



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Desarrollo de membranas híbridas conductoras  
iónicas basadas en polímeros funcionalizados para  
su aplicación en dispositivos de alta tecnología**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M. en C. LEON GUILLERMO MENDOZA REYES**

**DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK  
FACULTAD DE QUÍMICA, U.N.A.M.**

**Ciudad Universitaria, 25 Abril 2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Desarrollo de membranas híbridas conductoras iónicas  
basadas en polímeros funcionalizados para su aplicación  
en dispositivos de alta tecnología**

**TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS**

**PRESENTA**

**M. en C. LEON GUILLERMO MENDOZA REYES**

**DRA JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK  
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.**

México, Ciudad de México a 25 Abril 2016



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Dr. Joaquín Palacios Alquisira.  
PRIMER VOCAL Dr. Juan Manuel Aceves Hernández.  
SEGUNDO VOCAL Dr. José Manuel Saniger Blesa.  
TERCER VOCAL Dr. Francisco Alberto Ruíz Treviño.  
SECRETARIO Dra. América Rosalba Vázquez Olmos.

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química. Ciudad Universitaria.  
U.N.A.M.

TUTOR:

SUSTENTANTE:

---

Dra Josefina de Gyves Marciniak

---

M. en C. Leon Guillermo Mendoza Reyes

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero concedido con el proyecto CB-2012-01 Num 180110, y por la beca doctoral y la beca mixta otorgadas con el número de becario 216097.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA-UNAM) por el apoyo financiero concedido en el proyecto IN117411.

Al Wallemberg Wood Science Center from the Royal Technological Institute (WWSC KTH) por el apoyo financiero concedido durante la estancia en Estocolmo, Suecia y al Proyecto otorgado por el Swedish Research Council 2014-1744-114653-30 entre la Universidad de Estocolmo y la UNAM.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por la dirección, análisis y evaluación de la presente tesis.

Al Dr. Germán Salazar Álvarez por el apoyo recibido durante la estancia en Estocolmo, Suecia; así como la dirección y revisión del trabajo relacionado con membranas híbridas a base de nanofibras de celulosa.

Al Dr. José M. Saniger Blesa y al Dr. Bernardo Frontana Uribe por el seguimiento, evaluación y contribuciones efectuadas a la presente tesis.

Al Q. Alejandro Gutiérrez por sus contribuciones efectuadas durante el presente trabajo.

Al M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo y al M. en C. Marco Antonio Vera Ramírez por el apoyo técnico en los análisis de resonancia magnética nuclear, así como a la Dra. Minerva Monroy Barreto por el apoyo en el análisis de los resultados.

A la Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera por el apoyo técnico y análisis efectuados por termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido.

A la M. en C. Nayeli López Balbiaux y al M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri por el apoyo técnico en el análisis elemental de los materiales.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo por su apoyo e instrucción en los análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Al Dr. Julio César Aguilar por el apoyo técnico y análisis efectuados por microscopía electroquímica de barrido (SECM).

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel por el seguimiento y revisión de los datos experimentales efectuados en el trabajo.

A los H. Miembros del Jurado por la revisión y contribuciones efectuadas a la presente tesis.

El trabajo desarrollado en torno a la presente tesis dio origen a las siguientes publicaciones.

#### ARTÍCULO:

Crosslinking effects on hybrid organic–inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane. L.G. Mendoza-Reyes, A. Gutierrez-Sanchez, J. C. Ruiz-Segura, M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves. *Polymers for Advanced Technologies*. 27 (2016) 404 - 413

#### CONGRESOS:

Proton-conducting semi-interpenetrating hybrid organic-inorganic membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane. L.G. Mendoza Reyes, J. C. Ruiz Segura, M. Monroy, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves 5th International Conference of the Fundamentals & Development of Fuel Cells - FDFC 2013. Karlsruhe, Germany. Abril 16 – 18 de 2013.

Hybrid membranes for proton conduction from sulfonated polyether ether ketone-polysiloxanes and sulfonated polystyrene-polysiloxanes, J.C. Ruiz-Segura, L. G. Mendoza-Reyes, D. P. Cetina-Arenas, A. L. Ocampo, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Zing Hydrogen and Fuel Cells Conference, Riviera Maya, Diciembre 1-5, 20

Desarrollo de membranas conductoras protónicas basadas en hidrocarburo aromático sulfonado, Leon Guillermo Mendoza Reyes y J. de Gyves, Segundo Congreso de Alumnos de Posgrado, Ciudad Universitaria, Abril, 2012

---

**INTRODUCCIÓN** **1**

---

**MARCO TEÓRICO**

---

1.1. Desarrollo de las membranas de intercambio iónico y sus aplicaciones	6
1.2. El desarrollo de celdas de combustible de membranas de intercambio iónico (PEMFC)	7
1.3. La celda de combustible.	8
1.4. Transporte protónico dentro de las PEM.	13
1.5. El papel de las membranas poliméricas electrolíticas.	13
1.6. Materiales híbridos para conducción protónica	18
1.7. La nanocelulosa como un material alternativo	29
1.8. Aplicación de películas de nanocelulosa en celdas de combustible	35

**OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

---

2.1. OBJETIVO GENERAL	37
2.2. OBJETIVOS PARTICULARES	37
2.2.1 Membranas híbridas de primera generación.	<b>37</b>
2.2.2 Membranas híbridas de segunda generación	<b>37</b>
2.2.3 Membranas híbridas a base de nanofibras de celulosa y una red de polisiloxanos	<b>38</b>
2.3. HIPÓTESIS	38

**EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

---

3. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE PRIMERA GENERACIÓN. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano	39
3.1. Reactivos	39
3.2. Síntesis de poliestireno sulfonado (SPS)	39
3.3. Preparación de la red de siloxano (Fase de siloxanos, SP)	40
3.4. Síntesis de las membranas de poliestireno sulfonado y las membranas híbridas (HSPS)	41
3.5. Caracterización de las membranas	42
3.6. Resultados y discusión	46
3.6.1. Preparación de las membranas de poliestireno sulfonado	46
3.6.2. Preparación de las membranas híbridas	46
3.6.3. Caracterización de las membranas HSPS	48
4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano	73
4.1. Reactivos	73
4.2. Síntesis del copolímero híbrido (PS-TMSPM)	73
4.3. Sulfonación del material híbrido.	74
4.4. Preparación e inserción de grupos sulfónicos en las membranas híbridas.	76
4.5. Caracterización de las membranas	77
4.6. Resultados y discusión	78

4.6.1. Síntesis del copolímero híbrido de clase II	78
4.6.2. Sulfonación del copolímero híbrido	79
4.6.3. Preparación e inserción de grupos sulfónicos en las membranas híbridas.	81
4.6.4 Caracterización de las membranas híbridas	82
5. MEMBRANAS HÍBRIDAS A BASE DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y UNA RED DE POLISILOXANOS: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.	88
5.1. Reactivos	88
5.2. Preparación de las muestras	88
5.3. Caracterización de las membranas:	89
5.4 Resultados y discusión	91
5.4.1. Preparación de las membranas NFC e híbridas NFC	91
5.4.2. Caracterización estructural de las membranas.	93
5.4.3. Hidrofilicidad de los filmes obtenidos.	101
5.4.4. Propiedades de barrera	104
5.4.5. Estudio de la conductividad protónica de las membranas NFC	106
5.5. Perspectivas sobre las membranas NFC	113
<b>CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS</b>	<b>115</b>
6.1 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE PRIMERA GENERACIÓN. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano	115
6.2 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano.	117
6.3 MEMBRANAS HÍBRIDAS A BASE DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y UNA RED DE POLISILOXANOS: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.	118
6.4 Limitaciones del trabajo	120
6.5 Contribución y perspectivas de la tesis	121
<i>Anexo I Técnicas de caracterización de materiales híbridos.</i>	122
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	122
Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	122
Análisis térmico	123
Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	124
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	132
<i>Anexo II Distribuidores comerciales de poliestireno, poliestireno sulfonado, nanocelulosa y polisiloxanos.</i>	134
<i>Anexo III Artículo. Crosslinking effects on hybrid organic–inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane</i>	136
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	146

# INTRODUCCIÓN

El desarrollo de dispositivos de conversión de energía de una manera eficiente, económica y ecológicamente amigables ha sido, en los últimos años, una prioridad para la industria privada y gubernamental. Las tecnologías “verdes” como la energía eólica y solar han resultado insuficientes para las demandas energéticas actuales, así que muchos investigadores han enfocado sus estudios a buscar mejorar la eficiencia de la producción energética por medio de combustibles en el campo de las celdas de combustible. Las celdas de combustible involucran la conversión directa de energía química en energía eléctrica, lo que minimiza la pérdida de energía por medio de pasos intermedios que son requeridos en otros procesos de generación de poder con combustibles. La primera celda de energía inventada en 1839, basada en la conversión electroquímica de hidrógeno y oxígeno, desarrolló la creación de muchos tipos de celdas incluyendo las celdas de óxidos sólidos, las celdas alcalinas, las celdas de carbonato fundido y las celdas de intercambio protónico a través de membrana (PEMFC). Estas últimas desarrolladas con fines móviles y semi-estacionarios.

En las PEMFC el combustible hidrógeno es catalíticamente oxidado en el ánodo y es transportado como ión hidrógeno al cátodo mientras que el electrón resultante viaja a través de un circuito eléctrico produciendo electricidad. En el cátodo, el protón y el electrón transmitidos se combinan para reducir el oxígeno a agua. A pesar que la conducción de electrones a través del circuito eléctrico es la principal responsable de producir la electricidad en la celda, la eficiencia del transporte protónico en la membrana también juega un papel vital en la cantidad de energía que este tipo de celdas pueden ofrecer.

La gran mayoría de las membranas conductoras protónicas son membranas poliméricas las cuales dependen de dos elementos principales para su eficiencia: un exceso de protones en su estructura originados por la disociación de grupos ácidos intercambiadores (como grupos sulfónicos o fosfónicos) y la existencia de dominios de agua líquida dentro de la membrana donde se puede llevar a cabo la conducción protónica. Un equilibrio adecuado debe de encontrarse para el contenido de agua en la membrana si quiere obtenerse una buena eficiencia del transporte protónico. A una insuficiente cantidad de agua el transporte es pobre y no existe una buena conexión entre los dominios iónicos de la membrana; mientras que a un exceso de agua se tiene una deformidad de la membrana y un impedimento a los transportes de los combustibles en los electrodos de la celda. A esto se le conoce como el problema del manejo de agua y suele ser uno de los principales objetivos en el diseño de membranas adecuadas para su uso en celdas de combustible.

Las membranas comerciales actualmente son membranas de ácido perfluorosulfónico, las cuales se presentan como las mejores opciones debido a su alta conductividad. El Nafion® de DuPont es una de las más populares, mostrando conductividades cercanas a 0.1 S/cm a temperatura ambiente. El mayor problema con estas membranas es la rápida deshidratación que sufren a temperaturas mayores a 80°C, lo que limita su temperatura operacional. De igual manera el alto costo de producción ha limitado su utilización para muchas aplicaciones.

Los intentos por desarrollar membranas alternativas con bajos costos y temperaturas de trabajo mayores han llevado a investigar otros materiales como los hidrocarburos aromáticos sulfonados,

los cuales mantienen sus propiedades conductoras incluso a temperaturas superiores a los 100°C. Sin embargo el manejo de agua dentro de estas membranas es mucho más complicado ya que la elevada concentración de grupos iónicos necesaria para la buena conductividad protónica de estas membranas las hace susceptibles a tomar un exceso de agua lo que se traduce en un hinchamiento y por tanto, disminución de sus propiedades mecánicas.

En paralelo, con el creciente interés por obtener materiales alternativos provenientes de fuentes naturales, se ha impulsado la investigación de materiales funcionales basados en biopolímeros de celulosa. El interés en este material, proveniente de las paredes celulares de plantas y algas, se ha despertado recientemente en vista de los descubrimientos en el campo de los nanomateriales, debido a que sus propiedades estructurales, fisicoquímicas y ópticas se ven modificadas cuando se pasa de tener fibras de celulosa a nanocelulosa (nanofibras o nanocristales de celulosa). Los estudios en esta área actualmente están enfocados en encontrar nuevas propiedades de las nanofibras y nanocristales de celulosa, siendo uno de ellos el aprovechamiento de sus propiedades como conductores iónicos bajo ciertas condiciones. Sin embargo uno de los impedimentos más fuertes para lograr su aplicación en celdas de combustible es la gran cantidad de agua que toman las nanofibras.

Una alternativa interesante ha sido el desarrollo de membranas híbridas orgánicas/inorgánicas que presentan el potencial de combinar propiedades de ambos componentes. Los componentes orgánicos proveen propiedades plásticas y la conductividad protónica, mientras que los componentes inorgánicos mejoran la retención de agua, la estabilidad mecánica y las propiedades químicas y térmicas. Aún más importante, la nanoestructura, el grado de organización y las propiedades que pueden obtenerse en estos materiales dependen no solo de la naturaleza química de sus componentes, sino también de la sinergia entre ellos. Como consecuencia la naturaleza de la interface y las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos es frecuentemente utilizada como un punto clave para ajustar y modificar las propiedades y la naturaleza de estos compuestos.

Estas interacciones se pueden utilizar para clasificar los materiales híbridos en dos categorías. Los materiales de clase I son los sistemas donde no existen enlaces covalentes entre las fases orgánicas e inorgánicas, por lo que las modificaciones se restringen a las producidas por interacciones débiles (fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno o interacciones p – p). Los materiales de clase II son aquellos donde al menos una fracción de los componentes orgánicos e inorgánicos están unidas covalentemente y permiten afinar mejor propiedades como microestructura y estabilidad química.

