



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS
HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS
DE INTERCAMBIO PROTÓNICO
A BASE DE POLIESTIRENO SULFONADO”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

**PRESENTA
DIANA PATRICIA CETINA ARENAS**



MÉXICO, D.F.

2013.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. Josefina de Gyves y Marciniak
VOCAL: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerra
SECRETARIO: Dr. Julio César Aguilar Cordero
1er. SUPLENTE: M.C. Silvia Citlalli Gama González
2º SUPLENTE: Q.F.B. Carolina Flores Ávila

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**LABORATORIO 113 DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO.
EDIFICIO "B" DE LA FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA.
UNAM.**

ASESOR DEL TEMA

Dra. Josefina de Gyves y Marciniak

SUSTENTANTE

Diana Patricia Cetina Arenas



Contenido

Agradecimientos	5
Resumen	6
Antecedentes	7
Aspectos generales sobre celdas de combustible	
Generalidades sobre membranas de intercambio iónico	
Materiales híbridos: membranas híbridas	
Las membranas dentro de una celda de combustible	
El diseño de membranas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible.	
Membranas de hidrocarburos aromáticos sulfonados (no fluorados)	
Membranas de materiales híbridos	
Objetivos	31
Objetivo general	
Objetivos específicos	
Hipótesis	32
Desarrollo Experimental	33
Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado	
Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio protónico	



Preparación de la fase de silanos
Preparación de las membranas
Membranas de Nafion 117
Capacidad de intercambio iónico
Grado de hidratación
Conductividad
Análisis Térmico

Resultados 40

Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado

Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio
protónico

Grado de hidratación
Conductividad
Análisis Térmico

Análisis de Resultados 53

Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado

Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio
protónico

Conclusiones y perspectivas 63

Conclusiones

Perspectivas

Bibliografía 66



Agradecimientos

Los participantes de este trabajo queremos hacer un atento agradecimiento a los proyectos CONACYT CB-2012-01 NUM. 180110 y UNAM-DGAPA-PAPIIT IN117411 por el apoyo económico otorgado



Resumen

En este trabajo se realizó la sulfonación de poliestireno obteniendo polímeros con dos grados de sulfonación diferentes (18% y 37%). A partir de estos polímeros se sintetizaron membranas de intercambio protónico cuyas propiedades fueron evaluadas a partir de determinaciones de grado de hidratación, conductividad protónica, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Con esos mismos polímeros y con una mezcla de polisiloxanos se buscó sintetizar membranas híbridas. Bajo las condiciones de trabajo, lo que se observó al respecto es que con el polímero con 18% de sulfonación se pueden obtener membranas híbridas opacas y quebradizas, mientras que con el polímero con 37% de sulfonación no es posible obtener membranas híbridas que no se rompan al contacto con la humedad atmosférica.

Una vez obtenidos los datos de todos los análisis, se aplicaron pruebas ANOVA y se construyeron gráficos de correlaciones múltiples. Lo encontrado a partir de esto, se discute en el análisis de resultados.

Según la caracterización llevada a cabo, se encontró que el grado de sulfonación de los polímeros influye directamente tanto en el grado de hidratación, en la conductividad protónica y en la temperatura de transición vítrea de las membranas, observándose que conforme el grado de sulfonación se incrementa, los valores de las otras propiedades también aumentan. Los análisis termogravimétricos muestran que la temperatura de descomposición de todas las membranas está por encima de los 300°C.

También se pudo concluir que las diferencias estructurales entre Nafion 117 y poliestireno sulfonado no permiten comparar directamente sus comportamientos ante la hidratación y la conductividad.



Antecedentes

Aspectos generales sobre celdas de combustible

Desde la revolución industrial, los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía para la humanidad. Actualmente es bien sabido que la utilización de estos combustibles genera contaminación atmosférica que se traduce en fenómenos como el calentamiento global y la lluvia ácida, entre otros. Estos fenómenos tienen efectos importantes en el equilibrio de los ecosistemas del planeta y por lo tanto en las actividades y la salud humanas.

También se sabe que el petróleo es un recurso natural no renovable, lo cual significa que es un recurso finito o en otras palabras, que eventualmente se agotará. Es por estas razones que desde mediados del siglo XX ha habido en la comunidad científica un creciente interés por la investigación en tecnologías que nos permitan obtener y almacenar energía a partir de fuentes alternativas al petróleo. Como ejemplo de estas tecnologías se pueden mencionar, entre muchas otras, a las celdas solares fotovoltaicas, los molinos para la transformación de energía eólica y, de particular interés para este trabajo, las celdas de combustible.

Las celdas de combustible han sido utilizadas por la NASA desde alrededor de 1960 para la obtención de energía durante viajes espaciales¹. Casi al mismo tiempo empezó a estudiarse la viabilidad de su aplicación en transportes terrestres también. De manera general, las ventajas que ofrecen las celdas de combustible frente a las técnicas convencionales de generación de energía son las siguientes^{1,2}:

- En las celdas de combustible, la energía química se transforma directamente en energía eléctrica, por lo que idealmente ofrecen la posibilidad de eficiencias mucho mayores (Fig. 1).

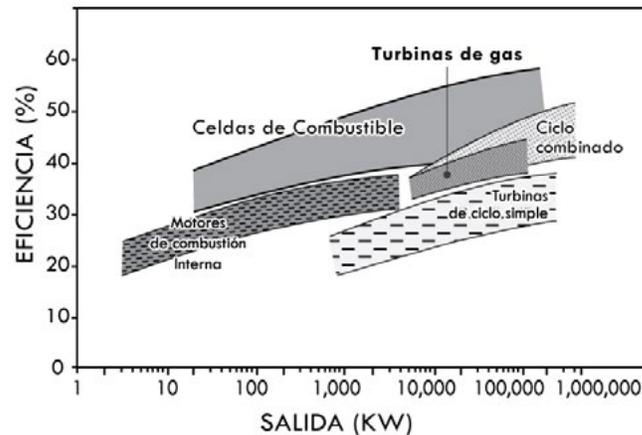


Fig. 1 Desempeño de las celdas de combustible en comparación con otras tecnologías convencionales.

Adaptada de: Smitha B, Sridhar S, Khan AA. *Solid polymer electrolyte membrane for fuel cell applications-a review*. J Membrane Sci 2005; 259(1-2):10-26

- Son dispositivos de operación silenciosa y las emisiones resultantes son menos contaminantes.
- No se componen de partes móviles por lo que ofrecen tiempos de vida largos.
- La cantidad de energía obtenida con una red de celdas se puede controlar según la cantidad de celdas que se incluyan. Esto hace posible regular de forma simple el aumento o disminución en la generación de energía.
- Pueden fabricarse de tamaños muy variados, lo cual las hace útiles para aplicaciones desde dispositivos eléctricos hasta plantas de generación para edificios.
- Si el combustible que utiliza la celda se produce de manera sustentable, la energía resultante del proceso también lo será.

A diferencia de las baterías, las celdas de combustible generan energía eléctrica sólo cuando se les suministra un combustible y un oxidante, es decir, una especie química que se oxide y otra que se reduzca, con el flujo respectivo de electrones. La mayoría de las celdas de combustible utilizan H^2 como combustible y O_2 o aire como oxidante, dando como resultado la producción de energía eléctrica y agua.



Las celdas de combustible pueden clasificarse en: alcalinas (AFC), de óxido sólido (SOFC), de ácido fosfórico (PAFC), de carbonato fundido (MCFC) y de electrolito polimérico o de transporte protónico (PEMFC por sus siglas en inglés)². En cada una de éstas el mecanismo de la reacción y, por tanto, los productos obtenidos son diferentes, como se puede ver en la siguiente figura:

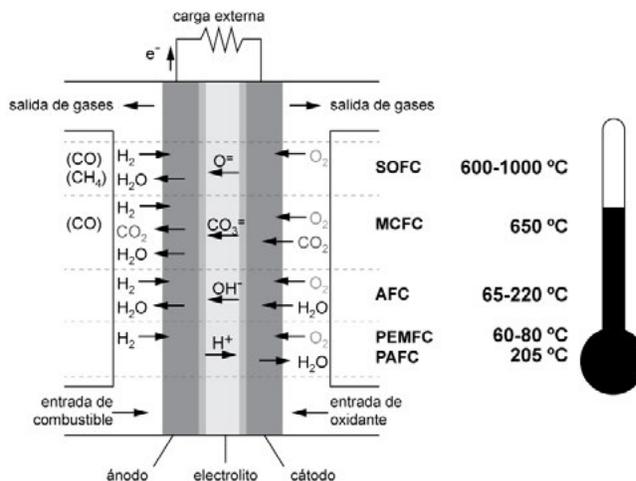


Fig. 2 Tipos de celdas de combustible, sus reacciones y temperaturas de trabajo.

Adaptada de: Barbir, F. PEM Fuel Cells. ELSEVIER Academic Press. 2005

Entre todos estos tipos de celdas, las PEMFC resultan de especial interés porque su aplicación real en dispositivos móviles es más viable en comparación con los otros tipos de celdas. Esto se debe a que utilizan como electrolito membranas sólidas y delgadas, lo cual permite eliminar problemas de escurrimiento, disminuir la resistencia total del sistema (en comparación con celdas que utilizan otro electrolito) y reducir el peso y volumen finales del ensamblaje^{6,7}. Aunque tecnológicamente se han logrado avances importantes, actualmente su comercialización y aplicación a gran escala todavía no es una alternativa energética viable debido a que representan altos costos de producción y tienen tiempos de vida útil menores a los que se necesitan en el mercado. Para aplicaciones móviles, por ejemplo, en 2009 se había conseguido abatir el precio por kilo Watt hasta 69 USD y aumentar el tiempo de operación hasta 2500 h, sin embargo, según el Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE), para que las celdas de combustible



compitan con los vehículos convencionales que utilizan combustibles fósiles, se debe alcanzar un precio de 30 USD/KW y un tiempo efectivo de operación de 5000 h⁷. Para conseguir estos objetivos, se ha hecho mucha investigación alrededor de cada uno de los componentes de la celda que juegan un papel importante en la eficiencia total de la misma. Uno de estos componentes importantes son las membranas poliméricas que constituyen el electrolito de la celda, cuya estructura y características resultan de especial interés para este trabajo experimental.

Generalidades sobre membranas de intercambio iónico

Los materiales de intercambio iónico han sido ampliamente utilizados por la humanidad para llevar a cabo procesos de separación desde hace siglos. Inicialmente se utilizaban intercambiadores naturales (zeolitas) cuyas propiedades dejaron de ser suficientes frente a la creciente necesidad de separaciones más eficientes y con mayor selectividad, lo cual impulsó el desarrollo de materiales que tuvieran características de separación bien definidas. Hoy en día, una forma de utilizar a los intercambiadores iónicos es en forma de membranas y estas juegan un papel importante en muchos procesos de separación que se llevan a cabo en diferentes ramas de la industria. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son la electrodiálisis, la diálisis por difusión, como electrolito polimérico en celdas de electrólisis y baterías, sensores y otras aplicaciones de interés médico y de la química analítica.

Una membrana de intercambio iónico es una estructura polimérica no porosa que tiene fijos en su estructura grupos aniónicos o catiónicos que les confieren la peculiar característica de ser capaces de intercambiar iones cuando se les pone en contacto con una disolución acuosa. Dichos grupos iónicos se pueden introducir de formas muy variadas dentro de la estructura de la membrana dependiendo de la naturaleza de la matriz polimérica que las constituye.



Según el tipo de grupos intercambiadores que estén fijos en la estructura de una membrana de intercambio iónico, se les puede clasificar de la siguiente manera^{4,5}:

- Membranas catiónicas: Tienen grupos aniónicos fijos en su estructura por lo que son capaces de intercambiar cationes con la disolución en contacto con ellas. Los grupos iónicos que se introducen más comúnmente en la estructura de estas membranas son grupos sulfonato y grupos carboxilato.
- Membranas aniónicas: Tienen grupos catiónicos fijos en su estructura, por lo que son capaces de intercambiar aniones con la disolución en contacto con ellas. En estas membranas generalmente se introducen sales de amonio cuaternario como grupo iónico.
- Membranas anfotéricas: Tienen fijos en su estructura tanto grupos catiónicos como aniónicos por lo que son capaces de intercambiar aniones y cationes con la disolución que esté en contacto con ellas.
- Membranas bipolares: Tienen una capa de intercambio catiónico y una capa de intercambio aniónico.
- Membranas mosaico: Tienen dominios de intercambio catiónico y dominios de intercambio aniónico.

Según el material del que estén constituidas, las membranas de intercambio iónico también pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Membranas de hidrocarburos o de hidrocarburos parcialmente halogenados.
 - Membranas perfluorocarbonadas
 - Membranas inorgánicas
 - Membranas híbridas
-
-



Para la caracterización de estas membranas se han establecido parámetros generales que sirven para evaluar su desempeño según la aplicación que se les quiera dar. Particularmente para las membranas que se pueden utilizar en celdas de combustible, los parámetros más relevantes son los siguientes^{4,5}:

Capacidad de intercambio iónico (CII): La capacidad de intercambio iónico de una membrana se define como el número de mili equivalentes de grupos intercambiadores por gramo de membrana seca y se expresa en unidades de meq/g. Da cuenta de la cantidad total de grupos intercambiadores dentro de la membrana. La evaluación de este parámetro en una membrana de intercambio catiónico se hace intercambiando todos los protones de la membrana en su forma ácida por iones sodio de una disolución de NaCl 3M. Posteriormente se valoran los protones presentes en la disolución de NaCl utilizando una disolución de NaOH normalizada y fenolftaleína como indicador. A partir del resultado obtenido, la capacidad de intercambio iónico se calcula con la Ecuación 1:

$$CII = \frac{meq_{titulados}}{masa\ seca} \quad (1)$$

Contenido de agua (%Agua): En una membrana de intercambio iónico, el contenido de agua se refiere a la cantidad de agua total incluida en la membrana hidratada en agua pura y se expresa en porcentaje respecto a la cantidad de polímero en la membrana. Es importante destacar que la hidrofiliicidad de una membrana está íntimamente relacionada con la cantidad de grupos intercambiadores (grupos iónicos e hidrofílicos) que contenga. Este parámetro se evalúa por pesada y se calcula a partir de la Ecuación 2:

$$\%_{Agua} = \frac{100 (masa\ hidratada - masa\ seca)}{masa\ seca} \quad (2)$$

Conductividad eléctrica: La conductividad eléctrica de una membrana de intercambio iónico está íntimamente relacionada con la concentración de iones móviles en la membrana y de la movilidad de los mismos a



través de su estructura. Guarda una relación directamente proporcional con el contenido de agua y la capacidad de intercambio iónico; e inversamente proporcional con el grado de entrecruzamiento de la estructura.

Es importante determinar la conductividad eléctrica de la membrana (o su resistencia) porque se relaciona directamente con el consumo de energía que dicha membrana implicará dentro de un proceso electroquímico. Esto se hace a partir de mediciones de impedancia electroquímica y se calcula con la Ecuación 3:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (3)$$

Donde σ representa la conductividad (S/cm) del material, L el espesor de la membrana (cm), R la resistencia medida de la membrana (Ω) y A el área geométrica de la membrana (cm²).

