efecto adicional en el proceso de transporte de carga, que se ve representado como un nuevo arreglo RC.

El sistema Naf04 al igual que el Nafion[®] comercial, fue representado solamente por dos arreglos RC, debido que esta membrana fue modificada con un proceso distinto al de las muestras Naf01 y Naf02. La modificación de la membrana Naf04

consistió en sumergirla en una solución de metanol y agua 5:1 (v / v) a temperatura ambiente durante 24 horas en constante agitación. Luego la membrana es sumergida durante 5 minutos para la reacción de sol-gel, en una solución de los óxidos de itrio y zirconio en agua. Aparentemente con este proceso se logra modificar internamente la estructura del Nafion[®], ya que la respuesta del diagrama de impedancia que corresponde a la transferencia heterogénea asociada al movimiento de protones en el interior de la membrana es distinta al del resto de las membranas modificadas (Naf01 y Naf02). Este fenómeno se puede confirmar al analizar los valores de las resistencias asociadas con el sistema Naf04 (Resistencia asociada al proceso superficial [difusion bounday layer] $R_3=12$ ohms y la resistencia relacionada con el transporte de carga heterogéneo en el interior de la membrana $R_2=21$ ohms. El sistema Naf04 fue el único que presentó una resistencia de transporte heterogéneo superior a la resistencia superficial ($R_2>R_3$). Este comportamiento es atípico en el Nafion[®] y sólo puede ser atribuido a modificaciones en la estructura interna de la membrana tales como, estrechamiento y bloqueo de canales a causa de los materiales dopantes.

CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo de tesis es: modificar una membrana de intercambiadora de protones de Nafion® con partículas de óxido de zirconio y óxido de itrio, obtenidas por medio de una síntesis asistida por microondas. Con el fin de mejorar su estabilidad térmica, su capacidad de absorción de agua y aumentar la conductividad protónica de la membrana; y obtener membranas de intercambio protónico aptas para trabajar a temperaturas por encima de los 100°C y con humedades relativas menores al 100%.

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron nanopartículas de óxidos de zirconio e itrio mediante la aplicación del método de síntesis asistida por microondas a partir de sus respectivos cloruros. Método de síntesis que empleo tiempos cortos de reacción (7 minutos) a temperaturas cercanas a los 160°C.

Los óxidos de zirconio e itrio obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X, determinándose la existencia de una fase tipo cubica centrada en las caras, con tamaños de cristal que oscilan entre los 8 y 15 nm. Muestras a las cuales se les aplico un tratamiento térmico que tuvo como consecuencia la mejoría en el grado de cristalinidad de los óxidos al igual que un aumento en el tamaño de cristal (hasta 30nm).

Se le realizó un análisis por medio de TEM a las muestras de óxidos de zirconio e itrio. Por medio de las micrografías de TEM se determinaron tamaños de partículas con tamaños menores a los 50 nm, y la formación de cúmulos de partículas. Al indexar el patrón de difracción de electrones para estas muestras se confirmo la fase cubica centrada en las caras para el material obtenido por la síntesis asistida por microondas.

Se logró modificar la membrana intercambiadora de protones de Nafion®, dopándola con partículas de óxidos de zirconio e itrio, por medio de tres métodos diferentes. Observándose por medio de SEM, la presencia de partículas de tamaños menores a una micra sobre la superficie de la membrana de Nafion®, obteniendo una mejor distribución de partículas de oxido de zirconio e itrio sobre la superficie de la membrana, al modificarla por medio del método asistido por microondas.

Al analizar las membranas modificadas con los óxidos de zirconio e itrio por medio de EDS, se determina que el método vía sol-gel (membranas Naf02 y Naf04), presenta un mayor porcentaje de oxido de zirconio e itrio en comparación al método empleando el reactor de microondas (membrana Naf01). El método B, por

el cual se obtiene la membrana Naf04, es el que presenta mayor porcentaje de óxidos de zirconio e itrio, siendo el doble en comparación con el método A y casi 3.5 veces mayor en comparación al método de modificación por microondas.

Se determinó experimentalmente la capacidad de absorción de agua para una membrana comercial de Nafion[®] 115 y para las tres membranas modificadas (Naf01, Naf02 y Naf04). Se observa un mayor porcentaje de absorción de agua en las membranas modificadas, siendo la membrana Naf01 la que presenta un mayor porcentaje en comparación a las otras dos membranas modificadas y a la membrana sin modificar.

Las pruebas de TGA y DTG, muestran un mejor comportamiento en el intervalo de temperatura de 30 a 150°C de las membranas modificadas en comparación a la membrana de Nafion[®] sin modificar; pérdidas de masa en ese intervalo de temperatura, son atribuidas al agua. Por lo tanto las membranas modificadas muestran una mayor higroscopicidad, que es atribuida a la presencia de los óxidos de zirconio e itrio en la membrana.