### ***RESUMEN.***

El presente trabajo tiene como finalidad estudiar las modificaciones que sufre una membrana a base de un polímero sulfonado (poliestireno sulfonado) al momento de insertar una red inorgánica de polisiloxano, en propiedades claves para su utilización como un electrolito sólido en PEMFC (toma de agua, capacidad de intercambio iónico y conducción protónica a bajas y altas temperaturas). Para ello se analiza la alteración de sus propiedades al variar la cantidad de siloxanos presentes en la membrana y al introducir y modificar la cantidad de un entrecruzante silanol para la red de polisiloxanos. De manera adicional se profundiza en el estudio de las interacciones entre componentes orgánicos e inorgánicos observando si existe una diferencia entre introducir la fase de

polisiloxanos como una red inorgánica para formar materiales de clase I o como un copolímero híbrido de clase II compuesto de estireno y polisiloxano.

Adicionalmente se estudian las propiedades de conducción protónica de un material preparado utilizando una matriz orgánica de nanofibras de celulosa (NFC) a la cual se le introdujo grupos silanoles. La NFC ha sido poco estudiada como material de intercambio protónico debido a deficiencias en el manejo de agua y se propuso mejorar esta propiedad a través de la formación de un material híbrido utilizando polisiloxanos.

### ***ABSTRACT***

This work has the goal to study how the properties of a sulphonated polystyrene matrix change when an organic-inorganic polysiloxane network is added to the membrane. Studied properties are related to its role as a solid polymeric electrolyte for PEMFC (water uptake, ion exchange capacity and protonic conductivity at high or low temperatures). Therefore, an analytical approach was done by modifying the amount of siloxane inside the membrane and adding different polysiloxane crosslinkers. The interaction between the organic and inorganic networks is further studied by the evaluation of the properties of a Class I semi-interpenetrated polymer against the properties of a Class II crosslinked polymer of styrene and polysiloxane.

Additionally, the modification of the proton conducting properties of an organic matrix of cellulose nanofibers (NFC) was studied when silanol moieties are introduced to the membranes. The NFC has not been extensively studied as a proton exchange material given his lack of good mechanical and water management properties, but it is possible that a hybrid material had better qualities for their use as a proton exchange membrane.

### ***ESTRUCTURA DE LA TESIS***

Para facilitar el análisis de los resultados presentados, este documento se estructura en los siguientes capítulos: Marco Teórico, Objetivos e Hipótesis, Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones Generales y Perspectivas. Los capítulos comprenden tres secciones donde se describen la síntesis y caracterización de los tres tipos diferentes de membranas híbridas estudiadas empleando como polímeros base poliestireno sulfonado (material Clase I), copolímero híbrido poliestireno-polisiloxano (material Clase II) y nanocelulosa. Al final del documento se incluyen secciones de bibliografía y anexos (I y II).

#### **Marco teórico**

En esta parte se desglosa brevemente una cronología del desarrollo de la celda de combustible (FC) en general y la celda de combustible a base de membrana conductora protónica (PEMFC) en particular. Se exhiben las características principales que se buscan en el desarrollo de nuevas membranas de conducción protónica para PEMFC, el estado del arte de este tipo de membranas y las alternativas actuales frente a los problemas de las membranas comerciales. Se presentan como alternativa los materiales híbridos, definiendo su clasificación por interacción entre las fases orgánicas e inorgánicas, la distinción ocurrida por sus diversas rutas de síntesis y las ventajas y desventajas que presentan frente a materiales sin hibridizar. Se incluye una breve introducción de la utilización de materiales híbridos de primera generación para la fabricación de membranas de

transporte protónico y los obstáculos principales que se necesitan sobrepasar para comercializar este tipo de membranas. A continuación se describen los materiales de clase II y las principales formas de sintetizarlos. Finalmente, se ilustra el desarrollo de la nanocelulosa como un material que recientemente ha llamado la atención debido a sus propiedades mecánicas. Se introduce al desarrollo histórico de la nanocelulosa, su proceso de obtención y sus propiedades fisicoquímicas. También se muestran ejemplos de cómo la nanocelulosa ha sido modificada, en algunos casos por medio de la inserción de fases inorgánicas, para mejorar las propiedades de barrera y toma de agua, y se mencionan casos donde ha sido utilizada para formar membranas conductoras de protones.

### Objetivos e Hipótesis

A continuación se presentan el objetivo general del trabajo realizado durante los estudios de doctorado, así como los objetivos particulares para cada uno de los tipos de membranas híbridas desarrolladas durante la investigación. Así mismo, se señala la hipótesis planteada para el desarrollo del presente trabajo.

### Metodología Experimental, Resultados y Discusión

Esta parte de la tesis se encuentra dividida en 3 secciones, donde cada una describe a uno de los tipos de membrana híbrida que se estudiaron durante el presente trabajo. Para facilitar el análisis se incluyen la parte experimental y los resultados de cada tipo de membrana en su propio subíndice.

- Membranas híbridas de primera generación. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano

La parte experimental incluye la metodología necesaria para obtener la matriz orgánica de poliestireno sulfonado, así como la forma en que se introduce la red de polisiloxano.

Una parte importante comprende la caracterización de las propiedades conductoras de las membranas híbridas HSPS y el análisis de las diferencias observadas frente a las membranas de poliestireno sulfonado a través de las modificaciones ocurridas en la microestructura y de las interacciones de las fases orgánicas e inorgánicas. Se analizan los efectos que tienen factores como el tipo de entrecruzante y la proporción del entrecruzante en las cadenas de polisiloxano sobre la separación de los dominios iónicos del material sulfonado y las consecuencias sobre sus propiedades de conducción protónica. Se reporta la obtención de materiales con conductividades comparables, y en algunos casos, superiores a las del Nafión® comercial.

- Membranas híbridas de segunda generación: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano.

Al inicio se describen los materiales de clase II y las principales formas de sintetizarlos. En la parte experimental se describen los pasos que se siguieron para obtener un copolímero híbrido covalentemente unido entre sus componentes orgánicas (poliestireno) e inorgánicas (polisiloxanos), los procedimientos propuestos para introducir los grupos sulfónicos en este material y la preparación de membranas híbridas H2SPS al mezclar el copolímero híbrido con una matriz orgánica de poliestireno sulfonado.

Las propiedades como conductor protónico de las membranas H2SPS fueron caracterizadas y explicadas con base a la existencia del copolímero híbrido dentro de la matriz. Aunque se observó una mejor integración de las partes orgánicas e inorgánicas que en las membranas HSPS, no se pudieron mejorar las propiedades estudiadas respecto a la del polímero sulfonado. Esta parte del trabajo permite vislumbrar las ventajas que presentaría un copolímero híbrido que homogéneamente integrara grupos iónicos a su cadena principal, pero también muestra las dificultades del trabajo con materiales híbridos debido a las diferentes reactividades que presentan cada componente que los integra.

- Membranas híbridas a base de nanofibras de celulosa y una red de polisiloxanos: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.

Se describe la preparación de membranas híbridas a base de nanofibras de celulosa y polisiloxanos. Considerando que, en la caracterización de la microestructura se observa la integración homogénea de las dos fases, se reflexiona sobre la posibilidad de las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos, discusión que se refuerza al observar la modificación de las propiedades ópticas y de barrera respecto al tipo de silanol precursor de las cadenas de polisiloxanos. Las propiedades de conducción protónica de las membranas muestran resultados particulares que son discutidos con respecto a la estructura interna de la celulosa, mostrando la posibilidad de utilizar este tipo de materiales (u otros derivados de nanocelulosa) como membranas de intercambio protónico para PEMFC.

#### Conclusiones Generales.

En las conclusiones generales se hace una recopilación de los resultados más significativos obtenidos para cada uno de los materiales híbridos y las membranas producidas con ellos; así como una comparación más directa entre las deducciones obtenidas y las posibles implicaciones. Se discuten las limitaciones del presente trabajo en cuanto a los puntos necesarios de profundizar y los procedimientos o análisis faltantes para llegar a una mejor comprensión de los fenómenos observados.

Finalmente, se incluyen las recomendaciones para futuros trabajos que puedan generarse apoyados en los conocimientos concebidos en esta tesis y los logros obtenidos en este estudio.

# MARCO TEÓRICO

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1. Desarrollo de las membranas de intercambio iónico y sus aplicaciones

La investigación sobre membranas como un medio para la separación de analitos comenzó con los estudios de Wilhem Ostwald[1] en 1890, quien estudió las propiedades de un sistema en que dos soluciones electrolíticas se encuentran separadas por un material que es permeable a la mayoría de los iones pero es impermeable al menos a uno de ellos. Ostwald descubrió que una membrana puede ser impermeable a un electrolito si es impermeable ya sea a su catión o anión. En 1911, Donnan[2] complementó estas observaciones utilizando un sistema donde la membrana era permeable a los cationes de los electrolitos pero no a sus aniones y desarrolló una relación matemática describiendo el fenómeno de equilibrio entre las dos disoluciones, lo que resumió en el modelo de “Potencial de Donnan”

Sin embargo, los primeros estudios en el transporte de iones a través de una membrana fueron realizados en 1925 por Michaelis y Fujita[3], donde observaron que la diferencia de potencial entre dos disoluciones de electrolito separadas por membranas homogéneas de colodión ligeramente ácido era mayor que cuando se separaban únicamente con papel pergamino, sin importar cual fuera el anión par del electrolito. Ya que, en este caso, el potencial de las disoluciones dependía únicamente de la naturaleza y la concentración de los cationes; llegaron a la conclusión que el colodión mejoraba el transporte de cationes al tiempo que impedía el paso de aniones entre las dos disoluciones electrolíticas. Más tarde, en la década de los 40 Söllner[4] profundizó en el estudio de materiales selectivos a iones de cierta carga cuando presentó y caracterizó el transporte a través de una membrana “mosaico” de colodión, donde una parte de ella era selectiva a cationes y otra, conteniendo protamina, era selectiva a aniones.

El desarrollo de los métodos de separación a base de membrana cobró un importante auge en los años 50 debido al desarrollo de membranas selectivas y con una baja resistencia eléctrica, como las membranas de polímero conteniendo la resina intercambiadora iónica Amberplex de Rhom and Hass Company[5] o los discos de resina de Ionics Inc[6]. Industrialmente, las membranas comenzaron a ser utilizadas en procesos de desmineralización y electrodiálisis promoviendo el desarrollo de membranas homogéneas selectivas a iones específicos, lo cual se concretó en la membrana permselectiva a cationes monovalentes de Asahi Co en 1960 para la producción de cloruro de sodio a partir del agua de mar[7].

En la década de los 70 DuPont desarrolló una membrana intercambiadora catiónica estable a base de politetra-fluoroetileno sulfonado a la que denominó Nafion®[8]. En un principio se pensó aplicarlo como un catalizador ácido para la preparación de ácido glicólico, donde sus propiedades de conductividad iónica junto con su estabilidad térmica y química lo hicieron candidato para aplicaciones electroquímicas, principalmente en procesos cloro-álcali[9] y en celdas de combustible de membranas de intercambio protónico.

Un estudio a mayor profundidad del estado del arte de las membranas de intercambio iónico, así como una clasificación de ellas se puede encontrar en el trabajo de Maestría “Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de inclusión e híbridas para conducción protónica”[10]

## **1.2. El desarrollo de celdas de combustible de membranas de intercambio iónico[11] (PEMFC)**

El desarrollo de las celdas de combustible ha sido influenciado en gran medida por factores externos. Inicialmente las celdas se consideraban como una alternativa para la generación de energía debido a que las otras tecnologías eran sumamente ineficientes, a medida que estas últimas fueron mejorando, el interés en las celdas de combustible disminuyó sensiblemente. Fue hasta el inicio de la “carrera espacial” cuando el interés en obtener energía eficiente por un método sustentable volvió a despertar el interés de la tecnología de celda de combustible. Más recientemente, la preocupación por los recursos energéticos y ambientales han elevado el interés en generar energía por un proceso de alta eficiencia y que produzca baja cantidad de emisiones contaminantes.

A finales del siglo XIX, la electricidad se había consolidado como la forma de distribución y aprovechamiento de energía en gran parte de Europa y Norte América. La necesidad de establecer métodos de generar electricidad a gran escala y la limitante de las líneas de transmisión fue una gran motivación para los primeros investigadores en el campo de las celdas de combustible.

En 1889 Mond y Langer[12] presentaron la construcción de una “batería de gas” basada en la celda de William Grove. Grove había indicado que su batería no era práctica para la generación de poder voltáico, principalmente a falta de un combustible apropiado, pero Mond pensó en utilizar el gas hidrocarburo contenido en el coque de carbón para realizar la producción de energía. Mond y Langer contribuyeron mucho al desarrollo de la celda de combustible, incluyendo la integración de negro de platino como catalizador y substituyendo los conductores iónicos a base de electrolitos líquidos por diafragmas de asbestos o arcillas impregnados de ácido sulfúrico. Lamentablemente, las impurezas contenidas en los gases utilizados hacían que los componentes internos de la celda tuvieran un tiempo de uso corto y su reemplazo convirtió a la celda en algo económicamente prohibitivo.

Fue hasta mediados del siglo XX cuando Bacon desarrollo una celda a base de hidrógeno y oxígeno[13] que operaba a temperaturas moderadas utilizando electrolitos alcalinos. Estas celdas utilizaban electrodos de níquel porosos, los cuales producían un delgado filme electrolítico debido a la diferencial de la presión de los gases dentro de la celda. Esta tecnología fue licenciada por los Estados Unidos de América en 1959 para realizar el desarrollo del sistema de energía en el proyecto espacial Apollo.