Estabilidad térmica: Algunas propiedades de las membranas sufren alteraciones importantes en función de la temperatura. Estas alteraciones pueden catalogarse como reversibles, por ejemplo el cambio que sucede en la temperatura de transición vítrea (T_g); o como irreversibles, por ejemplo la descomposición del material. Determinar la temperatura a la cual estos cambios suceden sirve para la caracterización de los materiales y es importante porque establece el intervalo de temperatura en el cual se puede trabajar con las membranas sin descomposición o sin mayores alteraciones en sus propiedades mecánicas.

La temperatura T_g puede determinarse con un análisis calorimétrico (DSC por sus siglas en inglés) y la temperatura de descomposición se puede determinar por termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés).

Para su aplicación en PEMFC's las membranas de intercambio catiónico han causado especial interés para ser utilizadas como electrolito polimérico, porque son capaces de intercambiar y transportar iones H⁺



a través de su estructura y ofrecen algunas ventajas técnicas que se detallarán más adelante. Los materiales más comúnmente utilizados y estudiados para la síntesis de estas membranas son hidrocarburos perfluorosulfonados, hidrocarburos sulfonados y materiales híbridos. Estos últimos serán descritos en la sección siguiente.

Materiales híbridos: membranas híbridas

Un material híbrido es aquel en el que se encuentran dos fracciones de naturaleza química diferente, generalmente orgánica e inorgánica, mezcladas a nivel molecular. Como fracción orgánica se pueden utilizar polímeros orgánicos y como fracción inorgánica compuestos de silicio o de metales de transición. Dependiendo del carácter de las interacciones que haya entre ambas fracciones dentro del material, se les puede clasificar en materiales de Clase I, en los cuales ambas fracciones se mantienen unidas entre sí a través de interacciones débiles (por ejemplo: puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas débiles y fuerzas de Van der Waals); y materiales de Clase II, en los cuales existen interacciones fuertes (por ejemplo: enlaces covalentes, iónicos o coordinados) entre las dos fracciones que los componen. Resulta interesante destacar que, debido a que la fuerza de cada una de estas interacciones es relativa, la transición entre los materiales de Clase I y los de Clase II es gradual, como se ejemplifica en la siguiente figura:

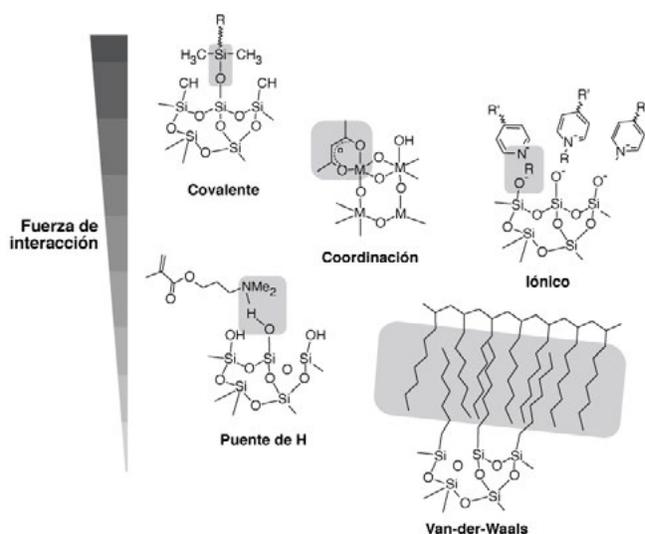


Fig. 3 Fuerza relativa de interacciones comúnmente presentes en materiales híbridos

Adaptada de: Kickelbick, Guido. Hybrid materials. Synthesis, characterization and applications. WILEY-VCH (2007) p. 4



La importancia de este tipo de materiales es que dentro de ellos se combinan características tanto orgánicas como inorgánicas, dando lugar a materiales con propiedades diferentes a las de los componentes puros. Como ejemplo de esto se puede mencionar que los materiales orgánicos generalmente son hidrofóbicos y elásticos, tienen bajas temperaturas de transición vítrea ($-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y baja estabilidad térmica ($<350\text{ }^{\circ}\text{C}$); por el contrario, los materiales inorgánicos suelen ser más hidrofílicos y rígidos, tienen altas temperaturas de transición vítrea ($>>200\text{ }^{\circ}\text{C}$) y alta estabilidad térmica ($>>100\text{ }^{\circ}\text{C}$); dependiendo de la aplicación, la síntesis de un material puede resultar en interesantes mejoras o modificaciones a alguna de estas características.

A diferencia de los materiales inorgánicos, la síntesis de los materiales híbridos no requiere condiciones drásticas de reacción. Un método muy utilizado para esto es el proceso sol-gel, que se puede llevar a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente. La gran cantidad de combinaciones posibles que se pueden lograr con las propiedades de cada componente junto con las condiciones suaves de síntesis son motivos por los cuales los materiales híbridos han despertado un gran interés en los últimos años.

Como revisamos en la sección anterior, hoy en día las membranas juegan un papel importante en numerosos procesos industriales, de separación y en dispositivos electroquímicos. Mejorar el desempeño de dichas membranas es y seguirá siendo un asunto de principal interés para las industrias y la economía de las mismas. En este sentido, se piensa incorporar a los materiales híbridos en el diseño y la síntesis de membranas con el fin de mejorar características de importancia para aplicaciones específicas.

Las membranas dentro de una celda de combustible

Como ya se mencionó anteriormente, es posible utilizar membranas de intercambio catiónico como electrolito polimérico en celdas de



combustible ya que son capaces de transportar protones a través de su estructura. Esto es útil porque dentro de la celda de combustible de hidrógeno, es necesario que los iones H^+ que se generan en el ánodo como producto de la oxidación de H_2 migren hacia el cátodo para producir H_2O en la reacción de reducción del oxígeno. Cuando se utiliza una membrana para separar ambos electrodos se dice que ésta constituye el electrolito polimérico de la celda y se le denomina membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés). Se puede ver que uno de los principales retos en el diseño de una PEM es la optimización del transporte de H^+ a través de la membrana en conjunto con otros requerimientos técnicos que son necesarios para el buen funcionamiento de la celda.

Para entender los requerimientos que debe cumplir un material para ser candidato a constituir una PEM es necesario describir un poco más las condiciones de trabajo de las PEMFC. Para esto, en la Fig. 4 se muestra el esquema general de una PEMFC:

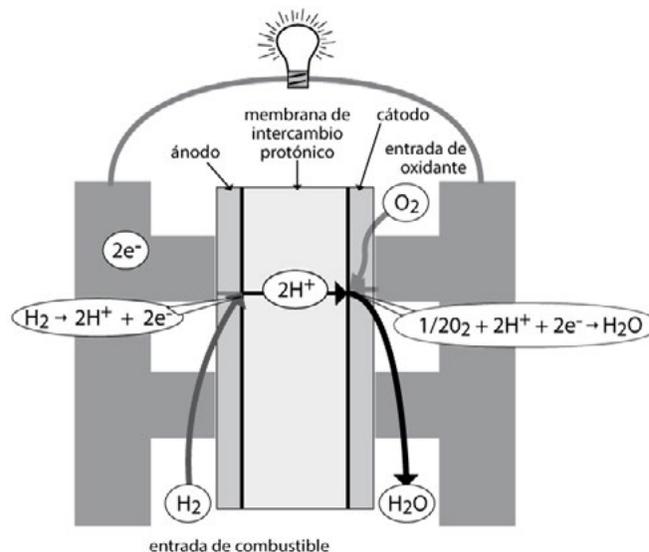


Fig. 4 Esquema general de una celda de combustible

Adaptada de: Barbir, F. PEM Fuel Cells. ELSEVIER Academic Press. 2005

A continuación se describen los tres intervalos de temperatura bajo los cuales una PEMFC puede operar junto con las ventajas y desventajas técnicas que cada intervalo implica para el diseño de toda la celda^{7,8}:



Celdas de alta temperatura: Trabajan por encima de los 120 °C con condiciones de humedad muy baja. Dichas condiciones de trabajo ofrecen la posibilidad de eliminar sistemas para el manejo de agua y aumentan el desempeño de los catalizadores minimizando los efectos por envenenamiento del electrodo, lo cual permite la utilización de combustibles con grados de pureza menos estrictos. Por otro lado, a estas temperaturas los componentes de la celda tienden a degradarse rápidamente y en general se obtienen malos rendimientos de transformación de energía.

Celdas de temperatura media: Son celdas que operan entre 70 °C y 120 °C en condiciones de humedad baja. Se piensan como la alternativa para encontrar un punto intermedio entre las ventajas y las desventajas de las celdas de alta y baja temperatura.

Celdas de baja temperatura: Trabajan por debajo de 70 °C bajo condiciones de humedad total. Al contrario de las celdas de alta temperatura, en estas celdas es necesario incluir sistemas de manejo de agua y los catalizadores se vuelven muy susceptibles al envenenamiento por lo que se hace necesaria la utilización de combustibles con grados de pureza muy altos. Por otro lado, suelen tener un rendimiento electroquímico considerablemente más alto que las celdas de alta temperatura.

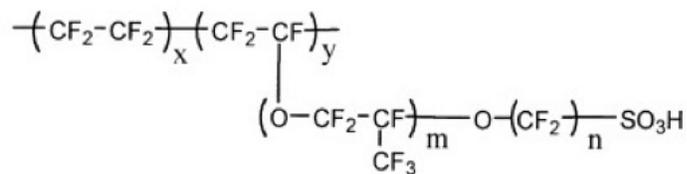
Es importante notar que las condiciones de trabajo de la celda (temperatura y humedad) y el combustible que se va a utilizar (H_2 o metanol) determinan en gran medida las características que debe tener la PEM a utilizarse. Para celdas que operen a temperaturas alrededor de los 100°C en condiciones de humedad baja, las membranas deben tener las siguientes características^{2,3,12}:

- Alta conductividad protónica incluso en condiciones de alta temperatura y baja humedad relativa (por encima de 80 °C y por debajo de 50 %).



- Baja o nula conductividad electrónica.
- Impermeabilidad razonable al combustible y al oxidante.
- Estabilidad química: Para que una membrana tenga buena estabilidad química se requiere que sea estable en ambientes oxidantes y reductores, ante la hidrólisis incluso a temperaturas elevadas y al ataque por radicales libres.
- Estabilidad térmica: Se requiere que su temperatura de transición vítrea sea mayor a la de Nafion (por lo menos) y que no se descomponga en el intervalo de temperatura de trabajo de la celda.
- Estabilidad mecánica: es necesario que no tenga altos grados de hinchamiento y que sea razonablemente flexible en su forma seca e hidratada.
- Que conserve las características ya mencionadas bajo las condiciones de trabajo de la celda durante un tiempo adecuado (alrededor de 5000 h.).
- Que sean de bajo costo respecto a la aplicación deseada.

Hasta el día de hoy, los materiales que han tenido mayor éxito como PEM y que siguen siendo la referencia en desempeño electroquímico, estabilidad química y mecánica, son las membranas de ionómeros de ácido perfluorosulfónico. Algunos ejemplos comerciales de estas son Nafion (DuPont), Flemion (AshaiGlassCompany), Neosepta-F (Tokuyama), Gore-Select (W.L. Gore Associates, Inc.) y Asiplex (AshaiChemicalIndustry). De todos estos, Nafion es por mucho el material más utilizado como PEM^{6,7}:



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

Fig. 5 Estructura química de los materiales perfluorados utilizados más comúnmente para la síntesis PEM'S.

Tomada de: Y. Wang et. al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. Applied Energy 88 (2011) 981-1007

La principales razones por las cuales Nafion sigue siendo el material con más éxito para fabricar PEM son que su esqueleto de teflón ofrece muy buena estabilidad química contra la oxidación, que no tiene grados de hidratación muy altos lo cual favorece su estabilidad mecánica; y que las cadenas que soportan los grupos ácidos son cadenas largas que introducen una buena distancia entre las porciones hidrofóbica e hidrofílica y son flexibles para acomodarse en el espacio. Esto último permite una buena separación de fases dentro las membranas y la formación efectiva de canales de agua dentro del polímero hidratado. Es por esto que a pesar de no tener altos grados de hidratación ni gran capacidad de intercambio iónico, las membranas de Nafion suelen tener valores aceptables de conductividad protónica a través de la membrana.

A pesar de todas estas ventajas, remplazar al Nafion en las PEM es uno de los principales objetivos dentro de la investigación en celdas de combustible porque su fabricación es muy costosa y complicada, no es amigable con el medio ambiente y su temperatura de transición vítrea es muy baja y difusa (desde 55 °C hasta 130 °C dependiendo del contenido de grupos sulfónicos). Esto último significa que desde bajas temperaturas, la estructura del Nafion sufre cambios que le restan estabilidad mecánica y provocan su deshidratación, teniendo como efecto caídas en los valores de conductividad, comprometiendo el desempeño total del ensamblaje.

Hasta el momento los materiales más promisorios como sustitutos de Nafion son polímeros orgánicos sulfonados porque ofrecen la ventaja



de que se pueden sintetizar fácilmente a partir de reactivos baratos, se pueden diseñar numerosas estructuras específicas a partir de monómeros escogidos y en comparación con los polímeros perfluorados, suelen tener mejor estabilidad térmica, mayor capacidad de toma de agua, menor permeabilidad a los reactivos gaseosos y generalmente no implican costos ambientales tan altos. Las desventajas que tienen estos materiales son que a pesar de sus altas capacidades de toma de agua, en general, en sus estructuras no se da una buena separación de fases que permita la formación efectiva de canales de agua. Esto se traduce en que a valores altos de capacidad de intercambio iónico, se obtienen valores de conductividad protónica menores a los deseables e hinchamiento excesivo en su forma hidratada^{7,8}. También suelen ser menos estables químicamente al ambiente oxidativo de la celda.

Con el fin de mejorar el desempeño de las membranas de hidrocarburos sulfonados, en los últimos años se han diseñado, sintetizado y estudiado una gran variedad de materiales que constituyen una buena alternativa al Nafion para ser utilizados en la síntesis de PEM para celdas de combustible. Dichos materiales junto con sus ventajas y desventajas se describen en la siguiente sección.

El diseño de membranas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible.

Como se mencionó anteriormente, los retos a vencer con el diseño de nuevas PEM son mejorar la estabilidad química, térmica y mecánica de las membranas, así como asegurar buenos valores de conductividad protónica en condiciones de humedad relativa menor a 50 % y a temperaturas por encima de los 100 °C. Para lograr esto, es necesario entender en qué forma la morfología de la membrana determina sus características macroscópicas (estabilidad mecánica, capacidad de intercambio iónico, hinchamiento, toma de agua, y conductividad protónica), así como modelar satisfactoriamente los procesos fisicoquímicos de transporte que se dan dentro de las membranas. Con este fin, se han sintetizado una gran cantidad de materiales diferentes



a través de técnicas diferentes, se han caracterizado las propiedades de sus membranas resultantes y aunque algunos aspectos todavía no han sido del todo bien comprendidos, se han encontrado relaciones generales que siguen dirigiendo los nuevos trabajos de investigación. Para este trabajo experimental resulta de especial interés describir los materiales basados en hidrocarburos aromáticos sulfonados y los avances que se han logrado con ellos.