Es posible concluir que el proceso de modificación de la membrana empleando el método A (Naf02) y el método de modificación asistido con microondas (Naf01), generan sistemas muy similares con respuestas típicas de una membrana conductora, facilitando el proceso mediante el cual los protones entran a la estructura de la membrana (procesos asociados a la interfase o diffusion boundary layer). En cambio el proceso de modificación de la membrana por medio del método B (Naf04) genera membranas más resistivas, ya que altera la estructura interna del Nafion[®] dificultando el proceso heterogéneo de transferencia de carga.

En las membranas Naf02 y Naf01 modificadas, por el método A y el método asistido por microondas respectivamente, se observaron valores de resistencia protónica bajos en comparación a los valores obtenidos en la membrana de Nafion[®] comercial, de igual forma se encontraron valores de capacitancia más altos o iguales en las membranas obtenidas por los métodos A y el asistido por microondas en comparación a la membrana comercial, lo que indica que con estos dos métodos de dopaje se incrementa el número de portadores de carga y tendría una mayor velocidad de conducción protónica con respecto a la membrana comercial y a la membrana Naf04 modificada por el método B.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Mauritz, K.A., Moore, R.B., State of understanding of Nafion, *Chemical Reviews*, Volume 104, Issue 10, October 2004, Pages 4535-4585.
- [2] Honma, I., Nakajima, H., Nishikawa, O., Sugimoto, T., Nomura, S., Organic/inorganic nano-composites for high temperature proton conducting polymer electrolytes, *Solid State Ionics*, Volume 162-163, September 2003, Pages 237-245.
- [3] Elena Chalkova, Michael B. Pague, Mark V. Fedkin, David J. Wesolowski, and Serguei N. Lvova, Nafion/TiO₂ Proton Conductive Composite Membranes for PEMFCs Operating at Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 2005, Pages A1035-A1040.
- [4] Vito Di Noto, Rocco Gliubizzi, Enrico Negro, Michele Vittadello, Giuseppe Pace, Hybrid inorganic–organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of MxO_y (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W) Part I. Synthesis, properties and vibrational studies, *Electrochimica Acta*, 53 (2007), Pages 1618–1627.
- [5] J. Drennan, G. Auchterlonie, *Solid State Ionics* 134 (2000), Pages 75–87.
- [6] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001), Pages 2083–2101.
- [7] Hiromichi Hayashi, Akiko Ueda, Atsuko Suino, Kyoko Hiro, Yukiya Hakuta, Hydrothermal synthesis of yttria stabilized ZrO₂ nanoparticles in subcritical and supercritical water using a flow reaction system, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009), Pages 2985–2990.
- [8] Bussarin Ksapabutr, Erdogan Gulari, Sujitra Wongkasemjit, One-pot synthesis and characterization of novel sodium tris(glycozirconate) and cerium glycolate precursors and their pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004), Pages 34–42.
- [9] K. Prabhakaran, Anand Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, Synthesis of nanocrystalline 8 mol% yttria stabilized zirconia powder from sucrose derived organic precursors, *Ceramics International*, 33 (2007), Pages 1551–1555.
- [10] Lionel Combemale, Gilles Caboche, Didier Stuergea, Denis Chaumont, Microwave synthesis of yttria stabilized zirconia, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005), Pages 529–536.

- [11] R.R. Menezesa, R.H.G.A. Kiminamib, Microwave sintering of alumina–zirconia nanocomposites, *Journal of materials processing technology*, 203 (2008), Pages 513–517.
- [12] Cai Tongxiang, Zeng Yanwei, Zhang Wei, Guo Cuijing, Yang Xiaowei, Synthesis of nanocomposite nickel oxide/yttrium-stabilized zirconia (NiO/YSZ) powders for anodes of solid oxide fuel cells (SOFCs) via microwave-assisted complex-gel auto-combustion, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), Pages 1308–1315
- [13] A. Hammett in: W. Viekostich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Chapter 6, Vol. 1, Wiley, Chichester, 2003.
- [14] Gasik Michael, *Materials for Fuel Cells*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2008, p. 101-121.
- [15] *Fuel Cell Handbook*, EG & G Services Parson Inc. Science Applications International Corporation, 5th edition. Morgantown, West Virginia, 2000.
- [16] M. A. Navarra, F. Croce and B. Scrosati, New, high temperature superacid zirconia-doped NafionTM composite membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, Pages 3210–3215.
- [17] F. Damay, L.C. Klein, Transport properties of NafionTM composite membranes for proton-exchange membranes fuel cells, *Solid State Ionics*, 162–163 (2003), Pages 261–267.
- [18] Xiangguo Teng, Yongtao Zhao, Jingyu Xi, Zenghua Wu, Xinping Qiu, Liquan Chen, Nafion/organically modified silicate hybrids membrane for vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, 189 (2009), Pages 1240–1246.
- [19] Pelle Lidström, Jason Tierney, Bernard Wathey, Jacob Westman, Microwave assisted organic synthesis-a review, *Tetrahedron*, 57 (2001), Pages 9225-9283.
- [20] David Aradilla Zapata, Ramón Oliver Pujol, Francesc Estrany Coda, La química de la radiación de microondas, *Técnica Industrial*, 284 (2009), Pages 55-58.
- [21] a) Kappe, O.; Larhed, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7666. b) Nüchter, M.; Ondruschka, B.; Bonrath, W.; Gum, A., *Green Chem.*, 2004, 6, 128. c) Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J., *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225.
- [22] C.O. Kappe, *Angew. Chem. Int Ed.*, 2004, 43, 6250.