La carrera espacial fue sin lugar a dudas el evento histórico más significativo en el desarrollo de las celdas de combustible. Los requerimientos necesarios para las aplicaciones espaciales solo eran cumplidos por la celda de combustible y frecuentes modificaciones se realizaron para poder obtener una fuente de poder que fuera ligera y altamente eficiente. En 1955 General Electric[14] desarrolló una celda de intercambio protónico a base de una membrana de poliestireno-divinilbenzeno

sulfonado, entrecruzada con una película de fluorocarbono inerte, la cual fue utilizada en el programa espacial Gemini. Sin embargo, la limitante del tiempo de vida de la celda debido a la degradación de los enlaces C-H en la membrana, así como las altas cantidades de catalizador de platino requeridas hicieron que se prefiriera utilizar celdas alcalinas, las cuales eran más económicas.

Desde entonces se han realizado dos importantes contribuciones a las celdas. La primera es el desarrollo de las membranas de ácido perfluorosulfónico las cuales son más estables que las membranas utilizadas en las primeras PEMFC. La otra es la reducción de la carga de catalizador al aumentar el área interfacial del electrodo en comparación con las antiguas técnicas de prensa en caliente. Los estudios actuales van encaminados al desarrollo de ensamblajes electrodo-membrana más eficientes.

### 1.3. La celda de combustible.

Las celdas de combustible son celdas galvánicas en las que la energía resultante de una reacción química es transformada en energía eléctrica vía una corriente eléctrica. El combustible es introducido en el ánodo donde se produce la reacción de oxidación y en el cátodo se lleva a cabo la reducción de oxígeno. Los electrones resultantes viajan a través de un circuito eléctrico y son aprovechados para producir energía, y el balance de cargas se mantiene por medio de materiales conductores iónicos que separan los electrodos de la celda mientras que facilitan el transporte de los iones resultantes de la reacción electroquímica[15].

Para el caso de una celda de hidrógeno/oxígeno la reacción global es:



Ecuación 1.1

Con un voltaje de celda en condiciones estándar de 25 °C de:

$$\Delta U_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = 1.23 \text{ V}$$

.....Ecuación 1.2

Históricamente, las celdas de combustible han sido clasificadas por la naturaleza del electrolito y/o por la temperatura de operación. Esto, separa las celdas de combustible en alcalinas o ácidas, o de baja temperatura (hasta 100 °C), mediana temperatura (hasta 200 °C), y de alta temperatura (hasta 1000 °C). Ejemplos de las familias de celdas de combustible se muestran esquemáticamente en la Tabla 1.1. Los diversos tipos de celdas de combustible que están siendo desarrollados se diferencian en el intercambiador iónico que utilizan y la temperatura de trabajo. Las celdas de combustible de polímeros electrolíticos, de ácido fosfórico, y de metanol director son celdas de combustible ácidas que pueden utilizar aire como oxidante. Las celdas alcalinas deben utilizar oxígeno para evitar el envenenamiento por monóxido de carbono en el electrolito alcalino. La mayoría de las celdas ácidas operan a temperaturas mayores de 100 °C, aunque la utilización de membranas poliméricas de alta temperatura permite su operación más allá de ese rango. Las celdas alcalinas con membranas poliméricas trabajan en temperaturas alrededor de los 200 °C, tolerando combustibles con altos

contenidos de monóxido de carbono, mientras que las celdas de combustible de polímeros electrolíticos con ánodos de platino requieren hidrógeno de alta pureza. Cada una de ellas se ha aplicado en diversos campos: las celdas de combustible a base de membranas intercambiadoras de protones (PEMFC) para dispositivos móviles y autotransporte, las celdas alcalinas (AFC) en la producción de electricidad y agua potable para las industrias aeronáutica y aeroespacial, las celdas de ácido fosfórico (PAFC), carbonato fundido (MCFC) y óxido sólido (SOFC) para generación de energía para aplicaciones estacionarias.

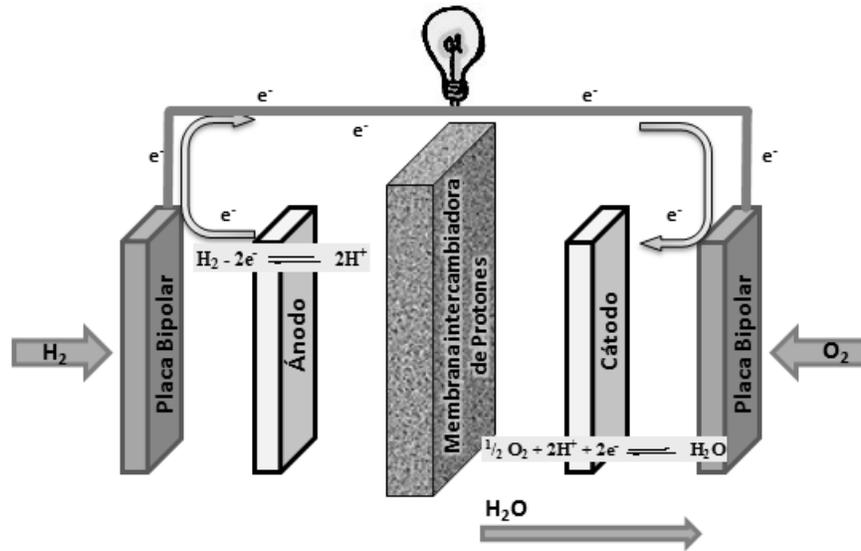
**Tabla 1.1. Parámetros de operación de los diversos tipos de celda de combustible.**

Tipo de Celda de Combustible	Electrolito	Acarreador de Carga	Electrodos	Catalizador	Temperatura de Trabajo	
<b>PEMFC</b>						
Celdas de Combustible a base de Membrana de electrolitos poliméricos	Polímeros intercambiadores de protones	H <sup>+</sup>	Carbón	Pt	40 – 80 °C	Baja Temperatura
<b>AFC</b>						
Celda de Combustible Alcalina	Hidróxido de potasio en una matriz polimérica	OH <sup>-</sup>	Metales de Transición	Pt o Níquel	65 – 200 °C	
<b>PAFC</b>						
Celda de Combustible de Ácido Fosfórico	Ácido Fosfórico en una matriz sólida	H <sup>+</sup>	Carbón	Pt	250 °C	
<b>MCFC</b>						
Celda de Combustible de Carbonato Fundido	Carbonato fundido en LiAlO <sub>2</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Derivados de Níquel	Material del electrodo	650 °C	Alta Temperatura
<b>SOFC</b>						
Celda de Combustible de Óxidos Sólidos	CaTiO <sub>3</sub> (Perovskitas)	O <sup>-</sup>	Derivados de Perovskitas	Material del electrodo	600 – 1000 °C	

### 1.3.1. La celda de combustible a base de membrana intercambiadora de protones. (PEMFC)

Un diseño sencillo de una celda de combustible PEMFC que utiliza hidrógeno se muestra en la Figura 1.1. De sus elementos constituyentes, la función de los electrodos es conducir los electrones de la reacción a un circuito eléctrico para obtener la energía eléctrica; mientras que la función de la membrana es aislar eléctricamente los electrodos mientras que permite la conducción protónica entre ellos. Debido a ello, en el centro de la celda se encuentra el ensamble electrodo-membrana (MEA), el cual está constituido por un par de electrodos difusores de gas (GDE) que comprimen una membrana conductora de protones.

El GDE es generalmente una tela de carbón reforzada, la cual se recubre con una capa de catalizador para mejorar las cinéticas de reacción en la superficie del electrodo. Este catalizador se encuentra en la forma de nano partículas de platino o compuestos de platino, los cuales, para ser eficientes deben de tener dos vías de conducción: un canal electrónico ofrecido por el soporte para poder transmitir la corriente al sistema eléctrico de la celda y un canal protónico que le permita transferir protones a y desde la membrana. Esto último se logra incorporando un ionómero conductor de protones en la capa del catalizador[16].



**Figura 1.1 Esquema de una celda de combustible a base de una membrana intercambiadora de protones (PEMFC).**

Las membranas típicamente utilizadas para las PEMFCs son membranas poliméricas. En este caso la conducción protónica se produce debido a una generación de protones en exceso por la disociación de los grupos ácidos del material polimérico, los cuales migran a través de los canales de agua formados por la interacción de las moléculas de agua y la carga de los sitios iónicos dentro de la membrana. Esta agua existe en forma líquida dentro del electrolito polimérico pero puede entrar como vapor de agua a través de la humificación de los gases reactantes.

En el agua, el transporte del protón se realiza principalmente por dos mecanismos: la difusión vehicular como iones hidronio y la difusión de Grotthuss que se produce al realizar el intercambio de un protón por dos o más moléculas de agua. En las membranas poliméricas[17], el transporte se encuentra determinado por la hidratación de la membrana y por la interacción del agua con los grupos ácidos. Los grupos con carga dentro de la membrana polarizan los protones en los puentes de hidrógeno hacia los aniones del grupo ácido, lo que reduce la entalpia de activación y decrece la movilidad del protón. Sin embargo, a altos niveles de hidratación, la formación de amplios canales de agua dentro de la membrana permite que el transporte se realice de manera similar a la que ocurre en el agua en bulto.

Debido a esto, los requerimientos de una membrana polimérica conductora de protones para su uso en una PEMFC es el tener una alta conductividad iónica a bajos niveles de hidratación, una estabilidad térmica, mecánica y química compatible con los parámetros operacionales de la celda, una durabilidad adecuada al uso al que se va a destinar y un costo apropiado[18]. Los parámetros óptimos operacionales para las PEMFC a base de hidrógeno o metanol se encuentran en la Tabla 1.2[19].

**Tabla 1.2. Parámetros operativos óptimos para celdas a base de hidrógeno/aire y metanol/aire según el departamento de energía de los Estados Unidos[20].**

Propiedad	Celdas H <sub>2</sub> /aire	Celdas metanol
<b>Temperatura de operación</b>	≤120 °C	25 °C
<b>Durabilidad &gt; 80 °C</b>	5000 h	3000
<b>Conductividad protónica</b>	A temperatura ambiente	0.01 - 0.03 S/cm
	A temperatura de operación	0.1 S/cm
<b>Permeabilidad de los combustibles (H<sub>2</sub> o metanol)</b>	< 1.2 x 10 <sup>-12</sup> (mol cm / cm <sup>2</sup> s kPa) a 80 °C	Flujo < 5,0 mmol / cm <sup>2</sup> min
<b>O<sub>2</sub> permeabilidad</b>	< 4 x 10 <sup>-12</sup> (mol cm / cm <sup>2</sup> s kPa) a 80 °C	
<b>Hinchamiento por agua (H<sub>2</sub>O)</b>	< 100% H <sub>2</sub> O de toma de agua a temperatura de ebullición	
<b>Estabilidad química</b>	Estable en presencia de especies peroxilo	
<b>Estabilidad mecánica</b>	Incremento de tamaño menor al 20% al estar totalmente hidratada.	

### 1.3.2. Diseño de una celda de combustible a base de membrana intercambiadora de protones (PEMFC).

Desde que la PEMFC fue utilizada en las aplicaciones espaciales en 1959 ha recibido una atención considerable debido a su relativa simplicidad y su baja temperatura de trabajo, así como la alta eficiencia de producción de energía que puede tener. Actualmente las PEMFC se encuentran en investigación para un amplio rango de aplicaciones que engloban dispositivos móviles, autotransporte y producción de energía a nivel local.

Una celda de combustible convierte la energía química del combustible con el que es alimentado en energía eléctrica directamente, por medio de una reacción de óxido reducción. A diferencia de las pilas voltaicas convencionales, el diseño de la celda le permite ser alimentada constantemente por lo que la producción de energía no se encuentra limitada más que por el suministro de combustible. Los dos principales tipos de PEMFC se diferencian en el combustible con el que son alimentados, la celda de hidrógeno (PEFC) y la celda de metanol directo (DMFC).

La eficiencia de las PEMFC se ve influenciada por muchos factores, incluyendo las operaciones de temperatura y la presión y humedad de los gases combustibles. Mucha investigación se ha realizado para optimizar los parámetros de operación en la celda para su mejor rendimiento energético[21].

Otra parte importante de la investigación en las PEMFC ha sido la optimización de los parámetros de diseño, por ejemplo el ancho de los componentes de la celda, la carga de platino para la catálisis, las propiedades de conducción iónica de la membrana de intercambio y el manejo de agua y temperatura dentro de la celda.

El control de la humedad y temperatura es vital para la eficiencia de la celda. Para mantener la conductividad iónica la membrana dentro de la celda de combustible requiere una adecuada humedad, por lo que los gases combustibles deben ser humificados apropiadamente, un exceso de agua se acumularía en los poros del electrodo evitando que los reactantes llegaran a los sitios catalíticos. Por otro lado, una alta temperatura contribuye a la reacción electroquímica mejorando el transporte de masa y disminuyendo los problemas por contaminantes en el catalizador; al mismo tiempo, la producción de vapor de agua en la celda puede causar problemas que conllevan a una pérdida de la energía producida. Por lo tanto es importante obtener un diseño de la celda y de sus componentes que sean capaces de contribuir integralmente a minimizar los problemas en los parámetros operacionales.

En relación a la membrana de intercambio protónico existen 3 consideraciones importantes al decidir el rango de operación óptimo para una celda de combustible[22]:

\* El valor crítico de temperatura a la cual la membrana presenta degradación en sus propiedades, lo que limita la temperatura máxima de trabajo de la celda de combustible. Esta temperatura crítica es dependiente de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del material polimérico de la membrana, por lo que membranas con altos valores de  $T_g$  son preferibles por las ventajas que presenta trabajar a altas temperaturas.