Membranas de hidrocarburos aromáticos sulfonados (no fluorados)

Estos materiales se componen de un esqueleto polimérico hidrofóbico funcionalizado con grupos hidrofílicos unidos a su estructura (ácido sulfónico principalmente). El esqueleto polimérico le da estabilidad estructural a la membrana, mientras que los grupos de ácido sulfónico son los responsables de la hidratación y la conductividad protónica.

Los esqueletos hidrofóbicos pueden constituirse de polímeros orgánicos. Las estructuras orgánicas que han sido más estudiadas hasta ahora son las siguientes^{9,12,13}:

- Poli(éter cetona) y poli(éter éter cetona): A pesar de que se requieren condiciones drásticas para sulfonar a este tipo de polímeros, el principal interés en ellos radica en su buena estabilidad térmica y química (oxidación e hidrólisis). En sus membranas se han conseguido valores de conductividad protónica muy parecidos a los de Nafion, sin embargo los tiempos de vida que exhiben bajo las condiciones de operación de la celda son más cortos de lo esperado.

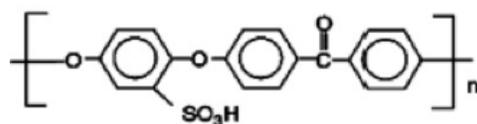


Fig. 6 Cadena base de una poli(éter éter cetona) sulfonada.

Tomada de: S.J Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9349-9384



- Poli(éter sulfona): Estos polímeros resultan útiles porque pueden sulfonarse en disolución bajo condiciones suaves de reacción. En membranas de estos polímeros (sustituidas con grupos fluorados) se han observado valores de conductividad protónica mejores a los de Nafion incluso bajo condiciones de temperatura moderada y humedad baja (90°C y 25% de humedad) y buena estabilidad química (oxidación).

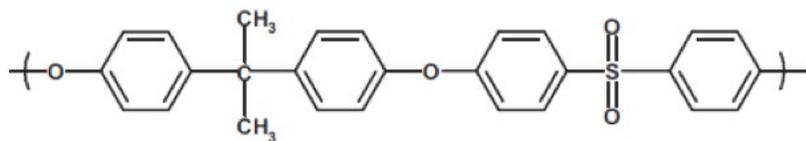


Fig. 7 Cadena base de una poli(éter sulfona).

Tomada de: S.J Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9349-9384

- Poli(benzimidazol): El polibenzimidazol es un polímero amorfo con temperatura de transición vítrea entre 425°C y 436°C, lo cual lo hace un buen candidato para ser usado en celdas de alta temperatura. Algunas de sus desventajas son que requiere condiciones muy drásticas de sulfonación, por lo que no se alcanzan altos grados de sulfonación y esto provoca que sus membranas sean muy quebradizas. Para mejorar este aspecto se han sintetizado membranas porosas con el polímero entrecruzado y los poros se han llenado con ácido fosfórico como conductor protónico. Sin embargo estas membranas presentan problemas de estabilidad química, bajos valores de conductividad protónica y escurrimiento del ácido fosfórico.

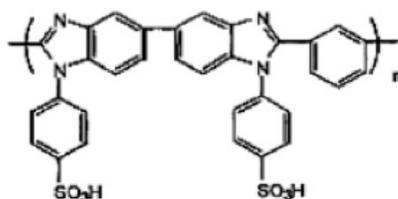


Fig. 8 Cadena base del poli(benzimidazol) sulfonado.

Tomada de: S.J Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 9349-9384



- **Poliimida:** Estos polímeros ofrecen una alternativa menos costosa para mejorar el desempeño de la celda a altas temperaturas, sus principales características son su baja permeabilidad al combustible y que exhiben excelente estabilidad mecánica, térmica y química. Su principal desventaja es que suelen ser muy solubles en agua.

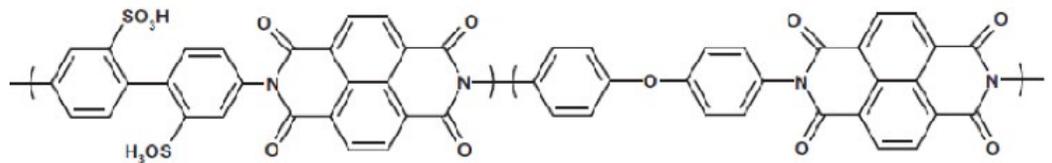


Fig. 9 Cadena base de una poliimida sulfonada.

Tomada de: C.H. Park. et. al. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells. *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1443-1498

- **Poliestireno:** El poliestireno es un polímero muy fácil de obtener a partir de los monómeros de estireno y ofrece la ventaja de que los anillos aromáticos en su estructura facilitan la introducción de grupos de ácido sulfónico bajo condiciones suaves de sulfonación. Con las membranas de poliestireno se han conseguido valores de conductividad protónica superiores a los de Nafion, sin embargo los grados de sulfonación necesarios para alcanzar dichos valores provocan altos grados de hinchamiento o incluso solubilización de la membrana en medios acuosos, asimismo se sabe que las membranas de poliestireno son muy susceptibles a la oxidación. Por estas razones, el poliestireno generalmente se utiliza como cadena lateral en polímeros ramificados o en forma de copolímero con otras unidades poliméricas.

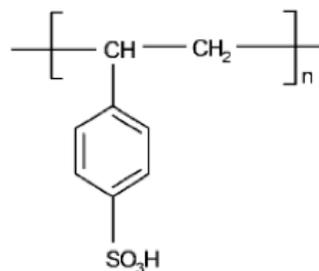


Fig. 10 Cadena base del poliestireno sulfonado.

Tomada de: Y. Wang et. al. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. *Applied Energy* 88 (2011) 981-1007



La introducción de los grupos de ácido sulfónico para incluir grupos acarreadores de protones dentro de la estructura polimérica puede hacerse con una sulfonación, que es una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática (SEA) sobre los anillos del esqueleto orgánico, en la cual un agente sulfonante sustituye selectivamente los protones de los sitios ricos en electrones del anillo (como la posición orto a un sustituyente electrodonador) por ácido sulfónico. Los sustituyentes electroattractores “desactivan” a los anillos aromáticos para este tipo de reacciones, por lo que la elección de los sustituyentes del anillo permite “escoger” los sitios sobre los cuales el polímero se sulfonará predominantemente.

Es posible llevar a cabo esta reacción sobre el polímero construido (método llamado sulfonación posterior) o antes de la polimerización de los monómeros (polimerización de monómeros sulfonados)⁷:

Sulfonación posterior: los agentes sulfonantes comúnmente utilizados para este método pueden dividirse en: agentes fuertes (ácido sulfúrico concentrado, ácido sulfúrico fumante o ácido clorosulfónico) que generalmente dan como resultado sulfonaciones no homogéneas sobre el material, degradación de la cadena principal o reacciones alternas no deseadas; y agentes débiles (sulfato de acetilo, complejos de trióxido de azufre o trimetilsilil clorosulfonato) que generalmente dan reacciones más homogéneas, no degradan la cadena principal y no dan reacciones alternas, pero con los cuales es difícil conseguir altos grados de sulfonación. En este método, es posible controlar el grado de sulfonación y la distribución de sitios sulfonados a partir de la estructura del polímero y de la proporción en la que se agregan los reactivos. Suele utilizarse para la síntesis de poli(éter cetonas) sulfonadas y de poli(éter éter cetonas) sulfonadas.

Copolimerización de monómeros sulfonados: Esta técnica es una alternativa para evitar problemas de degradación de la cadena principal del polímero. Con ella se consigue introducir grupos sulfónicos en polímeros cuya cadena principal es muy sensible a las condiciones ácidas



de la sulfonación (como las poliimidias) y permite tener mayor control sobre el grado de sulfonación y los sitios de sulfonación del polímero final. Sin embargo, tiene las desventajas de que la disponibilidad comercial de monómeros sulfonados es baja y que la reactividad de estos se ve disminuida por impedimento estérico y por esta misma razón resulta difícil sintetizar polímeros de alto peso molecular por este método. Es útil para la síntesis de poliimidias sulfonadas y poli(éter éter cetonas) sulfonadas.

Existen otros métodos de sulfonación reportados^{7,14} como la litiación-sulfonación-oxidación que es una técnica de tres pasos que a diferencia de la sulfonación por SEA permite sulfonar anillos pobres en electrones que tengan sustituyentes electroattractores, dando lugar a grupos sulfónicos más ácidos y con mayor estabilidad frente a la hidrólisis. La desventaja de este método es que la oxidación del último paso generalmente tiene como resultado la degradación de la cadena polimérica y la disminución de la capacidad de intercambio iónico esperada en el polímero. También es posible introducir cadenas laterales sulfonadas en la estructura de una cadena polimérica principal por polimerización de injerto con radiación. Aunque estos son métodos generales que se encuentran en la literatura para la sulfonación de polímeros aromáticos cabe destacar que para cada polímero existen técnicas específicas que tienen como fin la construcción de polímeros “de diseño” con estructuras altamente específicas. Queda fuera del interés de este trabajo describir detalladamente cada uno de estos métodos.

Es importante reconocer que la distribución de los sitios de sulfonación, la naturaleza de las cadenas principales y la acidez de los grupos sulfónicos son determinantes de la configuración del polímero en la membrana (acomodo espacial de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas). En este sentido, se ha encontrado que las membranas de los polímeros cuya estructura favorece la hidratación y la formación de canales de agua definidos y bien conectados entre sí mantienen buenos valores de transporte protónico aún bajo condiciones de humedad baja y alta temperatura¹⁰. Para conseguir dichas estructuras se han utilizado



técnicas complementarias a las de la introducción de los grupos hidrofílicos con el fin de “diseñar” la estructura final de las membranas. Algunos ejemplos de esto son⁷:

- Introducción grupos fluoruro o nitrilo en el esqueleto de los polímeros⁷: Esto aumenta la hidrofobicidad de las cadenas principales y favorece las atracciones entre ellas. Esto se traduce en un aumento en la estabilidad mecánica de la membrana en condiciones hidratadas. Asimismo, el aumento de la hidrofobicidad de las cadenas principales también puede utilizarse para disminuir la solubilidad del polímero en agua.

- Síntesis de polímeros con monómeros voluminosos que permitan mantener mucho espacio libre en la estructura de la membrana⁷: Se ha visto que la toma de agua de este tipo de polímeros es mayor comparada con polímeros de monómeros poco voluminosos, pero con grados de hinchamiento menores, lo cual se traduce en que mantienen sus valores de conductividad protónica incluso a altas temperaturas. Como ejemplo de esta técnica puede mencionarse la introducción de diaminas no sulfonadas dentro de las cadenas principales de poliimidas, lo cual da como resultado el aumento del espacio disponible para la retención de agua y se han observado mejoras en los valores de conductividad protónica en condiciones de baja humedad.

- Construcción de copolímeros multibloque⁷ con fracciones hidrofílicas e hidrofóbicas que favorezcan la separación de fases dentro de la membrana. Con esto se han conseguido PEM con buena conductividad protónica incluso en condiciones de baja humedad relativa.

Otra alternativa para la optimización de las propiedades de los polímeros orgánicos para su aplicación como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible es la síntesis de materiales híbridos en los que se utilicen como matriz orgánica.



Membranas de materiales híbridos

Como se ha dicho anteriormente, actualmente los materiales híbridos han adquirido especial interés por su potencial aplicación en múltiples áreas tecnológicas. Particularmente en las celdas de combustible, el diseño y la utilización de membranas híbridas están principalmente enfocados en aumentar la conductividad protónica sin que esto implique pérdidas en la estabilidad mecánica, mejorar la retención de agua a temperaturas superiores a los 100 °C, optimizar el hinchamiento y reducir su permeabilidad a los combustibles¹². Para esto se han desarrollado diversas técnicas que persiguen tener un mejor control de la formación de la interfase orgánica-inorgánica, de su tamaño y de las interacciones presentes en ella. A continuación se describirán brevemente las técnicas más comunes para obtención de materiales híbridos.

-Dispersión de partículas sólidas en disoluciones de polímeros orgánicos¹². Con el fin de aumentar la retención de agua a altas temperaturas, esta técnica consiste en moler muy finamente (del orden de μm) óxidos inorgánicos higroscópicos como $(\text{SiO}_2)_m$, ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 ; arcillas o zeolitas e incluirlos en una disolución del polímero orgánico con agitación vigorosa. La membrana se obtiene posteriormente dejando evaporar el disolvente orgánico en un recipiente adecuado. Las propiedades de estas membranas dependen de la naturaleza de las fases orgánica e inorgánica, del tamaño y forma de partícula de la fase inorgánica, de la proporción de fase inorgánica y de la homogeneidad de la dispersión. Las principales desventajas de esta técnica son que ofrece muy poca reproducibilidad y poca homogeneidad en la microestructura de la membrana debido a la formación de agregados de partículas inorgánicas (sobre todo con contenidos superiores al 15% en peso). Estas inhomogeneidades le restan estabilidad mecánica a la membrana y las propiedades no conductoras de la fase inorgánica pueden conducir a una reducción en la conductividad.



Para librar estas desventajas se han probado variantes tales como utilizar fases inorgánicas funcionalizadas con grupos sulfónicos para aumentar los sitios hidrofílicos y reducir el efecto de la disminución de conductividad, utilizar nanopartículas en la dispersión para reducir las inhomogeneidades y utilizar partículas porosas para aumentar el tamaño de la interfase, entre otras. En todos los casos se han obtenido membranas con desempeños comparables e incluso superiores a los del polímero sin fase inorgánica, sin embargo en ninguno de los casos se consiguieron las propiedades mecánicas deseadas.

Particularmente con las arcillas¹², que son fases laminares de bajo costo y con propiedades de intercambio iónico, las membranas resultantes generalmente mejoran su estabilidad térmica y mecánica pero reducen su conductividad protónica. Se ha observado que la orientación de la fase inorgánica puede tener efectos sobre la permeabilidad de la membrana a los combustibles (particularmente metanol).

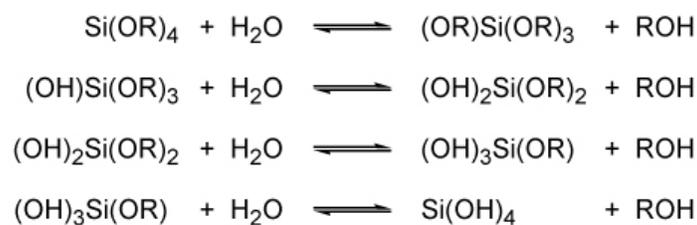
*-Preparación de membranas híbridas por el método sol-gel (preparación in-situ de la fase inorgánica)*¹⁵. El método sol-gel está basado en polimerizaciones inorgánicas que inicialmente fue utilizado para la síntesis de vidrios y cerámicos. Su baja temperatura de procesamiento lo hace útil para la obtención de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos bajo condiciones en las que los polímeros orgánicos no sufren alteraciones. Los materiales resultantes tienen la peculiaridad de tener una alta pureza, ser de composición controlada y, si la dispersión se hace a escala nanoscópica (con este método generalmente así es), transparentes.