- [23] L., Qinfeng, H.A., Hjirker and N.J. Bjerrum, "Phosphoric acid doped polybenzimidazole Membranes", *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001), Pages 773–779.
- [24] S.A. Gamboa, P.j. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 117 (2001).
- [25] Yanhui Xua, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 749 (2004).
- [26] Tatiana J.P Freire and Ernesto R. Gonzalez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503, 57 (2001).
- [27] P. Ocón, A.B. Cristobal, P. Herrasti, E. Fatas, *Corrosión Science*, 47, 649 (2005).
- [28] Po-Chung Chena, Bo-Chuan Hsieha, Richie L.C. Chena, Tzu-Yu Wanga, Hsien-Yi Hsiaoa, Tzong-Jih Chenga, *Bioelectrochemistry*, 68, 73 (2005).
- [29] Jian-Guo Guan, Yu-Ging Miao, Ging-Jie Zhang, *Journal of Band Bioengineering*, 97, 219 (2004).
- [30] G. G. Tibbetts, G. P. Meianer y C. H. Olk. *Carbon*, 39, 2291 (2001).
- [31] Jonathan Mann, Nan Yao, and Andrew B. Bocarsly, *Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell*, *Langmuir*, 2006, 22, pages 10432-10436.
- [32] E. E. Valenzuela, *Estudio de la interfase electrodo/electrolito de una celda de combustible tipo PEM mediante espectroscopia de impedancia*, UNAM, 2006.
- [33] M. A. Navarra, F. Croce and B. Scrosati, *New, high temperature superacid zirconia-doped Nafion[®] composite membranes*, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 3210–3215 (2007).
- [34] K. T. Adjemian, R. Dominey, L. Krishnan, H. Ota, P. Majsztzik, T. Zhang, J. Mann, B. Kirby, L. Gatto, M. V. -Simpson, J. Leahy, S. Srinivasan, J. B. Benziger and A. B. Bocarsly, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2238.

[35] Jin-Soo Park, Jae-Hwan Choi, Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 129, 2006.

[36] Jin-Soo Park, Jae-Hwan Choi, Jung-Je Woo, Seung-Hyeon Moon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (2006), Pages 655–662.

[37] J. Benavente, X. Zhang, R. Garcia Valls, *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 273, 2005.

[38] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère and Bernard Tribollet, *Electrochimica Acta*, 51, 1743, 2006.

[39] Valenzuela E, Gamboa S.A, Sebastian P.J, et al. Proton Charge Transport in Nafion Nanochannels. *Journal of Nano Research* 2009;5:31-6.

ANEXO 1

PDF#82-1246: QM=Calculated(C); d=Calculated; I=Calculated
Zirconium Yttrium Oxide
Zr0.8 Y0.2 O1.9
Radiation=CuK α 1 Lambda=1.54060 Filter=
Calibration= 2 θ =30.045-84.018 I/Ic(RIR)=9.72
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

Cubic - Powder Diffraction, Fm3m (225) Z=4 mp=
CELL: 5.14728 x 5.14728 x 5.14728 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=cF11.6
(?)

Density(c)=5.900 Density(m)=5.81A Mwt=121.16 Vol=136.37
F(8)=999.9(.0001,8/0)

Ref: Yashima, M., Sasaki, S., Kakihana, M., Yamaguchi, Y., Arashi, H.,
Yoshimura, M.

Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, v50 p663 (1994)

Strong Lines: 2.97/G 1.82/G 1.55/G 2.57/G 1.18/9 1.15/5 1.49/5 1.29/5
0.00/1 0.00/1

FIZ=075316: RVP.

F Refinement also reasonable assuming a t'' structure.

(z(O)=0.243(7)).

This results in essentially the same th parameters..

ITF

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n^2
30.045	2.9718	100.0	(1 1 1)	15.022	0.1682	2.1143	3
34.831	2.5736	21.1	(2 0 0)	17.415	0.1943	2.4414	4
50.082	1.8198	45.2	(2 2 0)	25.041	0.2747	3.4526	8
59.515	1.5520	28.9	(3 1 1)	29.757	0.3222	4.0485	11
62.449	1.4859	4.7	(2 2 2)	31.225	0.3365	4.2286	12
73.538	1.2868	4.6	(4 0 0)	36.769	0.3886	4.8827	16
81.430	1.1809	8.6	(3 3 1)	40.715	0.4234	5.3208	19
84.018	1.1510	5.0	(4 2 0)	42.009	0.4344	5.4590	20