\* La hidratación de la membrana ( $\lambda$ ), la cual es calculada como la relación de moléculas de agua en relación al número de sitios con carga iónica dentro de la membrana y continuamente cambia desde 0 en un estado completamente seco hasta 16 o mayores en un estado completamente hidratado. La conductividad iónica de la membrana se incrementa conforme aumenta el valor de  $\lambda$ , por lo cual se considera que existe un valor crítico de  $\lambda$  en el cual la membrana tiene la conductividad deseada y se recomienda trabajar en un rango de humedad por encima de este límite. Factores como la temperatura de trabajo y la densidad de corriente en la celda tienen un efecto en la hidratación de la membrana, produciendo que ésta se deshidrate, por lo cual deben de ser balanceados para obtener una eficiencia adecuada.

\* El potencial de celda que la membrana puede soportar antes de sufrir una degradación oxidativa reductiva. Aunque el potencial puede ser controlado por medio del aumento de la densidad de corriente que se obtiene de la celda, un menor potencial de celda produce una importante pérdida de eficiencia que tiene como consecuencia mayores costos operacionales. Es por ello que se busca que la membrana soporte valores de potencial iguales o mayores al teórico de las reacciones electroquímicas dentro de la celda y ha sido uno de los puntos más importantes para la adopción de los materiales perfluorados como base para la producción de las membranas intercambiadoras de protones.

#### **1.4. Transporte protónico dentro de las PEM.**

La conductividad protónica de las PEM se explica por la existencia de grupos funcionales ácidos. Estos polímeros combinan regiones hidrofílicas (generalmente grupos  $-SO_3H$ ), con la región

hidrofóbica compuesta por el esqueleto polimérico. En presencia de agua esto conduce a la formación de una separación de dominios según su hidrofiliidad, mientras que el dominio hidrofílico hidratado realiza un transporte de agua y de protones, el dominio hidrofóbico le brinda al material estabilidad estructural.

Las propiedades de transporte son determinadas por la capacidad del material de confinar agua dentro de los dominios hidrofílicos y de las interacciones de los sitios funcionales ácidos, observando diferentes mecanismos dependiendo del contenido de agua dentro del material.

A bajos contenidos de agua, donde el número de interacciones agua/agua se encuentra significativamente restringido, los enlaces de puente de hidrógeno se contraen, reduciendo el número de formación y rompimiento de enlaces O – H – O. Debido a que esto último controla el proceso de transporte protónico en el bulto del agua, es esperable que la velocidad de transporte en los dominios hidrofílicos se reduzca. Aún más, las interacciones con los grupos funcionales polarizables disminuyen produciendo que los protones se mantengan cerca de los aniones SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Debido a la heterogeneidad de los polímeros, también ocurren fenómenos a escalas mayores. Ya que el exceso de protones se origina de los grupos ácidos que se encuentran fijos en el polímero, éstos se mantienen localizados en la cercanía de los contra grupos aniónicos. La distribución de las cargas protónicas en esa región está controlada por la acidez (pka) del anión ácido y la separación espacial de los aniones ácidos inmóviles.

Las propiedades de transporte del Nafion® son comparativamente mayores que en los polímeros aromáticos debido a una mayor separación de los dominios hidrofóbico / hidrofílico, lo cual se traduce en dominios hidrofílicos mejor conectados, una mayor agrupación del agua para un mismo grado de hidratación y una mejor interacción entre los grupos sulfónicos. Sin embargo se ha observado que a temperaturas altas (> 80 °C) los polímeros aromáticos conservan mejor su conductividad, mientras que el Nafion® rápidamente se deshidrata.

### **1.5. El papel de las membranas poliméricas electrolíticas.**

Las membranas de separación se han convertido en partes esenciales de la vida moderna debido a su aplicación en áreas de alta tecnología como la biotecnología, la nanotecnología y celdas de producción de energía, así como diferentes procesos de separación y purificación. Estos procesos son viables debido a los bajos requerimientos energéticos, así como la fácil adaptación de escala del diseño de las membranas. Avances logrados en la tecnología de membranas, especialmente en el diseño de nuevos materiales, hacen de esta tecnología un recurso competitivo frente a tecnologías más tradicionales, que son costosas energética, económica y ambientalmente.

Multitud de tipos de membranas han sido desarrolladas para procesos tales como ósmosis reversa, nano filtración, ultrafiltración, micro filtración, per vaporación, electrodiálisis, electrolitos sólidos poliméricos, aplicaciones en celdas de combustible, sensores basados en membranas, usos médicos como órganos artificiales y dosificación controlada, procesos de electro-membranas basados en diferentes membranas de intercambio iónico[23].

En la celda de combustible, la membrana junto con los electrodos, forman la unidad electroquímica básica, el ensamblaje membrana electrodo. La primera y más importante función de este ensamblaje es el transporte de protones del ánodo al cátodo. De un lado, los electrodos realizan las reacciones electroquímicas en la capa de catálisis y proveen de la conductividad eléctrica mientras que por el otro lado proveen caminos para llevar los reactantes al catalizador y remover los productos de dicha catálisis. Los componentes del ensamble membrana electrodo deben ser químicamente estables por muchas horas dentro de la celda de combustible bajo las condiciones de operación prevalentes así como durante las transiciones.

En la celda de combustible es la membrana polimérica electrolítica la que define las propiedades necesarias de los otros componentes para la celda de combustible. Históricamente, el progreso en el rendimiento de las celdas de combustible en términos de eficiencia y tiempo de vida ha estado relacionado al desarrollo de las membranas conductoras de protones. Actualmente, los esfuerzos se concentran en el desarrollo de nuevas membranas poliméricas conductoras de protones, aunque un gran número de contribuciones científicas aún se centran en las membranas de Nafion®.

### **1.5.1. Membranas a base de ácidos perfluorosulfónicos**

Los ionómeros de ácidos perfluorosulfónicos son derivados de la copolimerización de tetrafluoroetileno y monómeros vinilo perfluorinados, a las que se les insertan grupos funcionales sulfónicos. El más conocido de estos ionómeros perfluorinados es el Nafion® de DuPont.

Aunque los primeros esfuerzos en el desarrollo e investigación de los ionómeros de Nafion® fue dirigida a su uso en la producción electroquímica de NaOH y Cl<sub>2</sub>, en la actualidad el mayor interés está enfocado a su utilización como conductor protónico en las celdas de combustible. Para ello se ha procurado mejorar las propiedades de conducción protónica, manejo de agua, transporte de agua y de metanol, así como su hidratación a altas temperaturas y su estabilidad mecánica y térmica. Sus estructuras que consisten en esqueletos hidrofóbicos con cadenas terminadas en grupos hidrofílicos les dan características superiores debido a la separación de los cúmulos de agua unidos por nanocanales de agua contenidos en las fases esponjosas de fluorocarbono[24–26].

El Nafion® de DuPont no es enteramente único, muchos polímeros perfluorinados similares han sido desarrollados por otras compañías como Asahi Chemical (Aciplex) y Asahi Glass (Flemion). Amplios estudios se han realizado sobre la relación entre su microestructura y sus propiedades fisicoquímicas[27], con el propósito de optimizar la conductividad protónica y estabilidad de estos materiales. Sin embargo esto ha resultado un reto debido a que la variación química que puede ocurrir en estas membranas es muy limitada. Aunque se ha desarrollado un gran número de membranas poliméricas fluorinadas, el Nafion® se sigue considerando el material de referencia ante el cual se comparan la mayoría de los nuevos materiales.

A pesar de que las membranas de Nafion® muestran buenas condiciones de operación a condiciones normales, tienen múltiples limitantes: Su temperatura de operación está limitada a valores menores de 80 °C debido a factores de deshidratación. Su proceso de síntesis es complicado comercialmente lo que incrementa su costo. Su alto coeficiente de arrastre osmótico produce una deshidratación en el ánodo y una inundación en el cátodo a menos que se tomen precauciones

físicas para prevenirlo. Su proceso de reciclaje es complejo y difícil, ya que no es fácilmente soluble, licuable o extruible en su forma iónica, lo que evita que pueda ser reutilizado.

Por estas razones, materiales alternativos para la conducción protónica se están buscando continuamente. Las membranas alternativas[28] incluyen membranas perfluorosulfónicas basadas en sistemas de poliestireno, polianilinas o poliimidias. Los retos para estos materiales incluyen su estabilidad a 120 °C y conductividad a valores de 50% de humedad relativa, además de que los enlaces CH-S son más susceptibles a la oxidación que los enlaces CF-S. También se han realizado investigaciones de compuestos con grupos funcionales iónicos alternos, pero se sigue prefiriendo el grupo sulfónico debido a su mayor estabilidad y fuerza ácida.

En el estado actual de la tecnología, los compuestos perfluorosulfónicos son utilizables para aplicaciones con ciclos ligeros de trabajo[29]. Para tecnologías más demandantes como la automotriz, existen importantes problemas con las membranas: mantener la conductividad iónica, prevenir el paso de los combustibles y preservar la estabilidad de la membrana. Nuevos materiales que operen a altas temperaturas con una buena estabilidad son difíciles de diseñar pero serían útiles para celdas de combustible de ciclos de trabajo pesados dados los actuales catalizadores y diseños de celdas en serie.

**Tabla 1.3. Características de algunas membranas comerciales a base de ácidos perfluorosulfónicos.**

Membrana	IEC (meq / g)	Espesor (mm)
<b>Nafion® 117 (DuPont)</b>	0.90	175
<b>Aciplex® S (Asahi Chem)</b>	1 – 0.83	25 - 100
<b>Flemion® T (Asahi Glass)</b>	1.10	120
<b>Dow® (Dow Chemical)</b>	1.25	125

### 1.5.2. Membranas de hidrocarburos sulfonados

Entre los numerosos candidatos desarrollados como alternativa para la celda de combustible existen dos tipos principales de membranas poliméricas sobre los que se han relacionado las investigaciones: los polímeros perfluorosulfónicos como el Nafion® y los polímeros aromáticos sulfonados (poliestireno, polivinilánilina, polieteretercetona, etc)[30].

Entre los polímeros no fluorinados, los hidrocarburos aromáticos son preferidos debido a que el enlace C<sub>Aromático</sub>-H es más fuerte que el enlace alifático. Los polímeros con anillos de benceno son más resistentes a la oxidación.

Las membranas de hidrocarburos sulfonados presentan ventajas distintivas sobre las membranas de ácidos perfluorosulfónicos. La producción de estos materiales es más económica y comercialmente disponible, además su estructura permite la introducción de sitios polares que incrementa su conductividad.

Estas membranas exhiben una separación de dominios consistente en un esqueleto hidrofóbico el que le da estabilidad morfológica y grupos funcionales hidrofílicos. Estos grupos funcionales se agregan para formar nanodominios hidrofílicos que forman cúmulos de agua dentro del material. Sin embargo, las propiedades fisicoquímicas de estos polímeros aromáticos es consecuencia del grado de sulfonación. Incrementar el número de sitios polares en el polímero mejora la conductividad, pero se incrementa la cantidad de agua que puede sorber lo que tiene como consecuencia un deterioro de sus propiedades mecánicas.

Se han intentado varias aproximaciones en la introducción de los grupos iónicos para preparar membranas homogéneas. Se puede partir de la polimerización de un monómero el cual ya contiene el grupo funcional[31], modificar el filme polimérico por medio de reacciones de sustitución o por injertos de monómeros funcionalizados[32,33] o bien introducir una mezcla de polímeros con regiones aniónicas, seguidas de la formación de la película.

### **1.5.3. El uso de poliestireno como material de PEM**

Una alternativa a los esqueletos basados en tetrafluoroetileno es el uso de estireno y sus derivados sulfonados. Como se ha reportado extensivamente en la literatura[33–36], los monómeros de estireno son fáciles de obtener y modificar, además, sus polímeros son fácilmente sintetizados por métodos de radicales libres y otras técnicas de polimerización.

Comercialmente el uso del poliestireno para la síntesis de membranas de intercambio protónico se ha realizado con copolímeros en bloque sulfonados, como el estireno – etileno o el estireno – divinil benceno[37]. El resultado son membranas donde las regiones de estireno sulfonado se encuentran aisladas dentro del polímero las cuales forman canales de agua cuando se encuentran totalmente hidratadas además de que exhiben una mayor separación de sus microfases hidrofílicas. La principal desventaja en el empleo de materiales basados en hidrocarburos es su baja estabilidad oxidativa en comparación de las membranas perfluorinadas, debido a su carácter parcialmente alifático[8].

En el momento existen dos PEMs comerciales basadas en monómeros de estireno o sus derivados. BAM de Ballard Advanced Materials Corporation y SEBS (estireno sulfonado- etileno – butileno – estireno) de Dais Analytic.

**Tabla 1.4. Características de las diversas membranas de intercambio protónico.**

<b>Categoría</b>	<b>Estructura</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
------------------	-------------------	-----------------	--------------------

<b>Perfluoradas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Esqueleto fluorado de fluorocarbonos</li> <li>• Cadenas de fluorocarbonos</li> <li>• Cúmulos iónicos distinguibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durables hasta por 60 000 h</li> <li>• Buena conducción en alta humedad.</li> <li>• Estabilidad óxido-reductiva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pierden rápidamente su conducción al deshidratarse</li> <li>• Alta permeabilidad a líquidos</li> <li>• Costos elevados y ambientalmente dañinas</li> </ul>
<b>Parcialmente Fluoradas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Base de fluorocarbonos</li> <li>• Cadenas de hidrocarburo o aromáticos sustituibles.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mayor conducción en estados deshidratados</li> <li>• Menor permeabilidad a líquidos y gases</li> <li>• Fácilmente modificable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja resistencia óxido-reductiva</li> <li>• Dificultades en la manufactura.</li> </ul>
<b>Hidrocarburos lineales</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrocarburos modificados con grupos polares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena fuerza mecánica</li> <li>• Costos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pobre conducción protónica</li> <li>• Alto hinchamiento y alta porosidad</li> </ul>
<b>Hidrocarburos aromáticos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Base aromática sustituible con grupos polares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena retención de las propiedades al deshidratarse</li> <li>• Alta conductividad protónica</li> <li>• Relación Costo / Durabilidad aceptable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Buena estabilidad óxido-reductora.</li> <li>• Alta conducción electrónica en esqueletos aromáticos.</li> <li>• Conducción protónica dependiente de la estructura.</li> </ul>

La membrana BAM está basada en una familia de copolímeros sulfonados incorporando un  $\alpha,\beta,\beta$ -trifluoroestireno y comonómeros sustituidos  $\alpha,\beta,\beta$ -trifluoroestireno. Se ha reportado que estas membranas han tenido mejores rendimientos que las membranas prefluorinadas (Nafion® 117). El esqueleto fluorinado tiene como objetivo mitigar la formación de hidroperóxidos, los cuales causan tiempos de vida cortos en los análogos alifáticos.