Las reacciones que se llevan a cabo en esta técnica se pueden separar en dos etapas¹⁵: la hidrólisis de alcóxidos metálicos para producir grupos hidroxilo y la policondensación de los grupos hidroxilo con los grupos alcóxido sobrantes para formar una red tridimensional. Los precursores típicos utilizados en este proceso son alcóxidos de Si, Ti, Zr, Al y B; pero específicamente para la síntesis de membranas de intercambio protónico se prefiere utilizar precursores de silicio porque su cinética

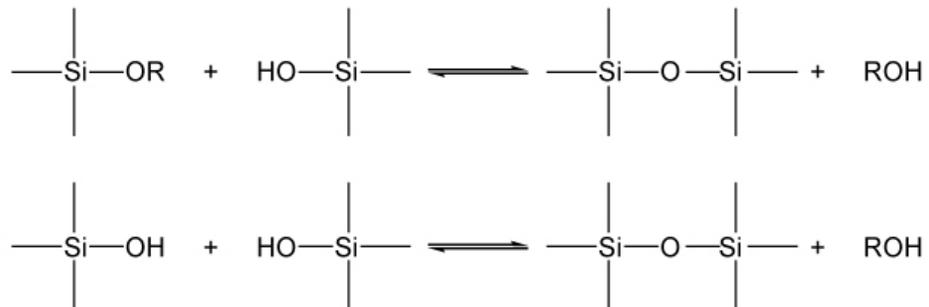


de hidrólisis y condensación es mucho más lenta que la de los otros metales lo cual permite tener mayor control en la formación de las redes inorgánicas y ofrece la posibilidad de incluirlas dentro de los materiales orgánicos antes de que se depositen como una fase separada.

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN ALCOHÓLICA (Alcoxolación)



REACCIÓN GLOBAL

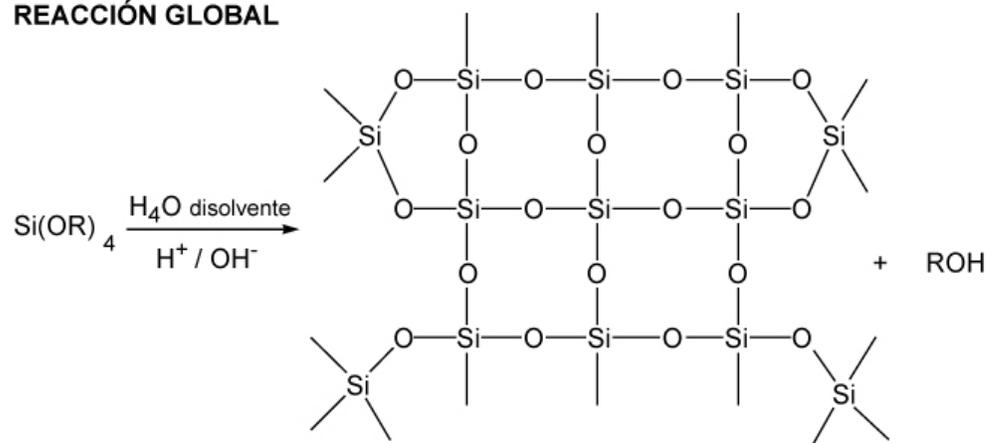


Fig. 11 Esquema general del método sol-gel (con precursores de silicio). Adaptada de: Wen J, Wilkes G. Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. Chem. Mater. 1996, 8, 1667-168



Con esta técnica es posible construir redes híbridas que contengan enlaces covalentes entre las fases orgánica e inorgánica (híbridos de Clase II), por cocondensación de porciones funcionalizadas con alcoxisilanos, o se pueden generar híbridos de Clase I con formaciones in situ en las que la red inorgánica se ponga a condensar en una disolución del polímero preformado (ampliamente utilizado para reforzar plásticos) o codisolviendo ambas fases para promover que las redes se entrecrucen para formar estructuras conocidas como “redes interpenetrantes”.

Como puede verse, las alternativas propuestas ante los retos en el diseño de membranas de intercambio protónico son vastas y tienen cada una sus ventajas y desventajas. Aún queda mucho por investigar para encontrar un material que se ajuste a las exigencias actuales, por fortuna después de eso, queda la promesa de encontrar soluciones sustentables para el abastecimiento de energía en un futuro.



Objetivos

General

Sintetizar y caracterizar nuevas membranas híbridas orgánicas-inorgánicas de intercambio protónico a base de poliestireno sulfonado y una matriz de polisiloxanos.

Específicos

Sintetizar poliestireno sulfonado con diferentes grados de sulfonación y establecer la reproducibilidad de las condiciones de sulfonación.

Preparar membranas poliméricas e híbridas homogéneas empleando el poliestireno sulfonado obtenido y una matriz comercial de polisiloxanos. Caracterizar el polímero y las membranas mediante análisis elemental y FTIR.

Determinar la estabilidad térmica, conductividad iónica, capacidad de intercambio protónico y grado de hidratación de las membranas obtenidas a través de análisis térmico, impedancia electroquímica, valoraciones ácido base y seguimiento de peso, respectivamente.

Comparar los resultados obtenidos en la caracterización de ambos tipos de membranas entre ellos y respecto a membranas a base de Nafion 117.



Hipótesis

La introducción de una red de polisiloxanos dentro de la matriz orgánica de las membranas de poliestireno sulfonado le conferirá a éstas mayor estabilidad térmica y controlará el grado de hidratación de las mismas. Esto último permitirá utilizar polímeros con mayores grados de sulfonación para conseguir mejores conductividades sin disminuir las propiedades mecánicas de las membranas.



Desarrollo Experimental

Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado:

La sulfonación del poliestireno se llevó a cabo utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante. Dicho reactivo se preparó disolviendo anhídrido acético (en exceso 1:3 respecto a la cantidad de H_2SO_4 a agregar) en diclorometano en baño de hielo. A continuación se agregó lentamente y con agitación H_2SO_4 en la proporción molar adecuada según el grado de sulfonación deseado para el producto final. El porcentaje teórico de sulfonación se calculó con base en la relación molar entre H_2SO_4 y poliestireno agregados. Una vez terminada la adición de H_2SO_4 se dejó que la mezcla regresara a temperatura ambiente con agitación.



Fig. 12 Reacción de obtención del agente sulfonante

Durante este tiempo se preparó una disolución al 10 % m/v de poliestireno en diclorometano y se llevó a reflujo con calentamiento y agitación. Una vez listos los dos reactivos, la mezcla sulfonante se agregó lentamente al poliestireno y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 5 horas.

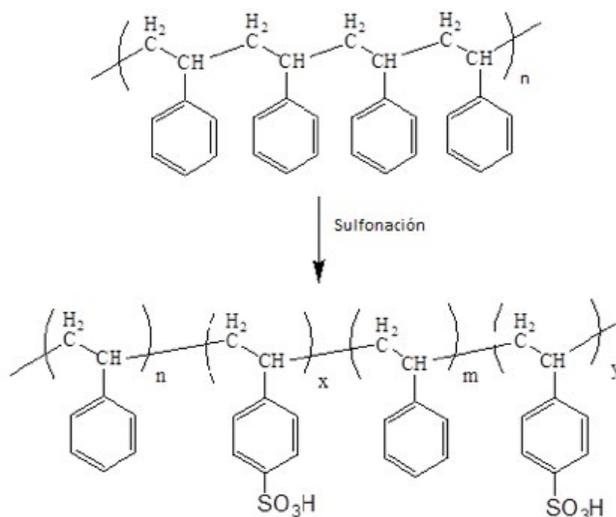


Fig. 13 Reacción de sulfonación del poliestireno



Para detener la reacción se agregaron 20 mL de metanol y se mantuvo la mezcla en agitación durante 20 minutos más¹⁷. El material se precipitó en agua caliente y se dejó secar. La placa de material resultante se cortó en pedazos y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado fuera de 7 y se dejó secar en una estufa a 60°C durante 24 h. Posteriormente el material seco se molió en un molino Spex-mixer 8000 y se volvió a lavar con agua desionizada hasta pH=7 y a secar a 60°C durante 24 h.

Para activar el material, este se puso en agitación en una disolución de HCl 1M durante no menos de 24 h y posteriormente se lavó con agua desionizada hasta que el pH del agua de lavado fuera de 7. Una vez más se dejó secar en la estufa a 60°C durante 24 h. Ya seco el material después de este procedimiento se etiquetó y almacenó para su utilización en la preparación de membranas.

El grado real de sulfonación de los materiales se calculó con la Ecuación 4¹⁸ a partir del contenido de azufre y de carbono obtenido con análisis elemental:

$$\% \text{ Sulfonación} = \frac{\%S \times mM C \times 8}{\%C \times mM S} \quad (4)$$

Donde $mM C$ representa la masa molar del carbono, $mM S$ la masa molar del azufre y $\% S$ y $\% C$ representan el porcentaje de azufre y de carbono respectivamente encontrados en el material por análisis elemental. Para su identificación, los materiales obtenidos se etiquetaron como "PE-S X", donde X indica el grado de sulfonación de cada uno.

Los espectros de IR de cada material se obtuvieron con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX con el accesorio de ATR (DuraSampl IR II de SensIR Technologies) para reflectancia total atenuada (ATR/FTIR).



Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio protónico:

- Preparación de la fase de silanos:

La fase de silanos que se agregó a las membranas híbridas se preparó agregando 250 μL de feniltrimetoxisilano como agente entrecruzante a cada mililitro de mezcla de polisiloxanos (poli(dimetilsiloxano) hidroxiterminado, Aldrich) utilizada. Si se toma en cuenta que el feniltrimetoxisilano tiene densidad de 1.064 g/cm^3 , masa molar de 198.29 g/mol y pureza del 97 %; y que la mezcla de polisiloxanos densidad de 0.95 g/cm^3 y masa molar (media ponderada) de 550 g/mol , se puede hacer un cálculo para obtener que la proporción en mol a la que se están agregando es de 1 : 0.76 (cadenas de silicio : feniltrimetoxisilano).

- Preparación de las membranas:

Se prepararon dos tipos de membranas, unas constituidas únicamente de poliestireno sulfonado (membranas poliméricas) y otras que contenían poliestireno sulfonado y cierto porcentaje en masa de la fase de silanos comercial (membranas híbridas).

Para obtener las membranas poliméricas se prepararon 10 mL de una disolución al 4 % del polímero en una mezcla cloroformo-etanol 70:30. Posteriormente, dicha disolución se puso en una caja Petri de teflón destapada y se sometieron a vacío hasta que los disolventes se evaporaran por completo a temperatura ambiente.

Para las membranas híbridas se utilizó la misma disolución polimérica arriba mencionada pero antes de poner en la caja Petri se agregó una masa específica de la fase de silanos (cuya preparación ya fue descrita) dependiendo de la composición deseada para cada membrana. Esta



mezcla se dejó 10 min en agitación para permitir la homogenización de las fases y posteriormente se transfirió a la caja Petri donde se permitió la completa evaporación de los disolventes al vacío y temperatura ambiente. Se prepararon membranas con 5 % y 10 % en peso de silanos.

Después de evaporado el disolvente, todas las membranas se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente y se hizo el seguimiento de peso para evaluar la hidratación de las mismas. Cada composición diferente se sintetizó por triplicado y se llevó a cabo la caracterización de todas las membranas como se describe a continuación.

- Membranas de Nafion 117

Las membranas de Nafion 117 (también por triplicado) se prepararon a partir de una disolución al 5% de Nafion 117 en una mezcla de alcoholes alifáticos y agua (Aldrich). Se vertieron 8.5 mL de dicha disolución en una caja Petri de teflón y posteriormente se pusieron al vacío hasta que el disolvente se evaporó por completo.

- Capacidad de intercambio iónico:

Para cada membrana se obtuvieron valores teóricos y experimentales de capacidad de intercambio iónico. La Ecuación 5 se utilizó para calcular la capacidad de intercambio iónico teórica ($CII_{teórica}$) de cada material con base en el contenido total de azufre encontrado por análisis elemental:

$$CII_{teórica} = \frac{mol S}{masa_{A.E.}} \quad (5)$$

Donde:

$$mol S = \frac{\% S \times masa_{A.E.}}{mM S} \quad (6)$$



$Y \% S$, $masa_{A.E.}$ y $mM S$ representan el porcentaje de azufre obtenido de análisis elemental, la masa de muestra con la que se realizó el análisis y la masa molar de azufre, respectivamente. El valor de la capacidad de intercambio iónico experimental ($CII_{experimental}$) se determinó poniendo 1 g de material en agitación con una disolución de NaCl 3M durante 48 h. Posteriormente se filtró la disolución y se tituló con una disolución normalizada de NaOH usando fenolftaleína como indicador¹⁷. En este caso la capacidad de intercambio iónico se calculó directamente de los equivalentes titulados utilizando la Ecuación 1.

- **Análisis Térmico:**

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por las siglas en inglés)

Muestras de alrededor de 2 mg de cada membrana fueron llevadas a peso constante dentro de un desecador y posteriormente fueron sometidas individualmente a un análisis de calorimetría diferencial de barrido en un equipo Mettler Toledo 851e simultáneo con SDTA bajo el programa de calentamiento $T_{amb} \rightarrow 250^{\circ}C \rightarrow T_{amb} \rightarrow 250^{\circ}C$, con velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/min$ en atmósfera de nitrógeno¹⁹.

Análisis Termogravimétrico (TGA, por las siglas en inglés)

Una muestra de alrededor de 2 mg de cada membrana fue llevada a peso constante dentro de un desecador y posteriormente cada muestra fue sometida individualmente a análisis termogravimétrico en un equipo Mettler Toledo DSC 1 desde temperatura ambiente hasta $600^{\circ}C$ con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C/min$ en atmósfera de nitrógeno¹⁹.



- **Grado de hidratación:**

Todas las membranas se almacenaron en agua destilada y con el fin de determinar su grado de hidratación se hizo un seguimiento de su peso desde sequedad hasta peso constante. El grado de hidratación de cada membrana se calculó con la Ecuación 2

- **Conductividad:**

La conductividad de las membranas hidratadas se determinó por espectroscopía de impedancia electroquímica usando un potenciostato Solartron SI 1287 acoplado a un analizador de impedancia Solartron SI 1260 ambos controlados por computadora a través del software Z-View y Z-Plot versión 2.0b, de ScriinerAssociates Inc. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente en una celda de dos electrodos de malla de acero inoxidable con un área expuesta de 1cm^2 (Fig. 14) en un intervalo de frecuencia de 1 Hz a 1×10^6 Hz con una perturbación de 10 mV de amplitud. La conductividad de las membranas se calculó a partir de la resistencia medida con la Ecuación 3^{17,18}.

Todas las mediciones se realizaron por triplicado para cada membrana.

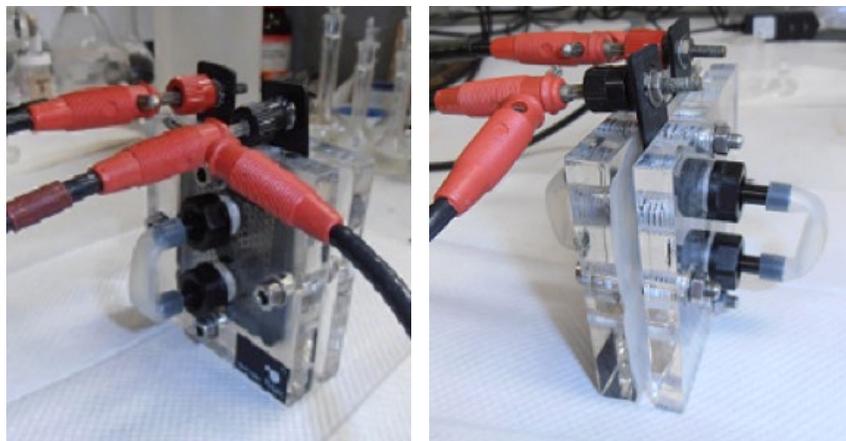


Fig. 14 Celda para experimentos de impedancia electroquímica



- **Análisis de resultados experimentales:**

Todos los resultados obtenidos con las mediciones ya mencionadas fueron sometidos a una prueba ANOVA unidireccional al 95% de confianza con el fin de establecer si las diferencias encontradas entre las propiedades medidas en las membranas eran significativas y por lo tanto podían ser atribuidas razonablemente a la variación en la composición de las membranas. Paralelamente se realizaron pruebas de Levene (verificación de varianzas) y de rangos múltiples de tal forma que fue posible confirmar la validez de la aplicación de ANOVA así como encontrar los grupos de datos cuyas medias resultaron ser significativamente diferentes entre sí. También se realizaron gráficos de residuos para confirmar la variación aleatoria de los resultados.

Para cada una de las propiedades medidas (hidratación, conductividad y T_g), se muestran las tablas con los resultados arrojados por estas pruebas así como los gráficos de medias y de residuos. En las tablas de resultados, se reportan las medias de las mediciones con el valor de desviación estándar de la media como error.



Resultados

Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado:

La reacción de sulfonación ya descrita se llevó a cabo en repetidas ocasiones y después de evaluar la capacidad de intercambio iónico de los materiales obtenidos, se escogieron dos polímeros con grados de sulfonación diferentes (Tabla 1, los polímeros escogidos se muestran resaltados). En todos los casos se obtuvo un sólido higroscópico de color amarillo-café (dependiendo del contenido de humedad) con un rendimiento de alrededor de 55%.

Tabla 1. Factor de sulfonación

Material	mol agregada	% Teórico	% Real	Factor
PE-S 16	0.05	51.7	16.5	0.32
PE-S 18	0.054	55.9	18.1	0.32
PE-S 25	0.073	76.5	22.8	0.3
PE-S 37	0.094	97.7	36.9	0.38

Una vez que se conoció el contenido real de azufre en los polímeros obtenidos, se hizo el cociente entre los porcentajes real y teórico de sulfonación con el fin de establecer la repetibilidad de la técnica de sulfonación utilizada (última columna de la Tabla 1). Como puede observarse, dicho factor se mantuvo relativamente constante en todas las ocasiones que se repitió la técnica (entre 0.3 y 0.4).

Los espectros de infrarrojo de ambos polímeros, así como el espectro obtenido para el poliestireno sin sulfonar se muestran en la Fig. 15.

Para cada polímero se obtuvo el contenido total de azufre por medio de análisis elemental y partir de éste se calculó la capacidad de intercambio iónico teórica ($CII_{teórica}$). La capacidad de intercambio iónico experimental (CII_{exp}) se obtuvo por la titulación ácido-base de los materiales. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 2. Contenido de azufre y capacidad de intercambio iónico (n=2)

Material	% Azufre	% Sulfonación	$CII_{teórica}$ (meq/g)	CII_{exp} (meq/g)
PE-S 18	4.66±0.18	18	1.45±0.18	1.52±0.07
PE-S 37	8.53±0.34	37	2.66±0.34	2.39±0.04

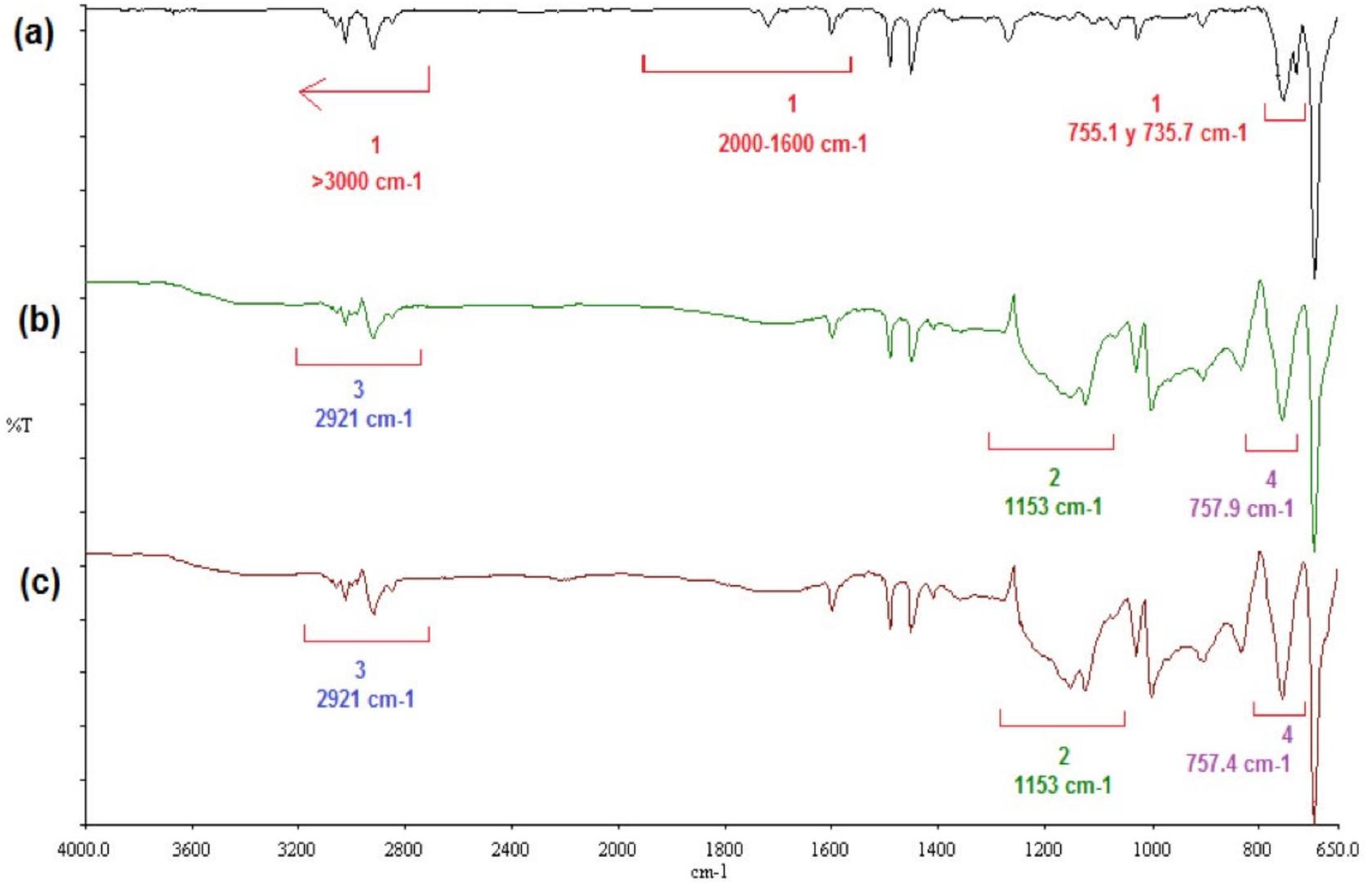


Fig. 15 Espectros de infrarrojo de: (a) Poliestireno, (b) PE-S 18 y (c) PE-S 37. En las bandas importantes se indica el inciso en el que se discuten



Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio protónico:

Las membranas poliméricas que se obtuvieron con ambos polímeros resultaron traslúcidas y se percibían homogéneas a simple vista. Las de PE-S 18 se encontraron más quebradizas que las de PE-37, aún en el estado hidratado (Fig. 16).

Las membranas híbridas obtenidas con PE-S 18 resultaron opacas, ligeramente inhomogéneas y perceptiblemente más quebradizas que las membranas poliméricas (Fig. 16). No fue posible obtener membranas híbridas homogéneas con PE-S 37 debido a que la humedad atmosférica provocaba que estas se quebraran una vez fuera del desecador (Fig. 17).

Los espesores de todas las membranas obtenidas, medidos con la ayuda de un tornillo micrométrico, se reportan en la Tabla 3.

Tabla 3. Espesores de membrana hidratada

Material	Espesor (mm)		
	Polimérica	Híbrida	
Nafion 117		5%	10%
1	0.0144	--	--
2	0.0152	--	--
3	0.0148	--	--
PE-S 18			
1	0.0127	0.0187	0.0151
2	0.0133	0.0132	0.0197
3	0.0124	0.0211	0.0182
PE-S 37			
1	0.0253	--	--
2	0.0265	--	--
3	0.0284	--	--



Fig. 16 Membranas a) Nafion 117, b) PE-S 18 y c) Híbrida de PE-S 18% de sulfonación y 10% de silanos

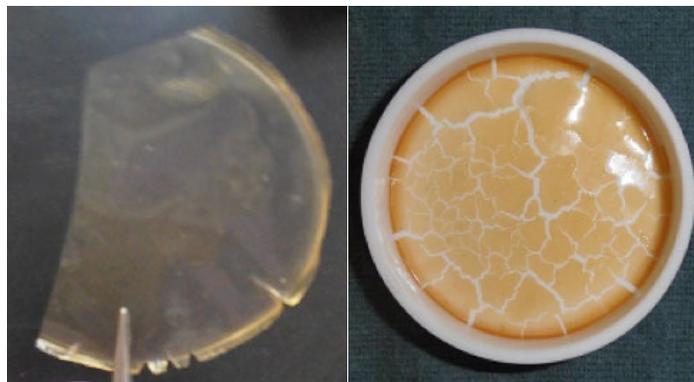


Fig. 17 Membranas a) PE-S 37 y b) Híbrida PE-S 37% de sulfonación y 5% de silanos

Análisis Térmico

Los análisis termogravimétricos mostraron que todas las membranas exhiben temperaturas de descomposición superiores a los 300°C, como se muestra en la Fig. 18. En la Tabla 4 se resumen las temperaturas de transición vítrea obtenidas por DSC para cada una de las membranas y en la Tabla 5 se muestran los resultados del análisis de varianza (la T_g de PE-S 37 no se incluyó en el análisis porque no se tuvieron réplicas de dicha medición). En las gráficas 1 y 2 se muestran las medias y residuos para T_g respectivamente.

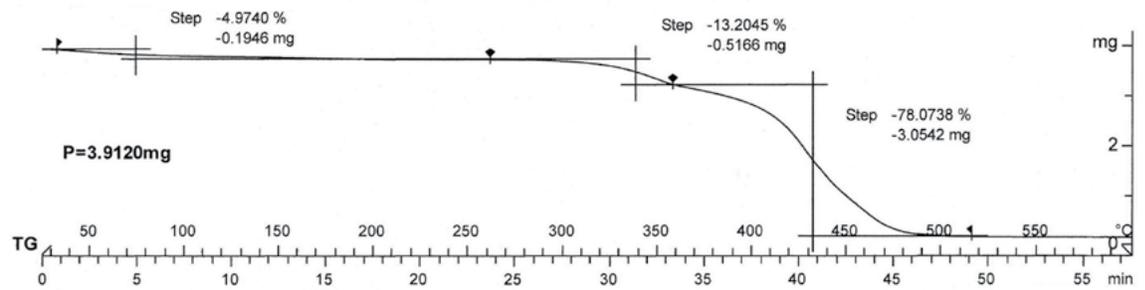


Fig. 18a Termograma obtenidos para las membranas de Nafion 117

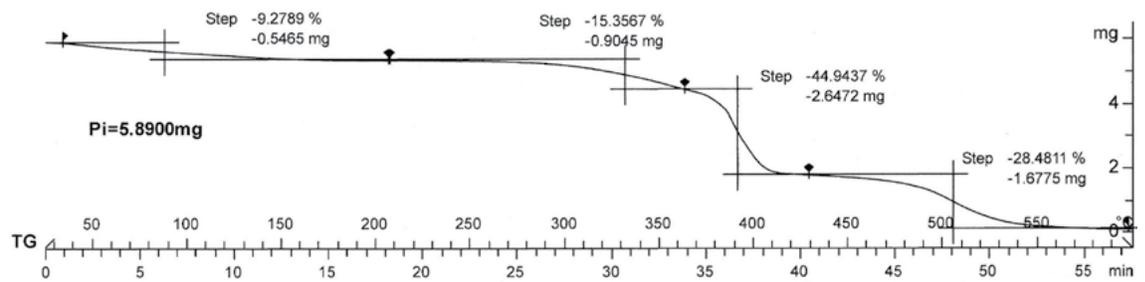


Fig. 18b Termograma obtenidos para las membranas poliméricas de PE-S 18

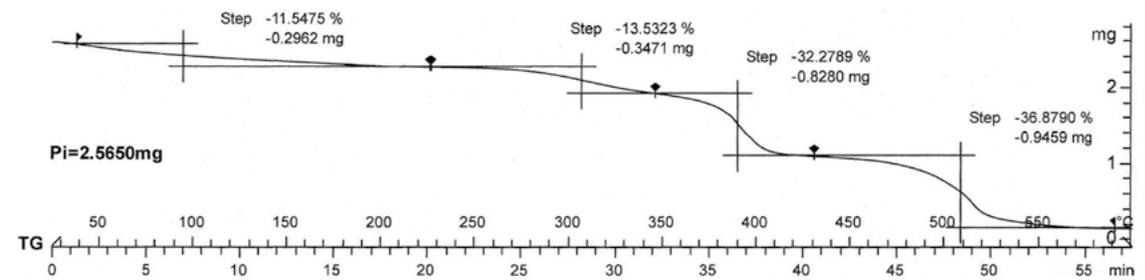


Fig. 18c Termograma obtenidos para las membranas poliméricas de PE-S 37



Tabla 4. DSC

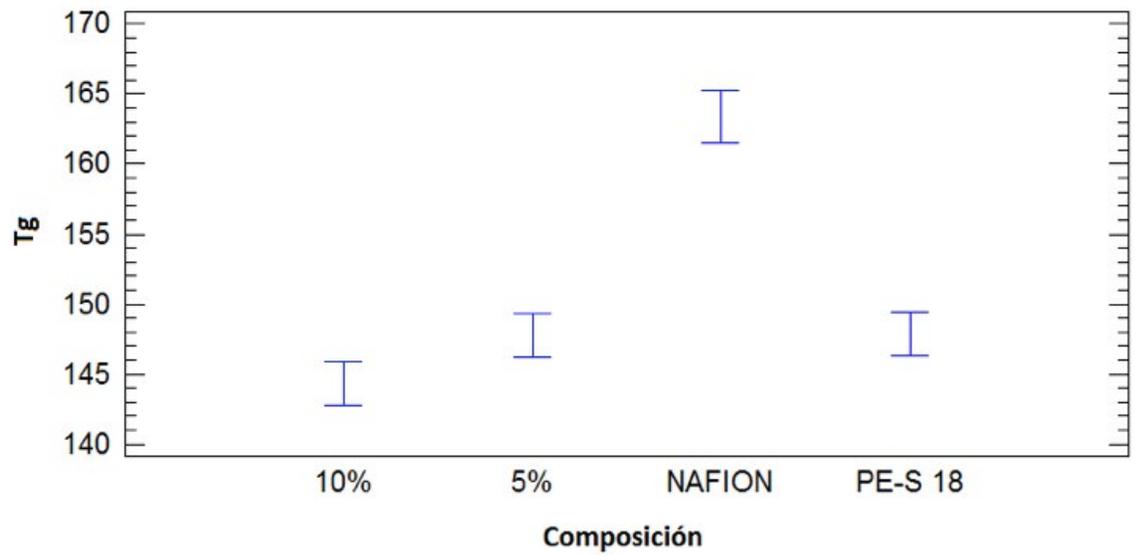
Temperatura de Transición Vítrea				
Nafion 117	PE-S 18		PE-S 37	
T _g (°C)	Membrana	T _g (°C)	Membrana	T _g (°C)
163.3±1.4	Polimérica	147.9±1.2	Polimérica	158.74
	Híbrida		Híbrida	
	5%	147.8±0.05	5%	--
	10%	144.3±2.6	10%	--