Existen pocos análisis sobre este tipo de materiales, debido principalmente a los altos costos y a la dificultad de preparación de los precursores. Sin embargo, las propiedades que han presentado permiten creer que un desarrollo de este tipo de copolímeros en bloque podría demostrar nuevas morfologías y propiedades adecuadas para el uso en celdas de combustible, aunque el comportamiento mecánico aun debe de ser demostrado.

Los copolímeros de estireno – etileno / butileno – estireno son copolímeros en bloque bien conocidos. Estas PEMs pueden formar un hidrogel elastomérico con conductividades de 0.07 – 0.1

S/cm cuando se encuentran totalmente hidratadas, la película se hincha en agua dependiendo del grado de sulfonación.

Estas membranas son mucho menos caras de producir que las de Nafion® y exhiben una serie de micromorfologías mucho más reproducibles debido a que es sencillo controlar el largo de los bloques y la composición del copolímero base.

Adicionalmente a esto, se han desarrollado polímeros injertando cadenas de estireno sulfonado a esqueletos poliméricos. En un principio, la longitud de los injertos puede determinar la longitud de los dominios iónicos, así como la capacidad intercambiadora iónica de la PEM. En estos materiales, el largo de las cadenas hidrofílicas de poliestireno sulfonado determina el tamaño de los dominios iónicos, mientras que la densidad de las cadenas determina la cantidad de estos dominios por unidad de volumen. Esta técnica se ha estudiado utilizando desde esqueletos hidrocarbonados (poli(estireno-divinilbenceno), poliacrilato) hasta esqueletos de hidrocarburos fluorados o parcialmente fluorados (poli(etileno-tetrafluoretileno), poli(flúoruro de vinilidieno), poli(tetrafluoretileno-hexafluorpropileno)), con resultados favorables en el control del hinchamiento del polímero, la toma de agua y características electroquímicas comparables o mejores que el Nafion®, pero un menor desempeño en las celdas de combustible, posiblemente debido al ataque de radicales libres[34,38].

#### **1.6. Materiales híbridos para conducción protónica.**

Desde hace varios años se ha retomado el estudio de polímeros orgánicos sulfonados como materiales para sintetizar PEMs debido a su bajo costo de producción y excelentes propiedades térmicas y químicas. Membranas de poliestireno sulfonado y sus copolímeros fueron utilizadas durante los años 60s en las celdas de combustible de electrolitos poliméricos sólidos (SPEFC)[9], pero su uso fue discontinuado debido a que las conductividades protónicas no eran lo suficientemente altas como para competir con los materiales PFSA y que su tiempo de vida en la celda era limitado por la oxidación de los enlaces C-H debida a los altos potenciales que ocurrían en el cátodo. En consecuencia, el enfoque de los estudios sobre polímeros orgánicos se ha centrado en la modificación de la estructura para mejorar sus propiedades en la celda de combustible. Una alternativa presentada ha sido el formar materiales híbridos orgánico-inorgánicos[39,40].

Los materiales híbridos compuestos, formados por la combinación a nano escala de los dominios orgánicos e inorgánicos, han demostrado crear materiales nuevos con propiedades mejoradas o algunas completamente distintas en comparación con los materiales precursores. De los muchos tipos de materiales híbridos sobresalen los realizados por la incorporación de enlaces siloxano (Si-O-Si), desde la introducción de silicatos inorgánicos hasta los polisiloxanos modificados con sustituyentes orgánicos[41], los cuales han demostrado su potencial aplicación como materiales alternativos de membrana para obtener mayores temperaturas de operación en las PEMFC. Los componentes inorgánicos permiten incrementar la estabilidad térmica y estructural de la membrana, mientras que los componentes orgánicos imparten las propiedades de conducción protónica al material.

En las membranas de conducción protónica a base de polímeros sulfonados donde el agua juega un papel fundamental en los mecanismos de conducción protónica, tanto vehicular como en el

mecanismo de Grotthuss[42], los grupos sulfónicos de los cuales depende la conductividad, incrementan la toma de agua directamente, por lo que existen problemas de un sobre hinchamiento de la membrana. Las partículas de SiO<sub>2</sub> o las redes de polisiloxanos tienen el potencial de limitar la cantidad de agua que toman las membranas y mejorar la estabilidad mecánica del polímero orgánico debido a la estructura de red que proveen.

La inclusión de estos materiales basados en siloxanos puede realizarse *in situ* por medio de la hidrólisis y condensación de precursores sol-gel. La homogeneidad del material resultante dependerá de la miscibilidad de las fases orgánicas e inorgánicas a nivel molecular.

A pesar de que los esfuerzos realizados hasta el momento han resuelto muchas incógnitas científicas y tecnológicas aun existen dos retos científicos principales en el desarrollo de las PEM[18]: 1) encontrar membranas de conducción protónica con costos moderados pero que tengan la misma conductividad protónica que las membranas optimizadas de ácido perfluorosulfónico y 2) desarrollar nuevas membranas conductoras que no requieran una alta hidratación a temperaturas de operación entre 150 – 200 °C. El cumplimiento de estas dos metas es importante para acelerar la comercialización de las PEMFCs y es posible que la respuesta se encuentre en el uso de materiales híbridos diseñados específicamente para esta aplicación. Sin embargo, es necesario ampliar el conocimiento de cómo afectan la integración de las fases orgánica e inorgánica a las propiedades resultantes de las membranas para poder diseñar dichos materiales adecuadamente.

### **1.6.1. Materiales híbridos[43,44]**

Para mejorar la conductividad protónica de las membranas uno de los procedimientos ha sido la creación de materiales composites orgánicos-inorgánicos. Estos materiales han sido ampliamente investigados debido a sus excelentes propiedades térmicas y de estabilidad química.

Uno de los materiales no poliméricos que han sido analizados como una alternativa para su aplicación en celdas de combustible, debido a su alta constante dieléctrica, la baja toma de agua, su alta estabilidad térmica y su facilidad de procesamiento son las siliconas. Sin embargo, a pesar de sus ventajas, han demostrado tener muchos problemas en cuanto a la formación de membranas, así como en su estabilidad mecánica y en la conducción de protones (debido a su incapacidad de formar canales de agua).

Una forma de solucionar estos problemas es combinar las propiedades de diferentes materiales por medio de la formación de materiales mixtos, donde se mezclan dos diferentes fases con propiedades complementarias. Aunque macroscópicamente estos materiales parecen homogéneos, sus propiedades reflejan los bloques químicos de los que están compuestos. La mezcla y sinergia de los componentes orgánicos e inorgánicos permiten el desarrollo de materiales con propiedades completamente diferentes.[43,45]

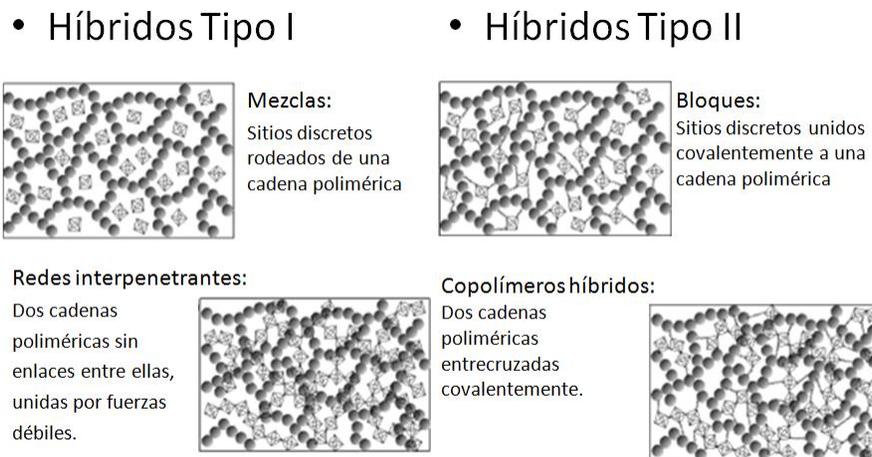
Estos materiales, llamados materiales híbridos, han sido utilizados en muchos sistemas diferentes, desde polímeros de coordinación con estructuras cristalinas altamente ordenadas[46], compuestos sol-gel amorfos[47] y materiales con unidades inorgánicas y orgánicas con o sin interacción entre sí[48]. La definición más envolvente los identifica como un material compuesto de dos regiones

unidas o mezcladas a una escala molecular. Comúnmente una de estas es de naturaleza inorgánica y la otra es de naturaleza orgánica.

Una clasificación más profunda distingue una diferencia entre las interacciones que mantienen unidas a la entidad orgánica con la inorgánica. Los materiales híbridos de clase I son aquellos que muestran interacciones débiles entre las dos fases, tales como fuerzas de Van der Waals, enlaces de puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas débiles. Los materiales híbridos de clase II son aquellos que presentan enlaces químicos entre sus componentes. Entre las ventajas de incorporar compuestos inorgánicos a los materiales poliméricos está la mejora en la conductividad, absorción de agua y propiedades mecánicas, así como la reducción en la permeación de los combustibles.

Adicionalmente a sus enlaces, el arreglo estructural también puede ser utilizado para distinguir entre varios tipos de materiales híbridos. En los materiales híbridos de la clase I, se pueden distinguir dos tipos. Las mezclas, las cuales se forman si no existen interacciones químicas fuertes entre los bloques orgánicos e inorgánicos. En este caso el material consiste en un polímero orgánico con regiones inorgánicas discretas atrapadas dentro de él. Cuando existen redes orgánicas e inorgánicas sin una interacción química fuerte se puede llevar a cabo un entrecruzamiento entre las cadenas dando una estructura conocida como redes interpenetrantes.

Los híbridos de clase II pueden distinguirse estructuralmente cuando bloques discretos inorgánicos se enlazan covalentemente a los polímeros orgánicos o viceversa y cuando los polímeros orgánicos e inorgánicos están covalentemente unidos unos a otros.



**Figura 1.2 Clasificación de los materiales híbridos de clase I y clase II.**

### 1.6.2. Composición química de los materiales híbridos[49].

Los materiales híbridos están constituidos por moléculas o redes orgánicas mezcladas a nivel molecular o nanoscópico con componentes inorgánicos, ya sean óxidos o polímeros oxo-metálicos o derivados de fosfatos, carbonatos y calcogenuros. A continuación se da una descripción química de la formación de los componentes orgánicos e inorgánicos, así como la formación de la interacción entre ellos.

- Componente inorgánico. Los óxidos metálicos y los polímeros oxo-metálicos son usualmente producidos como redes amorfas, redes nanocristalinas o cúmulos de oxo-metales via condensación de precursores orgánicos metálicos (alcóxidos metálicos y alcóxidos modificados). Estas reacciones de polimerización generalmente ocurren por reacciones hidrolíticas sol-gel. La polimerización sol-gel puede ser dirigida por reacciones de hidrólisis para formar especies reactivas M-OH que condensan a través de reacciones de condensación para formar oligómeros y polímeros oxo-metálicos por medio de puentes M-O-M. Las especies oxo metálicas también pueden ser generadas por eliminación térmica de grupos orgánicos donde su salida respectiva crea puentes M-O-M. Eliminación de grupos ester, éter o alquilhalogenuros son ejemplos conocidos de moléculas que se pueden eliminar para formar óxidos metálicos a través de una reacción sol-gel no hidrolítica inducida térmicamente.

- Componente orgánico. Los componentes orgánicos pueden ser introducidos en una red inorgánica de dos maneras diferentes, como moléculas sustituyentes o redes macromoleculares.

Los sustituyentes orgánicos se integran generalmente a las redes inorgánicas a través de alcóxidos o halogenuros organosilanos. La introducción de la red orgánica dentro de una red inorgánica se puede producir por dos estrategias principales: por el crecimiento de una red inorgánica a partir de monómeros dispersados en el polímero orgánico (clase I) o utilizando una red preformada la cual se compatibiliza con los componentes inorgánicos vía un injerto (clase II).

- Interface híbrida. La naturaleza química de los materiales híbridos depende de la interacción entre las especies orgánicas e inorgánicas que se produce al realizarse la reacción sol-gel. La separación de fases en los materiales híbridos puede mejorarse dependiendo del tipo de híbrido formado.

Para los materiales híbridos de clase I, la homogeneidad se incrementa al incrementar la cantidad de interacciones en la interface entre el componente orgánico e inorgánico ya sea por el aumento de puentes de hidrógeno o añadiendo grupos orgánicos a la fase inorgánica para aumentar su miscibilidad.

Para los híbridos de clase II, la interface se encuentra reforzada por la introducción de enlaces químicos. La estabilidad de estos enlaces depende de la capacidad de hidrolización de los centros metálicos, lo que en consecuencia dicta la durabilidad de estos materiales híbridos.

### **1.6.3. Procedimientos de síntesis de materiales híbridos.**

Las metodologías para formar un material híbrido dependen del tipo de precursores utilizados para cada una de las fases, así como la naturaleza de la interacción entre ellas. Dependiendo de la aproximación que se busque se pueden reconocer dos metodologías de síntesis por medio de su estructura o tres rutas de síntesis de acuerdo a las reacciones químicas para formarlas.

#### **1.6.3.1 Rutas de síntesis de acuerdo a su estructura.**

Dos diferentes aproximaciones pueden utilizarse para la formación de materiales híbridos: bloques pre-formados definidos que se integran en una fase homogéneamente o unidades estructurales que se unen para formar una red polimérica.

A) Construcción por bloques: Involucra bloques estructurales que mantienen al menos parcialmente su integridad molecular y se encuentran presentes en los materiales híbridos finales. La mayor parte de las veces las propiedades de los bloques sobreviven la formación de la matriz. Ejemplos clásicos de este tipo de materiales son materiales formados con nanopartículas metálicas enlazadas con grupos orgánicos reactivos[50] o zeolitas dispersas en polímeros hidrofílicos[51]. Los cúmulos inorgánicos que componen estos compuestos generalmente tienen grupos funcionales, los cuales le pueden ayudar a mezclarse con una matriz orgánica, o formar un material parcialmente o totalmente entrecruzado. Si uno de los bloques tiene más de un grupo reactivo, puede ser utilizado sin la necesidad de moléculas adicionales para formar materiales entrecruzados.

Esta forma de síntesis tiene una ventaja distintiva; como una de las unidades estructurales se encuentra definida y no sufre una modificación significativa es posible hacer mejores predicciones de las propiedades que el material híbrido va a tener y controlarlas por medio de la modificación de los grupos reactivos en la superficie de los bloques.

B) Formación in situ de los componentes. Se basa en la transformación química de los precursores utilizados para la preparación de los materiales híbridos. El caso típico es cuando se forman polímeros orgánicos pero también ocurre al formar componentes inorgánicos a partir de la reacción sol-gel. En este caso, moléculas discretas reaccionan para formar estructuras tridimensionales con propiedades muy distintas a las de los precursores originales.

Ya que las propiedades del híbrido se basan en la composición de los precursores pero también en las condiciones de reacción, cambiar uno de estos parámetros puede llevar a materiales con propiedades completamente distintas. Por ejemplo, la reacción de siloxanos en medio ácido da pie a la formación a microestructuras poliméricas, mientras que la reacción en medio básico generalmente forma microestructuras de partículas discretas[52,53].

### **1.6.3.2 Rutas de síntesis químicas.**

Los materiales híbridos son preparados a partir de precursores utilizando diferentes rutas sintéticas que incorporan a los precursores inorgánicos y orgánicos en distintas estructuras moleculares. Dependiendo de características de los precursores y las reacciones químicas que ocurren al formarlo se pueden clasificar varias rutas alternativas.

A) Una ruta conocida como química suave, la cual incluye la química sol-gel convencional, suele utilizar precursores multifuncionales y síntesis hidrotérmica. Las redes híbridas son obtenidas por hidrólisis de alcóxidos o haluros organometálicos condensados con o sin alcóxidos metálicos sencillos. Estas estrategias son simples, de bajo costo y producen materiales nanocompuestos amorfo- Estos materiales son generalmente polidispersos en tamaño y localmente heterogéneos en composición química.

B) La hibridación por medio de nanobloques definidos proviene de especies precondensadas que tienen grupos reactivos y presentan estructuras nanométricas y monodispersas en el material formado. Los nanobloques generalmente son prediseñados para mantener su integridad en el material final. Pueden ser recubiertos con polímeros o conectados a través de moléculas enlazantes. Un ejemplo importante son los híbridos basados en la intercalación de nanoarcillas dentro de polímeros orgánicos[54,55].

C) Recientemente se ha explorado una nueva síntesis basada en el autoensamble de moléculas anfífilas o polímeros conjuntamente con una polimerización sol-gel. El uso de surfactantes permite un crecimiento del polímero en una dispersión ordenada que enlaza grupos inorgánicos en una matriz orgánica lo que permite tener una nanosegregación dentro del polímero orgánico. Uno de los principales ejemplos es la síntesis de redes híbridas mesoestructuradas[46].

#### **1.6.4 Ejemplos de materiales híbridos**

##### **1.6.4.1 Mezclas bicomponentes silicón/polímero[56]**

Los polisiloxanos son conocidos por ser inmiscibles con la mayoría de los polímeros y requieren de procedimientos especiales de mezclado si se desean materiales homogéneos. Así, la utilización de mezclas simples de silicón con otro polímero presenta importantes desventajas, principalmente la pérdida de las propiedades mecánicas, lo que impide sobrepasar un bajo límite de silicón incorporada a los materiales.

Una forma de compensar este fenómeno es por la modificación de la cadena de polisiloxanos por medio de radicales orgánicos, los cuales mejoran considerablemente la interacción con otros polímeros. La adición de grupos metilo, fenilo o radicales funcionales permite la formación de materiales más homogéneos sin modificar las propiedades de la cadena principal de polisiloxanos.

##### **1.6.4.2 Membranas híbridas de redes interpenetrantes.**

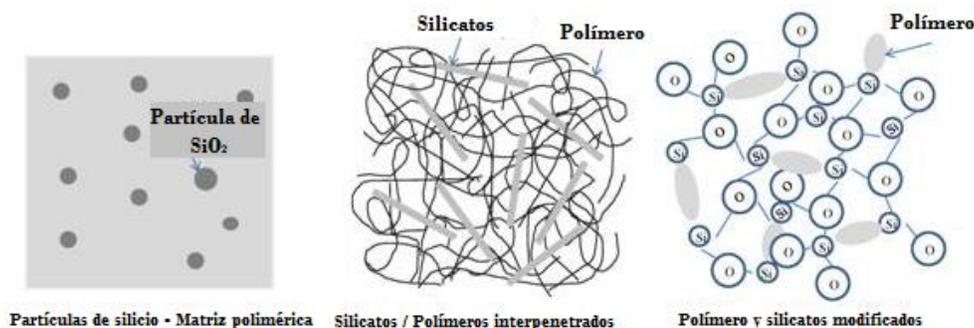
Una primera aproximación para formar materiales híbridos homogéneamente dispersos son las redes interpenetrantes (IPNs) dentro de las cuales dos o más polímeros que se enredan uno en el otro de forma permanente. La consecuencia es una estructura que fuerza la compatibilidad entre los polímeros, limitando la separación de fases que normalmente ocurriría. Las membranas mejoran en sus propiedades mecánicas, ópticas o electroquímicas. La calidad de la interpenetración se puede observar por medidas de Tg (DMA, DSC, etc) y RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ .

Las redes interpenetradas se pueden producir por procesos tales como interpenetración simultánea o entrecruzamientos secuenciales. Cuando el resultado es una red entrecruzada dentro de la cual existe un polímero lineal se le conoce a estas como redes pseudo o semi interpenetradas.[57]

##### **1.6.4.3 Compatibilidad de materiales híbridos utilizando copolímeros.**

La formación de copolímeros es ampliamente utilizada en química macromolecular para forzar la compatibilidad de polímeros inmiscibles, disminuir la tensión interfacial y limitar el crecimiento de los dominios. La formación de un copolímero puede lograrse por la adición de un polímero pre-sintetizado o por la reacción in-situ de un monómero en una reacción controlada. Esta técnica ha

cochado interés por la capacidad de formar microfases dentro de la membrana por medio de copolímeros en bloque o ramificados, donde el polímero sulfonado forma una fase hidrofílica y la cadena de polisiloxanos forma una fase hidrofóbica. Dependiendo de la longitud relativa de cada bloque se pueden modificar las propiedades macroscópicas del material, incluyendo su capacidad de toma de agua y su conductividad protónica.



**Figura 1.3 Ejemplos de materiales híbridos**

### 1.6.5 Materiales híbridos de segunda generación

La idea de combinar las propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material ha evolucionado desde el reforzamiento de materiales para construcción, hasta los materiales nano-diseñados que se investigan en la actualidad. Recientemente la investigación ha tomado un giro hacia la búsqueda de nanocompuestos y estructuras originales que presenten propiedades más sofisticadas. Muchos materiales nuevos han sido preparados con propiedades mecánicas, ópticas, catalíticas o de barrera configurables debido a la proporción y naturaleza de los componentes orgánicos e inorgánicos que contienen. El desarrollo de materiales multifuncionales avanzados ha tenido un impacto profundo en muchos de los campos tecnológicos actuales y es de esperarse que se continúen desarrollando aplicaciones en un futuro cercano.

Los materiales híbridos pueden definirse, por tanto, como nanocompositos debido a que la dispersión entre sus fases ocurre a escalas desde unos cuantos  $\text{\AA}$  hasta algunas decenas de nanómetros. Dependiendo de la manera en que estas fases interactúan se pueden distinguir dos clases de materiales híbridos. La clase I corresponde a sistemas donde la matriz inorgánica está insertada dentro de la matriz orgánica y los materiales de clase II donde la red inorgánica está unida covalentemente al esqueleto polimérico.

La nanoestructura, el grado de organización y las propiedades que se puedan obtener de estos materiales, dependen ciertamente de la naturaleza química de sus componentes pero también dependen en gran medida de la sinergia que se tenga entre ellos. Como consecuencia, la naturaleza de las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos se ha transformado en un punto clave de su diseño. El ajuste de la naturaleza, la extensión y la accesibilidad de las interacciones en las interfaces internas entre los componentes pueden permitir moldear las propiedades de los materiales híbridos resultantes.

### **1.6.5.1 Formación de un copolímero híbrido orgánico-inorgánico**

Para la formación de un material híbrido de clase II el procedimiento depende de la estabilidad relativa de las uniones químicas que asocian a los diferentes constituyentes. Así, los enlaces Si-C<sub>sp3</sub> son suficientemente estables para ser utilizados en funcionalización orgánica, mientras que los ligantes complejantes de cationes metálicos de transición pueden ser utilizados para anclar componentes orgánicos.

Dos rutas alternativas se utilizan principalmente para formar materiales híbridos de clase II[58]:

- Aproximación por construcción en bloques: La construcción de un material híbrido a partir de bloques de construcción ocurre cuando las unidades estructurales presentes contienen grupos funcionales que les permiten la interacción entre ellas. En este caso, los bloques mantienen su integridad molecular, lo que significa que las mismas estructuras presentes en los precursores sobreviven la formación de la matriz y se encuentran en el material final.

Los precursores generalmente consisten en estructuras modificadas de cúmulos inorgánicos modificados o de nanopartículas unidas a grupos orgánicos reactivos. Dependiendo del número de grupos que pueden interactuar, estos bloques de construcción pueden modificar una matriz orgánica o formar un material completamente entrecruzado.

Una de las principales ventajas de este método es que, debido a que al menos una unidad estructural no es modificada durante la formación de la matriz y no tiene cambios estructurales significativos, es posible hacer mejores predicciones sobre las propiedades del material resultante. Así mismo, los bloques de construcción pueden ser diseñados de manera tal que tengan el mejor comportamiento al formar el material debido a que se pueden modificar sus grupos superficiales para que tengan una polaridad similar a la de los monómeros orgánicos.

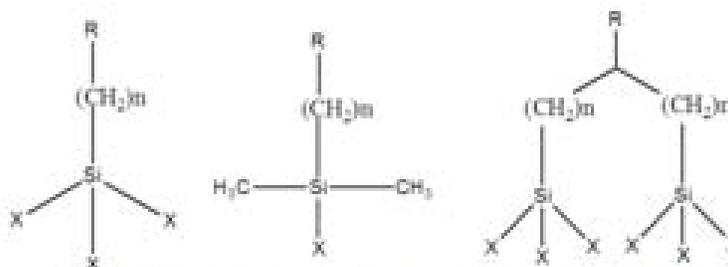
- Formación in situ de los materiales: En este caso se forma el material híbrido a través de la transformación química de los precursores que se utilizan para la preparación del material. Este es el caso cuando se polimerizan las cadenas orgánicas en presencia de la fase inorgánica pero también puede darse si el proceso sol-gel se aplica al producir el componente inorgánico. En este método, moléculas discretas son transformadas en redes multidimensionales, las cuales llegan a mostrar propiedades completamente diferentes a la de los precursores originales.

Esta síntesis se realiza con moléculas simples y, sin embargo, aunque las propiedades de los materiales se encuentran determinadas por la composición de estos precursores, también suelen estar determinadas por las condiciones de reacción. Así pues, el control de éstas suele ser un paso crucial para este proceso. Cambiar un parámetro puede producir dos materiales completamente diferentes, por ejemplo, una catálisis básica de un derivado órgano siloxano produce una microestructura de partículas y una catálisis ácida produce una microestructura polimérica.

### **1.6.5.2 El uso de agentes de acoplamiento silano en la síntesis de un material de clase II[59].**

Un agente de acoplamiento silano tiene la habilidad de formar un enlace durable entre un material orgánico y un material inorgánico. Debido a que la formación de compuestos híbridos de clase II

involucra la reacción entre materiales disimilares, el uso de agentes de acoplamiento permite generar los enlaces entre los componentes heterogéneos y la formación de una estructura compuesta uniforme.



### Trialkoxisilano Monoalcoxisilano Silano Bipodal

**Figura 1.4 Estructura general de algunos agentes de acoplamiento silano**

La fórmula general de los agentes de acoplamiento silano muestran dos clases de funcionalidad. X es un grupo hidrolizable, típicamente un alcoxi, aciloxi, halógeno o amino, el cual, después de una reacción de hidrólisis, puede condensar con otros grupos silanoles. Otros productos de condensación estables pueden formarse con especies de óxidos metálicos como aluminio, circonio y níquel. Otros enlaces más débiles pueden ser formados con óxidos de boro, hierro y carbón. El grupo R es un radical orgánico no hidrolizable que posee una funcionalidad que le imparte las características deseadas.