Tabla 5. ANOVA para composición y T_g

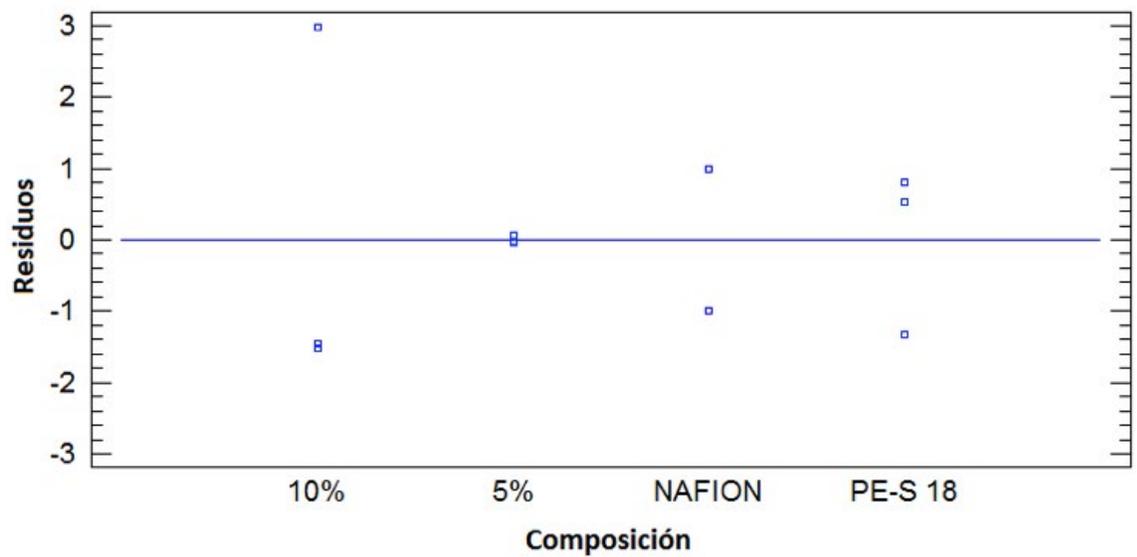
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	479.781	3	159.927	62.39	0.0000
Intra grupos	17.944	7	2.563		
Total (Corr.)	497.725	10			
Rangos múltiples 95.0% LSD					
Composición	Casos	Media	Grupos Homogéneos		
PE-S 18, 10% sil	3	144.333	X		
PE-S 18, 5% sil	3	147.767	X		
PE-S 18	3	147.893	X		
Nafion 117	2	163.345	X		
Verificación de varianza					
Levene					
Prueba	Valor-P				
0.523066	0.680035				



Gráfica 1. Gráfico de medias para T_g



Gráfica 2. Gráfico de resíduos para T_g





Hidratación

Los grados de hidratación obtenidos para las membranas se muestran en la Tabla 6 y los resultados del análisis de la varianza se muestran en la Tabla 7. En las Gráficas 3 y 4 se muestran las medias y los residuos para hidratación respectivamente. En las Fig. 19 y 20 se muestran los perfiles de hidratación de las membranas estudiadas.

Tabla 6: Hidratación de membranas

Nafion 117	PE-S 18		PE-S 37	
% Hidratación	Tipo de membrana	% Hidratación	Tipo de membrana	% Hidratación
29.4±0.2	Polimérica	40.3±10.7	Polimérica	146.4±6.5
	Híbrida		Híbrida	
	5%	25.2±7.2	5%	
	10%	46.3±4.1	10%	

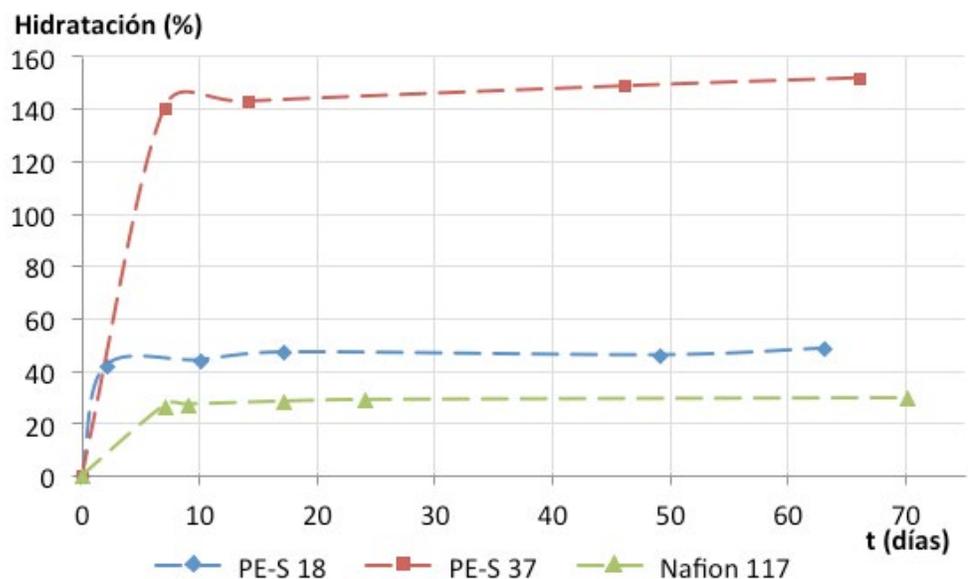


Fig 19. Perfiles de hidratación de las membranas poliméricas y de Nafion 117

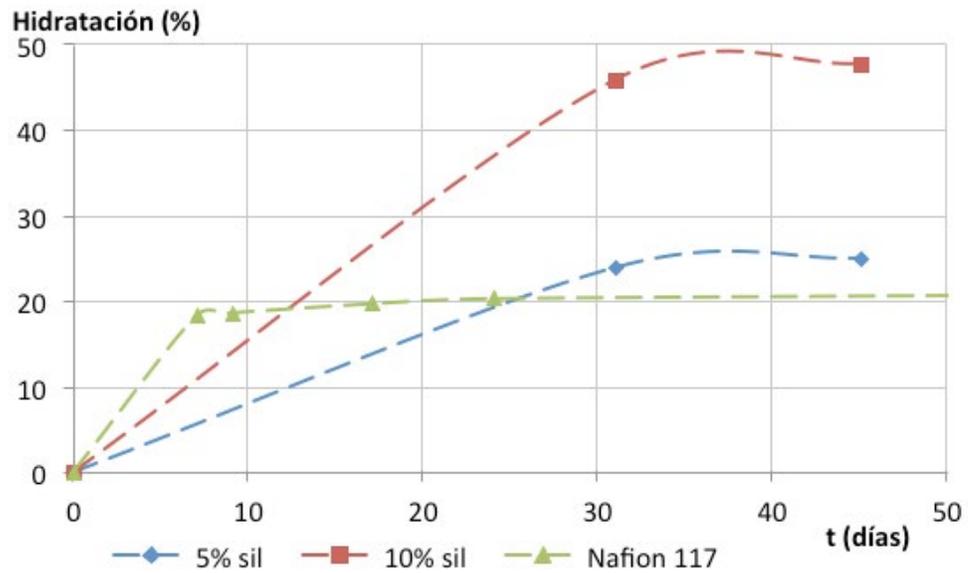


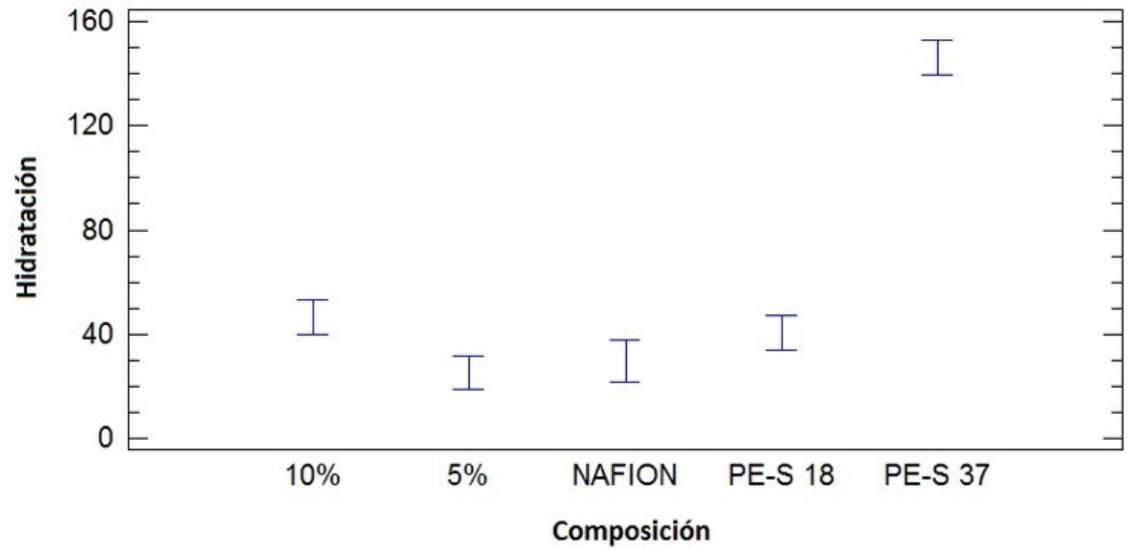
Fig 20. Perfiles de hidratación de las membranas híbridas y de Nafion 117

Tabla 7. ANOVA para composición e hidratación

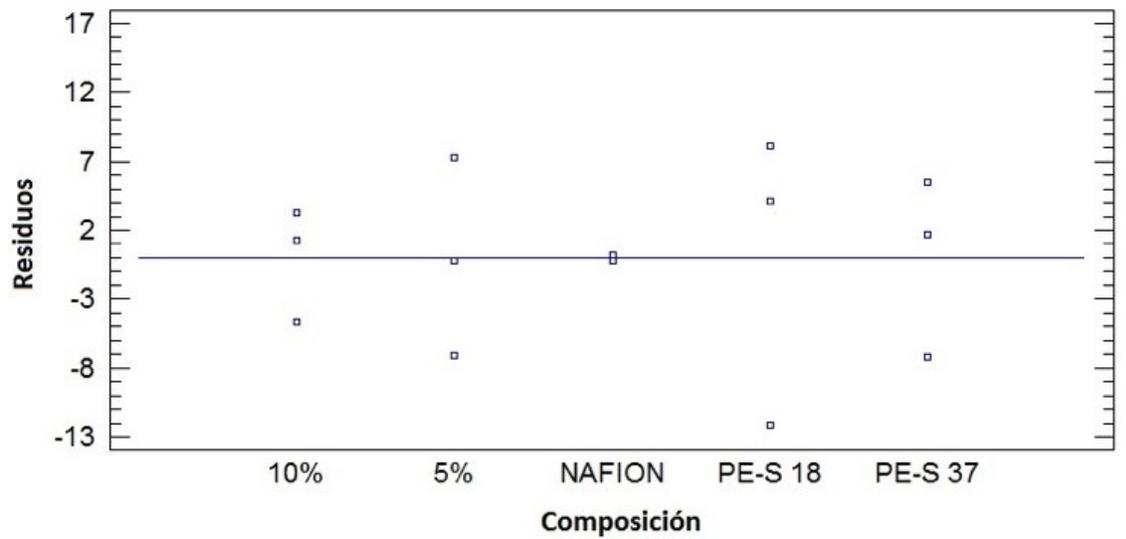
Tabla ANOVA					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	29651.4	4	7412.85	148.74	0.0000
Intra grupos	448.5	9	49.84		
Total (Corr.)	30099.9	13			
Rangos múltiples 95.0% LSD					
Composición	Casos	Media	Grupos Homogéneos		
PE-S 18, 5% sil	3	25.2	X		
Nafion 117	2	29.4	XX		
PE-S 18	3	40.3	XX		
PE-S 18, 10% sil	3	46.3	X		
PE-S 37	3	146.4	X		
Verificación de varianza					
Levene					
Prueba			Valor-P		
0.558716			0.698521		



Gráfica 3. Gráfico de medias para hidratación



Gráfica 4. Gráfico de residuos para hidratación





Conductividad

Se determinó la conductividad protónica de todas las membranas por espectroscopía de impedancia electroquímica. En la Tabla 8 se muestran los valores de conductividad de cada membrana y en la Fig. 21 se muestran los espectros obtenidos.

En la Tabla 9 se muestran los resultados del análisis de varianza y las Gráficas 5 y 6 se muestran las medias y los residuos para conductividad respectivamente.