El resultado final de la reacción es la modificación de un sustrato para alterar las características de hidrofiliicidad o adhesión, utilizar el sustrato para catalizar transformaciones químicas en la interface heterogénea, ordenar la región interfacial, o modificar sus características de hidrofiliicidad. De manera significativa, incluyen la habilidad de crear enlaces covalentes entre materiales orgánicos e inorgánicos.

#### 1.6.5.3 La reactividad de un agente de acoplamiento silano

La mayoría de los organosilanos utilizados tienen un sustituyente orgánico, que puede ser polimerizable, y tres sustituyentes silanos hidrolizables. Al realizar las reacciones de acoplamiento entre las fases orgánicas o inorgánicas, los grupos alcoxi se hidrolizan para formar especies silanoles; mientras que los sustituyentes orgánicos pueden sufrir reacciones de polimerización o condensación por medio de catalizadores.

El orden en que se producen estas reacciones suele tener una influencia importante en las propiedades finales del polímero, por lo que la aplicación de la hibridación tiene que tenerse en mente desde el inicio de la síntesis del material híbrido.

##### 1.6.5.3.1 Hidrólisis de los grupos alcoxisilanos

La reactividad de los silanos involucra varios pasos hasta llegar a su condensación. Inicialmente ocurre una hidrólisis de los grupos alcoxi para formar silanoles, los cuales pueden condensar con otras moléculas cercanas. El proceso es similar al descrito en el caso de los materiales híbridos de primera generación, donde se forma un enlace puente de hidrógeno entre los grupos OH de los silanoles y posteriormente ocurre la formación del enlace covalente por la salida de agua. El agua

necesaria para la hidrólisis puede venir de varias fuentes, ya sea adicionada, como el medio de reacción o desde la atmósfera.

La cantidad de agua disponible durante la condensación y los sustituyentes orgánicos del agente de acoplamiento son determinantes para el grado de polimerización de los silanos. Si el silano es añadido directamente al agua se favorece un alto grado de polimerización; por otro lado, si la molécula contiene sustituyentes orgánicos, especialmente grupos fenilo o iso-butilo, se promueve la formación de silanoles monoméricos estables.

El proceso de condensación puede ocurrir de igual manera en condiciones anhidras, pero se requieren tiempos de reacción extensos y temperaturas elevadas (4 – 12 horas, 50° - 120° C). De los alcoxisilanos, solo los metoxisilanos pueden sufrir esta reacción sin la necesidad de catalizadores.

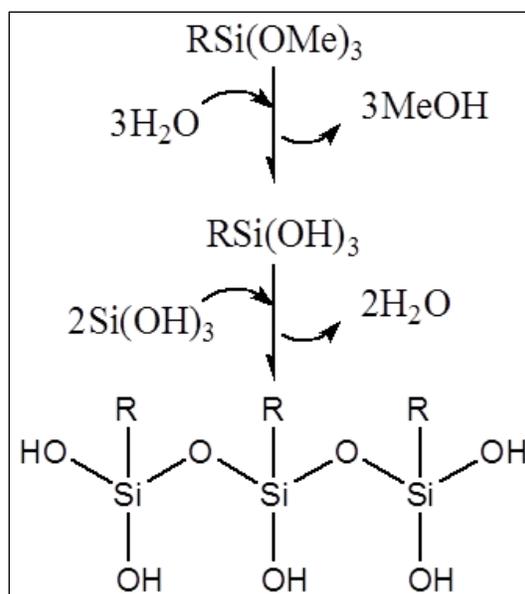
#### 1.6.5.4 Polimerización orgánica

Los agentes de acoplamiento tienen la mayor aplicación en el área de polímeros, existiendo varios procesos para la formación de la cadena orgánica del material. El enlace covalente puede ser formado por reacción con el polímero inorgánico o copolimerizado con el agente de acoplamiento; siendo el primero más utilizado en los termoplásticos y el último más común en los plásticos termoestables como el caucho, los poliésteres y los poliuretanos.

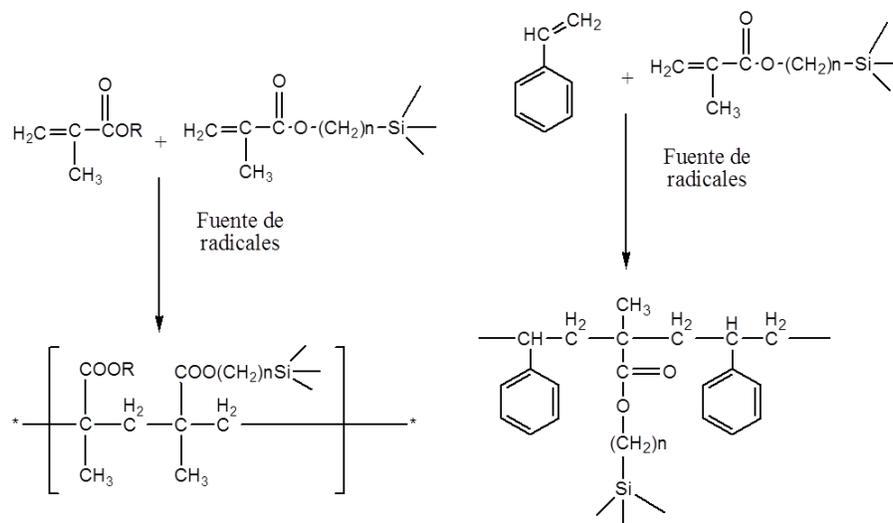
##### 1.6.5.4.1 Polimerización de acrilatos, metacrilatos y poliésteres insaturados.

Debido a la facilidad de estos polímeros de ser producidos por una polimerización por radicales libres, su modificación puede ser lograda fácilmente por medio de una sustitución con agentes de acoplamiento que contengan grupos orgánicos insaturados. Los acoplamientos usuales para los poliésteres ocurren entonces por una copolimerización por radicalización durante la polimerización de dichos sistemas. En general, es mejor el utilizar agentes de acoplamiento cuya reactividad sea similar a la de los monómeros utilizados.

Los silanos con sustituyentes metacrilil y estiril producen una adición mucho más efectiva que los vinilsilanos. Una aproximación razonable para elegir un agente de acoplamiento adecuado es el análisis de la polaridad del radical monomérico durante la polimerización y la estabilidad del radical debida a grupos adyacentes.



**Figura 1.5 Condensación hidrolítica de un agente de acoplamiento alcoxisilano.**



**Figura 1.6 Reacciones de acoplamiento para polímeros conteniendo grupos acrilato (izquierda) o grupos poliéster insaturado (derecha).**

#### 1.6.5.4.2 Polimerización de uretanos

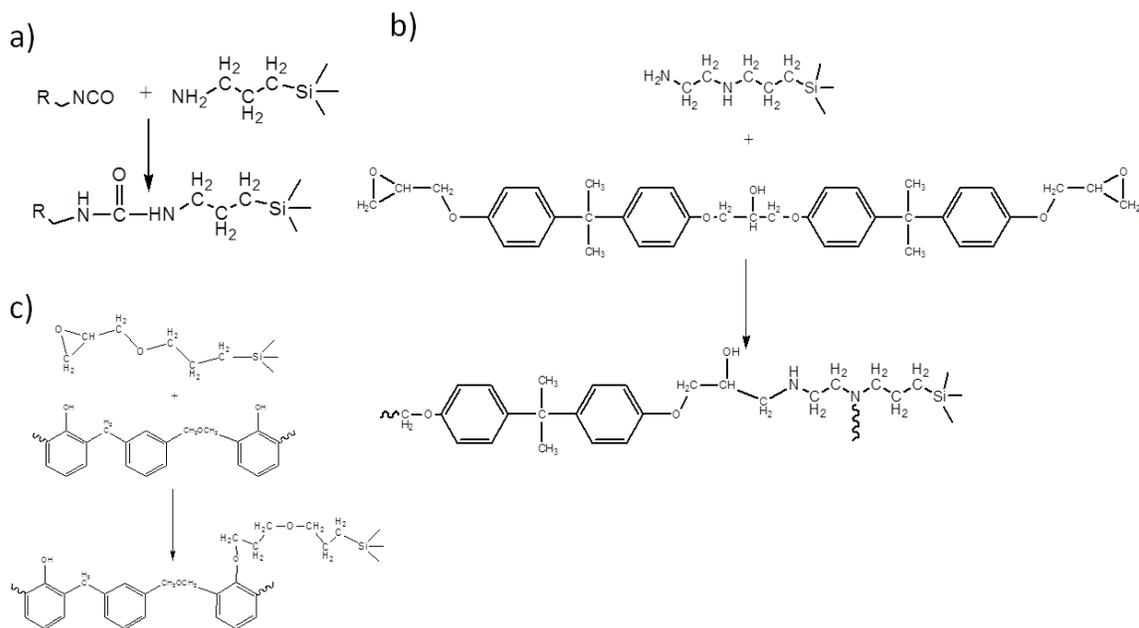
Los uretanos pueden ser acoplados con dos tipos de silanos. El primero incluye a los silanos con grupos isocianato y produce eslabones uretano. Los silanos con aminas y alcanolaminas funcionales pueden ser mezclados directamente con polioliol y generalmente forman eslabones urea. Una típica aplicación para los sistemas híbridos de uretano es el reforzar los enlaces en resinas conteniendo grava o arena

#### 1.6.5.4.3 Polimerización con epoxis

Silanos funcionalizados con grupos epoxiciclohexil y glicidoxi son utilizados como modificadores de superficie para adhesivos, ya que incrementan las propiedades de dispersibilidad y mejoran las propiedades mecánicas de las resinas secas. Una enorme aplicación se encuentra en laminados epoxi en industrias aeroespaciales y de circuitos electrónicos impresos.

#### 1.6.5.4.4 Polimerización con fenolatos

Las resinas fenólicas, conteniendo grupos fenol hidroxilos, se acoplan adecuadamente con silanos conteniendo grupos epoxi para formar anclajes fenil éter. Sin embargo, se ha observado que cuando las resinas fenólicas se encuentran copolimerizadas con caucho, la integración de silanos se mejora de manera significativa cuando se utilizan silanos con grupos mercapto que se integran mejor que aquéllos que se unen a la porción fenólica.



**Figura 1.7 Ejemplos de reacciones de acoplamiento de agentes silanos con (a) poliuretanos, (b) epoxis o (c) fenolatos**

### 1.6.6 Ventajas de los materiales híbridos

La ventaja más evidente de los híbridos orgánicos-inorgánicos es la capacidad de combinar favorablemente las propiedades disimilares de sus componentes individuales en un solo material. Esto permite un amplio espectro de combinaciones conocidas y aun por descubrir. Otra ventaja es la posibilidad de crear materiales multifuncionales como la incorporación de cúmulos inorgánicos con propiedades ópticas, electrónicas o magnéticas en las matrices orgánicas poliméricas.

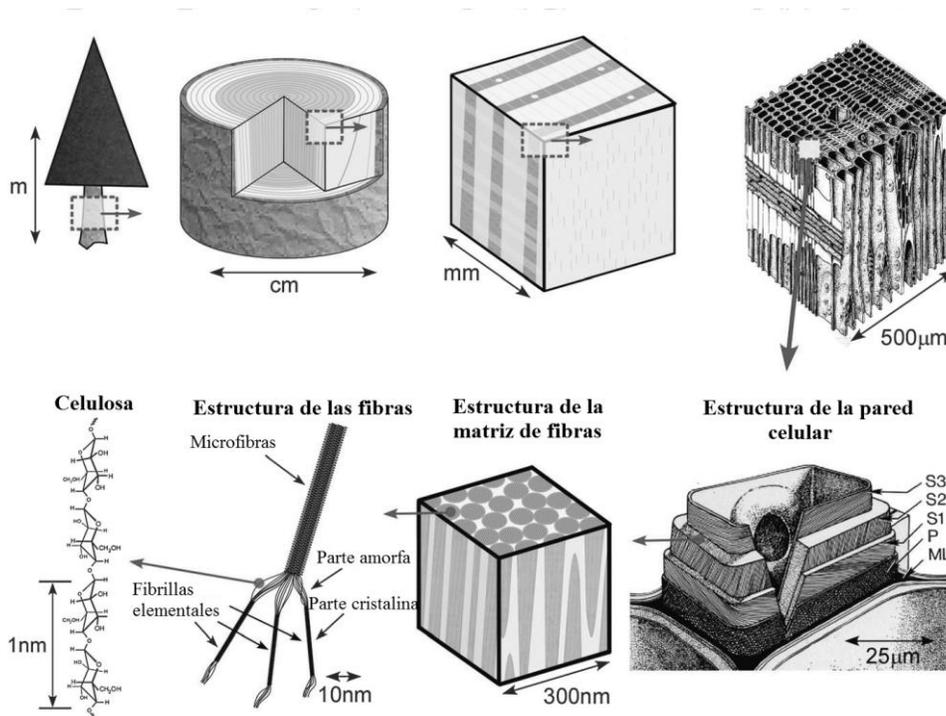
A diferencia de los materiales puros, las propiedades de estos materiales pueden ser modificadas si se varía la composición del material híbrido en la escala molecular. Por ejemplo, si se desea un material más hidrofóbico, la cantidad del componente hidrofóbico es incrementado. Así, las propiedades mecánicas pueden ser optimizadas incluyendo nanopartículas inorgánicas en la matriz polimérica, o bajo la misma mecánica, se pueden aprovechar las propiedades de los materiales inorgánicos en membranas o películas delgadas al incluirlos en un polímero orgánico maleable.

### 1.7 La nanocelulosa como un material alternativo

El deseo de usar materiales económicos y renovables ha resultado en un avance en la modificación de compuestos orgánicos de origen natural que puedan reemplazar a los compuestos de origen fósil y así promover su utilización en aplicaciones cotidianas[60]. Debido a esto ha surgido un renovado interés en varios tipos de componentes como monómeros, polímeros, y estructuras supramoleculares provenientes de plantas tales como nanocristales o nanofibras. En el caso de la madera, se puede observar que las fibras poseen una estructura jerárquica que está compuesta de unidades cada vez más pequeñas[61] (Figura 1.8). Las unidades supramoleculares más pequeñas se llaman nanofibras. Dependiendo del origen, las nanofibras tienen un diámetro de unos pocos

nanómetros y una longitud que va desde unos cientos de nanómetros a unas decenas de micrómetros.