Tabla 8. Conductividad protónica

Nafion 117	PE-S 18		PE-S 37	
Conductividad (mS/cm)	Membrana	Conductividad (mS/cm)	Membrana	Conductividad (mS/cm)
31.2±1.5	Polimérica	18.3±7.3	Polimérica	33.6±15.6
	Híbrida		Híbrida	
	5%	19.4±7.5	5%	
	10%	14.4±3.4	10%	

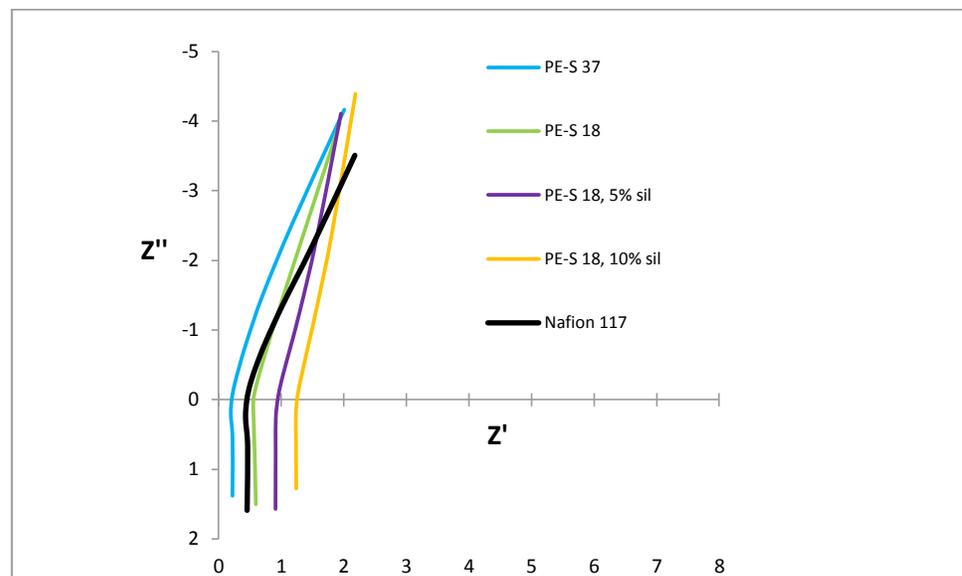


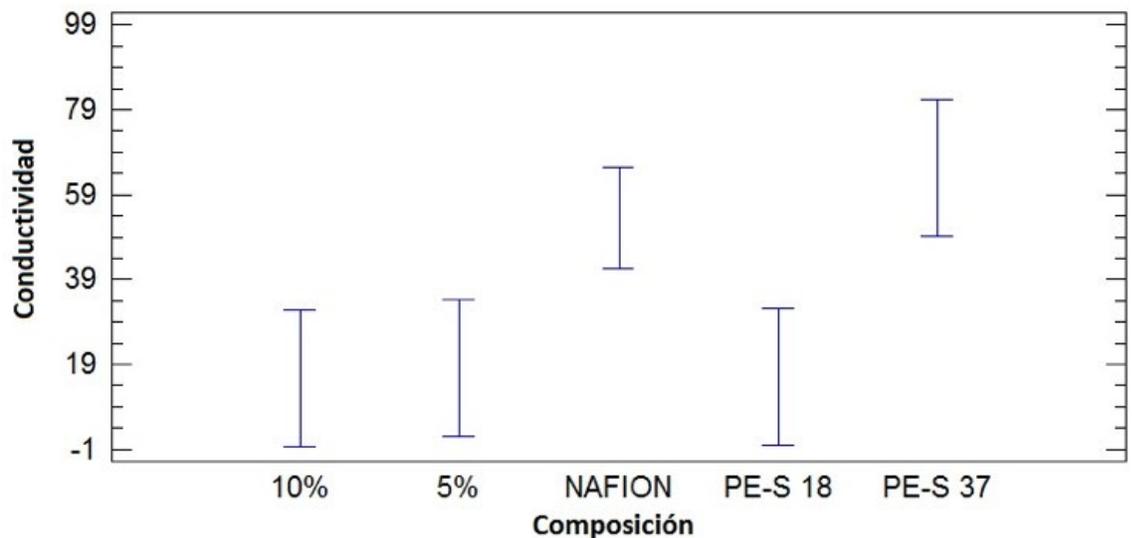
Fig 21. Diagramas de plano complejo para las membranas sintetizadas.



Tabla 9. ANOVA para composición y conductividad

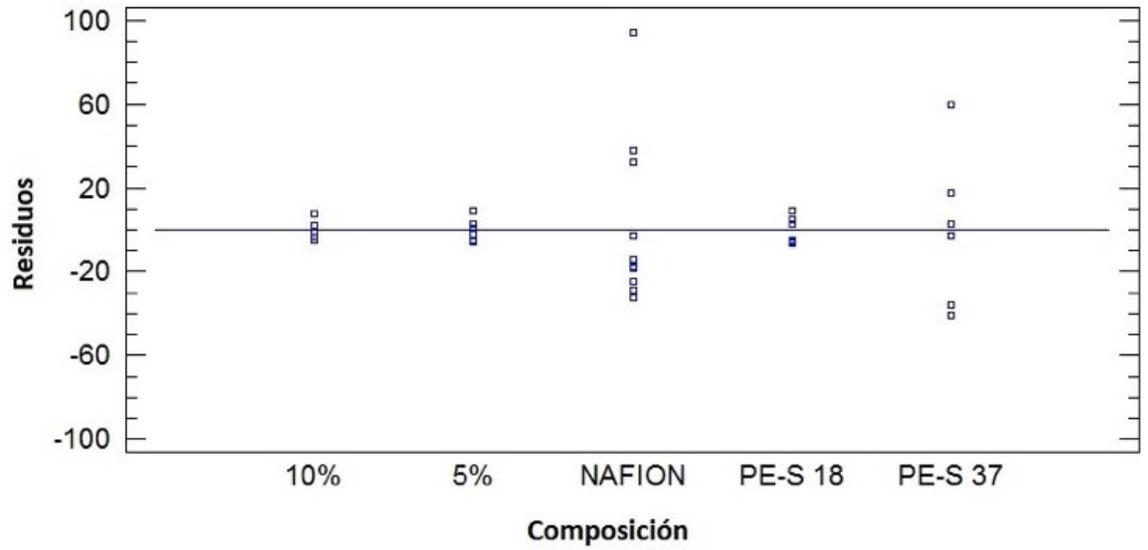
ANOVA					
Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	15341.5	4	3835.37	5.1	0.0029
Intra grupos	22559.8	30	751.99		
Total (Corr.)	37901.3	34			
Rangos múltiples 95.0% LSD					
Composición	Casos	Media	Grupos Homogéneos		
PE-S 18, 10% sil	6	15.7	X		
PE-S 18	6	16.1	X		
PE-S 18, 5% sil	6	18.1	X		
Nafion 117	11	53.6	X		
PE-S 37	6	65.4	X		
Verificación de varianza					
Levene					
Prueba			Valor-P		
2.0682			0.109917		

Gráfica 5. Gráfico de medias para conductividad





Gráfica 6. Gráfico de residuos para conductividad





Análisis de Resultados

Síntesis y caracterización de poliestireno sulfonado:

La reacción de sulfonación utilizada dio como resultado en todas las ocasiones que fue repetida, un sólido higroscópico cuyo grado de sulfonación real calculado a partir del contenido de azufre obtenido con análisis elemental, correspondía con aproximadamente el 33% del valor teórico esperado (como se observa en el factor reportado en la Tabla 1). Esta diferencia entre el valor real y el valor teórico de sulfonación fue relativamente constante en todos los casos, por lo que se asume que las condiciones de sulfonación fueron establecidas con un grado razonable de repetibilidad. En la bibliografía está reportado que la eficiencia de sulfonación en reacciones llevadas a cabo utilizando diclorometano a reflujo como disolvente, con tiempos de reacción de 5h bajo atmósfera de N₂ es de alrededor del 55%^{13,16}. Desde que en este trabajo no se utilizó atmósfera de N₂, se considera razonable que se haya encontrado una eficiencia de reacción menor al 55% (alrededor del 33%).

Como está reportado, se observa que a mayor contenido de azufre en los materiales y por lo tanto mayor grado de sulfonación, la capacidad de intercambio iónico de los mismos aumenta. La cercanía entre los valores de CII_{teórica} y CII_{exp} para ambos materiales seleccionados permite suponer que el procedimiento de secado y activación de los mismos promueve su completa protonación y por lo tanto las membranas resultantes estaban trabajando con la máxima capacidad de intercambio iónico que era posible conseguir según el contenido de azufre de los materiales y la masa de los mismos utilizada para obtener las membranas.

Los espectros de IR obtenidos para los productos de la reacción de sulfonación (Fig. 15) permiten suponer que dicho sólido es poliestireno sulfonado. Esto debido a la presencia de las bandas que caracterizan a los grupos funcionales presentes en el mismo^{20,21} (las bandas y sus interpretaciones se presentan numeradas):



1. En el espectro del poliestireno sin sulfonar (Fig. 15 (a)), se observan las bandas correspondientes a la presencia de un sistema aromático y sus sobretonos ($\approx 3000\text{ cm}^{-1}$ y $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, respectivamente). Así como las bandas que indican la monosustitución del anillo aromático ($770\text{ cm}^{-1}\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ y $710\text{ cm}^{-1}\text{-}690\text{ cm}^{-1}$).
 2. En los productos sulfonados se observa claramente la aparición de una banda en 1153 cm^{-1} que corresponde al estiramiento asimétrico del grupo $\text{-SO}_3\text{-}$ en sales. Está reportado que dicha banda aparece entre 1250 cm^{-1} y 1140 cm^{-1} dependiendo del contra ion de la sal.
 3. Se observó experimentalmente que la banda que aparece en ambos productos en 2921 cm^{-1} crece y se ensancha según el grado de hidratación del sólido. Esto es consistente con que esta banda corresponde al estiramiento del O-H en ácidos sulfónicos y está reportado que para ácidos arilsulfónicos en fase sólida aparece alrededor de 2600 cm^{-1} .
 4. En los espectros de los productos sulfonados se conservan las vibraciones $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de un sistema aromático y aparecen bandas entre 840 cm^{-1} y 790 cm^{-1} que corresponden a un patrón de p-disustitución sobre los anillos aromáticos.
 5. No se observan bandas que puedan corresponder a enlaces C=S o interacciones S-S (bandas fuertes y definidas $\approx 1230\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$). Esto último permite suponer que el contenido de azufre de los sólidos corresponde completamente al grado de sulfonación de los mismos.
-



Síntesis y caracterización de las membranas de intercambio protónico:

Con ambos polímeros fue posible obtener membranas poliméricas homogéneas. Las membranas híbridas que intentaron sintetizarse a partir del PE-S 37 en todas las ocasiones se quebraron una vez que entraban en contacto con la humedad atmosférica. Esto se atribuye a la baja interacción entre las fases orgánica e inorgánica dentro de la membrana debida a la alta polaridad del polímero en comparación con la de la fase de polisiloxanos, resultado del mayor grado de sulfonación.

Las pruebas de Levene aplicadas a los datos obtenidos, en todos los casos confirmaron la factibilidad de la aplicación de ANOVA demostrando que las varianzas de los grupos de datos incluidos son homogéneas (Tablas 5, 7 y 9). Asimismo, los resultados de las pruebas ANOVA y de rangos múltiples fueron de gran utilidad para apoyar las conclusiones de este trabajo. Dichas conclusiones fueron consistentes tanto con las observaciones previas del grupo de trabajo como con la información encontrada en la bibliografía.

Análisis Térmico

En la Tabla 4 se puede observar que el aumento del grado de sulfonación de poliestireno incrementa el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) en aproximadamente 50 °C con respecto al poliestireno sin sulfonar (100-110°C). Este cambio en el valor de T_g entre el polímero sin sulfonar y el sulfonado es congruente con que la inclusión de grupos sulfónicos dentro del polímero provoca un incremento en las interacciones intermoleculares debidas a la formación de puentes de hidrógeno de los grupos $-SO^3H$ introducidos. Esto se traduce en que la energía necesaria para promover movimientos de traslación entre las cadenas sea más grande. Este efecto en el incremento de T_g en función



de la incorporación de grupos sulfónicos ya ha sido observado para otros polímeros, como por ejemplo, para la poliéter éter cetona.

Respecto a las membranas híbridas, dada la baja proporción agregada de fase de silanos prácticamente no se aprecia una modificación importante de T_g , sin embargo, a partir de la prueba de rangos múltiples se puede establecer que los resultados para las híbridas con 10% de fase de silanos son significativamente diferentes a los de las híbridas de 5% y a las poliméricas. Esto podría indicar que a mayor contenido de fase de silanos, mayor será la influencia de ésta sobre el valor de la temperatura de transición vítrea. Esto es consistente con que la temperatura de transición vítrea es una propiedad que está íntimamente relacionada con las interacciones intermoleculares presentes dentro de los materiales y a la vez, con que la inclusión de la red inorgánica afecte estas interacciones dentro de las membranas.

Los resultados de la termogravimetría muestran que el Nafion presenta, de acuerdo con lo reportado, tres estados de degradación (Fig. 18a). El primero corresponde a la pérdida de agua (hasta 300°C), el segundo corresponde la descomposición de los grupos sulfónicos (a 350°C) y el tercero a la degradación oxidativa de las cadenas laterales con enlaces C-O-C y el esqueleto polimérico fluorado (400-520 °C). En el caso de las membranas de poliestireno sulfonado (Fig. 18b) se aprecia la misma pérdida de agua hasta 300°C, seguida de la degradación de los grupos sulfónicos a 390°C y la descomposición de la cadena aromática a 510°C. Este desplazamiento de la descomposición de los grupos sulfónicos de poliestireno respecto a los de Nafion puede deberse a la aromaticidad del esqueleto polimérico del poliestireno. También se pudo apreciar que en el PE-S 37 la pérdida de peso a 390°C es mayor que la de PE-S 18, lo cual es consistente con que un mayor grado de sulfonación implica mayor contenido de azufre dentro del polímero (Fig 18c). Estos mismos efectos se observan en las membranas híbridas.



Hidratación

Como era esperado, las membranas obtenidas a partir de PE-S 37 exhibieron grados de hidratación más altos que aquéllas obtenidas a partir de PE-S 18. Así mismo, se observa que a mayor grado de sulfonación, las membranas exhiben mayor conductividad (Tabla 8) e incluso con PE-S 37 se obtienen valores de conductividad comparables con los de Nafion 117. En las tablas 7 y 9 se muestran los resultados de las pruebas de rangos múltiples para hidratación y conductividad.

Es importante recordar que tanto el grado de sulfonación como la hidratación tienen efectos importantes en la conductividad de las membranas, asimismo de acuerdo con lo reportado, la conductividad de las membranas no depende únicamente del contenido de agua dentro de ellas sino que también está estrechamente relacionada con el ordenamiento de las zonas hidrofílicas e hidrofóbicas o la formación de canales de agua a través de los cuales se lleve a cabo la conducción protónica.

Al respecto se debe hacer notar que la estructura del polímero de Nafion favorece la formación de estos canales de agua debido a la flexibilidad de la cadena que une a los grupos sulfónicos con el esqueleto perfluorado (Fig. 22) y que el poliestireno sulfonado no cuenta con dicha flexibilidad estructural para ordenarse. Es por esto que en comparación con las membranas de Nafion, las membranas de poliestireno sulfonado requieren grados de sulfonación y de hidratación mucho más altos para lograr valores similares de conductividad, como puede verse en los resultados expuestos en las Tablas 6 y 8. Esto sin duda tiene implicaciones importantes dentro de la celda de combustible ya que altos grados de hidratación e hinchamiento se traducen en membranas con propiedades mecánicas pobres y por lo tanto, tiempos cortos de vida.

Toda esta argumentación resulta apoyada por los resultados de las pruebas de rangos múltiples según los cuales no es posible distinguir



si los resultados de hidratación de las membranas de Nafion 117 son significativamente diferentes a los de las de membranas PE-S 18 y que por el contrario la conductividad de ambas sí es significativamente diferente entre ellas. Incluso se observa que la conductividad de las membranas de Nafion 117 en realidad es muy parecida a la de las membranas de PE-S 37.

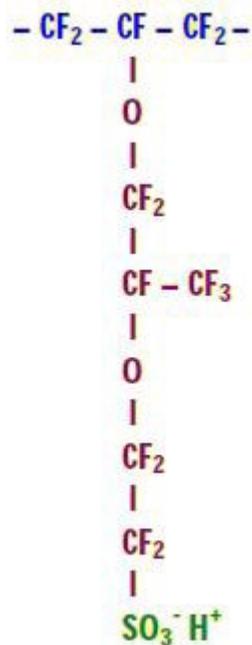


Fig 22. Estructura flexible de Nafion.

El efecto que se observa en el grado de hidratación con la inclusión de la red inorgánica de polisiloxanos en las membranas de PE-S 18 es muy poco perceptible. Puede observarse en la Tabla 6 que el grado de hidratación de las membranas híbridas con 10% de fase de silanos es muy parecido al de la membrana polimérica. Es importante mencionar que las membranas con 5 % de fase de silanos parecen mostrar una caída importante en su grado de hidratación. Esto último se atribuye al error experimental provocado por dificultad para controlar las condiciones bajo las cuales se pesan las membranas para calcular su grado de hidratación (por ejemplo temperatura, humedad atmosférica, limpiado



manual del agua superficial sobre las membranas y las características altamente higroscópicas del poliestireno sulfonado). Adicionalmente, en trabajos paralelos realizados en el grupo, se ha evidenciado que en las membranas con contenidos de polisiloxanos menores al 10% y materiales con un bajo contenido de azufre, los efectos por la introducción de la fase de polisiloxanos son poco perceptibles y difíciles de caracterizar. Esto es de esperarse dado que las características poco hidrofílicas de un material poco sulfonado provocan que la modificación en las interacciones de la membrana debidas a la incorporación de la fase de silanos sea poco perceptible.

Conductividad

Los resultados de conductividad muestran que, dependiendo del grado de sulfonación del poliestireno utilizado, es posible conseguir membranas de este material que tengan valores de conductividad comparables a los que se obtienen con las membranas de Nafion 117. Sin embargo, como ya se mencionó, la evaluación de la conductividad de las membranas debe ir de la mano con la evaluación de su grado de hidratación. Lo que se observa en este trabajo es que para el grado de sulfonación del poliestireno con el que se observan valores de conductividad comparables a los de Nafion 117, el poliestireno muestra grados de hidratación mucho más altos que Nafion 117. Como ya se mencionó anteriormente, la estructura microscópica de las membranas constituye un punto clave para que el agua que está contenida dentro de ellas funcione efectivamente como medio de conducción protónica y que a la vez, dependiendo de dicha estructura, altos grados de hidratación pueden traducirse en características mecánicas pobres.

Por otro lado, desde que la red inorgánica de polisiloxanos modifica las interacciones y las estructura microscópica de las membranas, sería congruente observar que la inclusión de la red de polisiloxanos en las membranas híbridas tuviera algún efecto sobre la conductividad de estas, sin embargo las pruebas estadísticas indican que los resultados



de conductividad para las membranas híbridas de PE-S 18 no son significativamente diferentes de los resultados de las membranas poliméricas. Una vez más, esto se atribuye al bajo contenido de polisiloxanos en las membranas híbridas estudiadas.

Esta incapacidad para distinguir entre los resultados de las membranas híbridas con bajo contenido de polisiloxanos y las membranas poliméricas puede atribuirse a que la variabilidad de las condiciones de medición, es decir, la presencia de errores aleatorios, no permite distinguir pequeños cambios de conductividad. Algunos de esos errores se han identificado y se describen a continuación:

- El poliestireno sulfonado es un material altamente higroscópico y a su vez, cuando las membranas son sacadas del agua destilada a la atmósfera, pierden muy fácilmente el agua que las hidrata. Esto provoca que una vez ensamblada la celda para las mediciones de impedancia, el tiempo en el que las membranas permanecen establemente hidratadas sea corto y diferente para cada una y en diferentes días.
- La celda de impedancia que se utilizó para este trabajo experimental requiere de ser atornillada manualmente cada que se cambia de sistema a medir. Esto provoca que el espesor de la celda en cada medición sea complicado de controlar, lo cual en conjunto con la alta conductividad de las membranas trabajadas introduce un factor fuerte de error en las mediciones.

Relación hidratación-conductividad

Con el fin de estudiar la relación que existe entre el grado de hidratación y la conductividad de las membranas con características morfológicas similares, se construyeron gráficas de correlaciones múltiples con los datos de hidratación y conductividad de todas las membranas que fueron sintetizadas con poliestireno sulfonado. Dichas gráficas se muestran en



la Fig. 23, cabe mencionar que el coeficiente de correlación encontrado para las rectas ajustadas a los puntos mostrados es de 0.918.

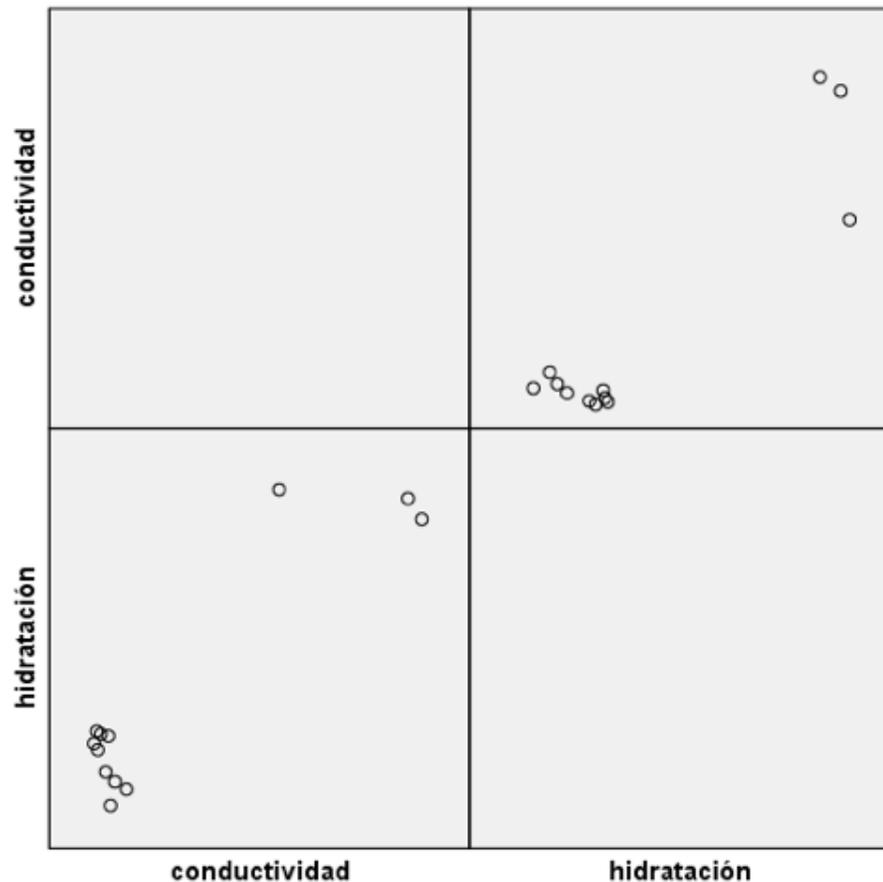


Fig 23. Gráfico de correlaciones múltiples para hidratación y conductividad de membranas de PE-S

Lo que se observa en este gráfico es que la hidratación y la conductividad guardan entre ellas una relación muy próxima a la linealidad dentro del intervalo de grado de sulfonación trabajado. También es importante destacar que la relación que se refleja en las gráficas es directamente proporcional, lo cual es consistente con las observaciones realizadas anteriormente por el grupo de trabajo así como con la información reportada en la literatura. En este sentido, se puede considerar a esta



correlación como otra evidencia que soporta las conclusiones generales sobre hidratación y conductividad de este trabajo, es decir, que a mayor grado de hidratación es posible observar mayor conductividad en materiales con características morfológicas similares. Como ya se discutió también, no es posible llegar directamente a esta conclusión con materiales diferentes (Nafion 117 y poliestireno sulfonado por ejemplo) debido a que las diferencias estructurales entre los materiales provocan que el agua contenida dentro de las membranas no juegue el mismo papel en cuanto a conducción protónica.



Conclusiones y perspectivas

- **Conclusiones:**

1. Se logró llevar a cabo la reacción de sulfonación de poliestireno con un grado razonable de reproducibilidad y se observó que a mayor proporción de agente sulfonante agregado se consiguieron mayores grados de sulfonación en los productos recuperados.
 2. En todos los casos las pruebas ANOVA arrojaron resultados satisfactorios en el sentido de que con todas las propiedades (hidratación, conductividad y T_g respecto a la composición) se encontraron entre los datos diferencias significativas consistentes con lo esperado según la experiencia previa del grupo de trabajo así como con la información reportada en la bibliografía.
 3. Todas las **membranas poliméricas** sintetizadas resultaron satisfactoriamente homogéneas a escala macroscópica. A pesar de que fue posible sintetizar membranas híbridas de PE-S 18%, la homogeneidad de las mismas no es la deseable a simple vista.
 4. A pesar de que en los espectros de IR se observan las bandas correspondientes a los grupos funcionales deseados, es necesario llevar a cabo estudios de RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si para hacer una caracterización estructural más completa de las membranas.
 5. Como se esperaba, el grado de sulfonación, el grado de hidratación y la conductividad de las membranas preparadas a partir de poliestireno sulfonado guardaron entre ellos una relación en la que a mayor grado de sulfonación se encontraron mayores grados de hidratación y mayor conductividad.
 6. Para poder afirmar que las membranas sintetizadas en este trabajo tienen la estabilidad térmica deseada, es necesario establecer más firmemente el efecto que tiene la introducción de la fase de silanos la T_g de los materiales. Esto se conseguiría con el análisis de membranas híbridas sintetizadas a partir de un polímero que tuviera por lo menos
-
-



un grado de sulfonación del 35%.

7. Si bien con las membranas poliméricas de PE-S 37% se lograron conseguir valores de conductividad cercanos a los que ofrece Nafion 117, los grados de hidratación encontrados para dichas membranas resultan mucho mayores que los que se encuentran para Nafion 117. Como ya se mencionó, el grado de hidratación está íntimamente relacionado con la estructura microscópica de las membranas, por lo que resulta necesario lograr acomodos microscópicos más definidos y controlables dentro de las membranas (híbridas y poliméricas) de poliestireno sulfonado, con el fin de mejorar la relación entre la hidratación y la conductividad.

- **Perspectivas:**

1. Me parece muy importante mencionar que las técnicas de preparación y medición de hidratación y conductividad de las membranas tienen detalles que necesitan mayor atención para trabajos posteriores. En cuanto a la preparación de las membranas híbridas es necesario hacer una caracterización minuciosa de la fase de silanos y de la forma en la que esta interactúa con cada material, de manera que se pueda explorar con más detalle la proporción de fase de silanos y el grado de sulfonación con mejor rendimiento en las pruebas de caracterización. Las mediciones de hidratación y conductividad requieren de condiciones de temperatura y humedad más estables debido a las características altamente higroscópicas del poliestireno sulfonado. Para esto es necesario hacer el diseño de cámaras o celdas de medición que permitan el control de estas variables. Como ya se mencionó, también resultaría de interés hacer modificaciones estructurales en la celda de medición de impedancia electroquímica utilizada para conseguir mediciones más repetibles.

2. Después de estos primeros detalles, uno de las principales tareas a seguir después de este trabajo es conseguir la síntesis de membranas híbridas a partir de polímeros con grados de sulfonación superiores



al 35%. Desde que el feniltrimetoxisilano es un agente entrecruzante más hidrofóbico que otros utilizados en la síntesis de membranas híbridas (TEOS por ejemplo), sería necesario intentar la síntesis de estas membranas utilizando otros entrecruzantes o bien con la fase de silanos funcionalizada con grupos ácidos. Esto podría contribuir con la obtención de membranas híbridas homogéneas y estables a la hidratación con poliestireno más sulfonado, lo cual implicaría una importante mejora tanto en la conductividad de las membranas como en la homogeneidad y propiedades mecánicas de las mismas.

3. También resultaría enriquecedor hacer la síntesis de poliestireno introduciendo cadenas largas entre los anillos aromáticos y los grupos sulfónicos. Esto podría conferir mayor flexibilidad a la estructura del polímero lo cual permitiría que dentro de las membranas se diera una mayor organización de zonas hidrofílicas e hidrofóbicas y la probable formación de canales de conducción más definidos y mejor distribuidos.

4. Es necesario también incluir más herramientas de caracterización para entender mejor lo que sucede dentro de estas membranas, por ejemplo: RMN ^1H , ^{13}C y ^{29}Si ; micrografías, mediciones de hinchamiento y análisis mecánico dinámico (DMA por sus siglas en inglés). Estas sugerencias no dejan de lado que también sea posible utilizar otras técnicas para enriquecer la caracterización de las membranas.

5. No sobra mencionar que el desempeño que las membranas puedan tener efectivamente dentro de una celda de combustible no puede deducirse únicamente a partir del tipo de datos que se presentan en este trabajo ya que dentro de las celdas las condiciones de humedad, temperatura y ambiente oxidativo son diferentes a las utilizadas para realizar estas mediciones. Asimismo la efectividad de los catalizadores utilizados, así como otro conjunto de factores técnicos de operación de la celda, tienen un fuerte impacto en el resultado final que pueda obtenerse con la celda.



Bibliografía

1. B. Cook. Introduction to fuel cells and hydrogen technology. *Eng. Sci. Educ. J.* 11 (2002) 205-216
 2. F. Barbir. *PEM Fuel Cells*. ELSEVIER Academic Press. USA. 2005
 3. A. Dupuis. Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques. *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 289-327
 4. T. Sata. *Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application*. Royal Society of Chemistry. Japón. (2004)
 5. Y. Tanaka. *Ion exchange membranes: Fundamentals and applications*. Membrane Science and technology series, 12. Elsevier. (2007)
 6. G. Kickelbick. *Hybrid materials. Synthesis, characterization and applications*. WILEY-VCH. Austria. (2007)
 7. C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, Y. M. Lee. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells. *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1443-1498.
 8. Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, X. Cordobes. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. *Appl. Energ.* 88 (2011) 981-1007
 9. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J. Membrane Sci.* 259 (2005) 10-26
 10. T. Higashihara, K. Matsumoto, M. Ueda. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer* 50 (2009) 5341-5357
-



11. S.J Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010) 9349-9384
 12. C Laberty-Robert, K Vallé, F Pereira, C Sánchez. Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 961-1005
 13. N. Carreta, V. Tricoli, F. Picchioni. Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation. *J. Membrane Sci.* 166 (2000) 189-197
 14. Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100°C. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4896-4915
 15. J. Wen, G. Wilkes. Organic/Inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1667-1681
 16. Y. Elabd, E. Napadensky. Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion exchange capacities. *Polymer* 45 (2004) 3037-3043.
 17. Monroy, M. *Desarrollo y caracterización de nuevas membranas híbridas para su aplicación en celdas de combustible*. Tesis doctoral. México. 2010
 18. M. Monroy-Barreto, J.C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A.L. Ocampo, M. Muñoz, J. De Gyves. Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid membranes for proton conduction, *J. Membrane. Sci.*, 2009, 344, 92-100
 19. J. D. Mieczel. *Thermal analysis of polymers. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons. USA. (2009)
-



20. Robert T. Conley. *Espectroscopía Infrarroja*. Alhambra . 2Ed. España. 1972
 21. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. John Wiley & Sons. 3Ed. 2005
 22. S.M.J. Zaide et al. Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications. *J. Membrane Sci.* 173 (2000) 17-34.
-
-