Existen autores que señalan que la organización de la cadena de la celulosa contribuye a la insolubilidad en agua al conferirle una naturaleza anfifílica[62]. La estructura debida a los puentes de hidrógeno intramoleculares de la celulosa promueve que todos los grupos hidroxilo de la glucopiranososa se encuentren localizados en las posiciones ecuatoriales de la estructura molecular, confiriéndole un carácter hidrofílico, concurrentemente, la dirección axial de la cadena de celulosa es hidrofóbica puesto que los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H están localizados en esa posición[63,64]. Proponentes de esta teoría argumentan que los puentes de hidrógeno intermoleculares no son razón suficiente para mantener la cohesión de las fibras al estar hidratadas, y que la estabilidad es debida a un apareamiento de las regiones hidrofóbicas en los anillos piranosidos[64]. Estudios teóricos han demostrado que la contribución de este apareamiento hidrofóbico es mayor que el de los puentes de hidrógeno y que este fenómeno contribuye sustancialmente a la formación de las estructuras cristalinas de la celulosa[65]. Los experimentos que apoyan esta teoría generalmente involucran la disolución de celulosa con el uso de solventes anfifílicos como los líquidos iónicos[66–68] y con solutos que debilitan las interacciones hidrofóbicas[69].



**Figura 1.8 Estructura jerárquica de la constitución de un árbol. Las fibras individuales se pueden separar por medios mecánicos o químicos para obtener las fibrillas elementales o los dominios cristalinos individuales.[60]**

Romper la estructura de las fibras de la celulosa puede resultar en dos familias de nanopartículas de celulosa dependiendo de los pasos considerados en su preparación. La hidrólisis de los probables

dominios amorfos de la celulosa da como resultado la formación de nanocristales de celulosa (NCC), mientras que la separación de las fibras por medios mecánicos o químicos permite la formación de nanofibras de celulosa (NFC)[70]. Estos tipos de componentes supramoleculares con dimensiones nanométricas se denominan generalmente como nanocelulosa.

Fue en 1983 cuando Turbak et al introdujeron un nuevo proceso que producía una nueva clase de celulosa a la que llamaron celulosa microfibrilada.[71,72] El proceso involucraba someter una suspensión de fibras de madera a fuertes fuerzas de cizalla para separar las fibras en microfibras (de hecho nanofibras) al pasar la suspensión por una pequeña abertura a altas presiones, que resulta en una suspensión mas viscosa. Las propiedades mecánicas de estas nanofibras son mucho más altas que las de las fibras originales, sin embargo, debido al gran costo energético para producirlas y la fácil tendencia de las nanofibras a agregarse, su fabricación y uso se estancó por un par de décadas. A partir de la introducción de la oxidación regio selectiva del alcohol primario de la celulosa con yodatos/cloratos usando el radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-N-oxi (TEMPO) como catalizador, que resultó en una reducción dramática del consumo energético y la prevención de agregación de las nanofibras, se renovó el interés a nivel académico e industrial por mejorar el proceso mecánico y de encontrar nuevas propiedades y aplicaciones para el material resultante.

Aunque actualmente la madera[73] sigue siendo la principal fuente de materia para producir NFC, en la literatura se describen diversas investigaciones sobre fuentes alternas de pulpa[74,75] para la producción de NFC como el uso de residuos de vegetales[76], legumbres[77], bagazo[78] e incluso de fibras textiles como ramio y henequén[79].

Sin importar la fuente, para la producción de NFC se emplean varios métodos de tratamiento:

- Homogenización y micro fluidización: El tratamiento mecánico aplicado por Turbak en 1985[71], el cual consiste en bombear una suspensión de la pulpa a través de una válvula donde las fibras son sometidas a importantes fuerzas que promueven un alto grado de fibrilación[80].
- Molienda: En los procesos de molienda las fibras se rompen debido a la fuerza ejercida entre las piedras de molienda. A diferencia del proceso anterior, en este caso se puede llegar a degradar la pulpa y producir fibras de menor longitud, lo que puede afectar las propiedades físicas de la NFC[81]. Algunos investigadores[82] han intentado controlar este fenómeno por medio de dispositivos de molienda modificados para disminuir la violencia del proceso, pero sin un éxito claro.

Ambos tratamientos mecánicos involucran un alto consumo de energía para la separación de las fibras[83]. Esto conduce a que mucha de la investigación sea encaminada a desarrollar métodos de desintegración menos costosos energéticamente, por lo que la introducción de pretratamientos ha sido considerada como una alternativa. La intención detrás de estos pretratamientos puede derivar en tres alternativas: limitar los enlaces de hidrógeno, añadir cargas superficiales repulsivas o disminuir el grado de polimerización de las cadenas de celulosa.

- **Pretratamiento enzimático:** Este tratamiento, que involucra el poner en contacto a la celulosa con endoglucanasa antes de hacer pasar la pulpa a través de un microfluidizador, fue propuesto por Pääkko en 2007[84]. Debido a que permite la hidrólisis de la celulosa, probablemente selectiva a las regiones amorfas, facilita la desintegración mecánica de las fibras.
- **Injerto de grupos acetilo:** Involucra la incorporación de grupos no polares con la idea de disminuir la hidrofiliidad de las NFC y mejorar la afinidad química entre la NFC y un solvente no polar[85]. La introducción de los grupos acetilo reduce los puentes de hidrógeno entre las fibras de celulosa y permite una mejor dispersión en matrices poliméricas no polares. Aunque esto promueve cambios significativos en la estructura cristalina de la celulosa, también impide la hornificación[86] de las fibras al secarse lo que permite que se puedan guardar en forma seca abriendo posibles aplicaciones.
- **Oxidación mediada con TEMPO:** Actualmente, es el método de pretratamiento más utilizado. El principio básico involucra la oxidación de las fibras de celulosa por medio de la adición de NaClO a una suspensión acuosa de celulosa en presencia del radical 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) y NaBr a pH 10-11[87]. Los grupos hidroxilo de la celulosa reaccionan selectivamente para formar grupos carboxilato, dando como resultado que las nanofibras puedan separarse mejor debido a las fuerzas repulsivas entre los iones carboxilato[88]. Debido a esta modificación, varios parámetros de las NFC se modifican por lo cual algunos autores consideran a la celulosa TEMPO-NFC como una categoría individual de nanocelulosa en adición a la CNC y a la NFC[89].

### **1.7.1 Propiedades de las películas de NFC**

Cuando el agua es removida de un gel de NFC, una red de nanofibras de celulosa se forma debido a las interacciones van der Waals e hidrofóbicas, y dependiendo del nivel de agua presente, tal vez enlaces de hidrógeno interfibrilares. Los geles de NFC pueden ser convertidos en películas utilizando varios métodos: filtrado en vacío[90], inversión de fase[91], spray[92] o por el método de vertido en solución[93,94]. Este último método se basa en la evaporación del solvente por medio de controlar la temperatura, la humedad ambiental relativa y el tiempo. En la mayoría de los casos la concentración de la solución acuosa de NFC no es mayor de 1 % en peso y dependiendo de la temperatura a la cual se seca se pueden obtener las membranas en unas pocas horas[95] o en varios días[93].

Muchas aplicaciones están siendo analizadas para la NFC, para las cuales se analizan maneras de modificar propiedades como la naturaleza hidrofílica, la preservación, re dispersión y su estabilidad térmica. Las películas de NFC se caracterizan por tener buenas propiedades mecánicas, homogeneidad, amplia área específica y poros a nanoescala, lo que ha llevado a la investigación de sus propiedades como material de barrera.

#### **1.7.1.1 Velocidad de transferencia de vapor de agua y permeabilidad al vapor de agua.**

La permeabilidad al agua fue una de las primeras propiedades de barrera que fueron estudiadas en las películas de NFC, ya que una de las primeras intenciones era utilizarlas como material de

empaques y sustituir el uso de polímeros plásticos. Sin embargo, la celulosa tiene un problema muy grande puesto que debido a la sorción de agua sus propiedades de barrera se ven modificadas en función de la humedad relativa[94]. Más aun, se ha determinado que los resultados son dependientes de diversos parámetros, tales como la fuente de NFC[96], la cristalinidad de las fibras[97] y la nanoporosidad en la película[98]. Una comparación realizada por Spence et al[93,96] utilizando diversos tipos de fuentes de pulpa revelaron una variación importante entre madera dura ( $200 \text{ g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ) a muestras conteniendo lignina ( $500 \text{ g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ), todos los cuales fueron, sin embargo, más altos que los valores de los polímeros utilizados comúnmente como material de barrera (como el polietileno de baja densidad,  $20 \text{ g m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ).

Una manera de corregir el problema del hinchamiento de las películas de NFC en presencia de agua y por ende, la permeabilidad, es la obtención de materiales híbridos, combinando compuestos orgánicos e inorgánicos para mejorar las propiedades por medio de una sinergia. Existen estudios enfocados a modificar la NFC por medio de la introducción de arcillas[99,100] en los que se ha demostrado una mejora en sus propiedades termoplásticas[101]. Más aún, la estructura de las nanofibras de celulosa tiene un impacto en las propiedades de barrera del material. A un mayor grado de cristalinidad, el material se encuentra más organizado interiormente y presenta una mayor barrera al paso de los gases.

### **1.7.2 Materiales compósitos de NFC**

En la investigación para obtener mejores propiedades en los compuestos de nanocelulosa, uno de los campos donde se han realizado la mayor parte de las investigaciones es en la formación de compósitos. Estos materiales han sido considerados para su uso en formación de películas transparentes[102], películas de barrera[103] y reforzadores térmicos y mecánicos para matrices poliméricas[104].

En general existen dos formas de producir compósitos de nanocelulosa dependiendo de la aplicación que se quiere para el material: Si se busca reforzar un material se puede añadir la nanocelulosa como relleno y comparar el resultado con un material sin modificar; en cambio, si se busca modificar las propiedades de la celulosa se puede partir de películas o espumas y añadir plastificantes o modificadores y comparar con los materiales de celulosa sin modificar. Las propiedades de ambos tipos de compósitos dependerán de la formación de la red de nanocelulosa y de las interacciones entre las nanofibras de celulosa y los compuestos añadidos.

#### **1.7.2.1 Películas de compósitos a partir de nanocelulosa modificada.**

En general se habla de filmes de compósitos de celulosa cuando la concentración de nanocelulosa en el material es mayor del 70 %. Estos filmes son producidos principalmente por 3 rutas: vertido de solución (solution casting) de nanocelulosa modificada, vertido de solución de una mezcla de nanocelulosa y polímeros solubles en agua, y la modificación de un filme de nanocelulosa ya preparado.

- Vertido de dispersión. En ambos procesos de vertido de dispersión se obtiene una suspensión de la nanocelulosa en agua o algún otro disolvente polar. Estas dispersiones

generalmente tienen una concentración entre 0.05 – 5 % peso y pueden ser vertidas directamente en una superficie adecuada para su evaporación o en una membrana de filtrado[81],[105]. El medio dispersante es removido por evaporación, filtración al vacío, prensado o una mezcla de las tres, en temperaturas moderadas (< 150 °C); lo que produce filmes con un espesor típico de 25 – 100 nm y un tamaño de poro nanométrico[98,106]. En el caso de materiales de nanocelulosa modificada, la superficie de la nanocelulosa se ha modificado por medio de tratamientos químicos, lo que afecta la interacción interna de la película[107]. Para el segundo caso, la suspensión inicial de nanocelulosa es mezclada con un compuesto soluble en ella, el cual queda en la estructura final después de la evaporación del medio acuoso de dispersión[108],[109]. Controlando la relación nanocelulosa /polímero en la suspensión, se puede producir todo un rango de composiciones.

- **Modificación de películas de nanocelulosa.** La modificación de filmes preformados de celulosa se completa por la introducción por los poros de un agente químico disuelto en un disolvente acarreador que pueda entrar a la película[110] o por medio de la introducción de una resina que polimerice en su interior[111]. La modificación de la película puede ser controlada por la concentración del agente de relleno en la suspensión acarreadora o ajustando la porosidad de la película antes de la infiltración. Adicionalmente, películas compuestas de celulosa se han producido apilando varias películas con diferentes modificaciones y comprimiéndolas a altas temperaturas[80].

#### **1.7.2.2 Modificación de películas de nanocelulosa por medio de la sililación.**

Muchas investigaciones han sido realizadas para disminuir la naturaleza hidrofílica de la nanocelulosa con la finalidad de aumentar la impermeabilidad al agua de las películas y también para poder mejorar su compatibilidad con compuestos poliméricos para formar composites con plásticos. Las opciones más recurridas son el recubrimiento de las nanofibras con surfactantes con largas cadenas hidrofóbicas o injertar los grupos hidrofóbicos en la superficie de la celulosa. Las fibras han sido tratadas con surfactantes, compatibilizadores o reactivos químicos. Es notable que a pesar de que se conoce que los grupos hidróxido de la celulosa pueden reaccionar con grupos silanoles para formar una polimerización similar a la de la formación de los polímeros polisiloxano, no existe una amplia investigación sobre la integración de grupos siloxanos en la superficie de la celulosa.

Los primeros trabajos se refieren a la incorporación de grupos halógeno-silanos en una reacción que libera HCl como subproducto. La reacción de isopropildimetilclorosilano con nanofibras de celulosa produce nanofibras altamente hidrofóbicas que pueden ser dispersables en THF, tolueno, dietil éter y otros solventes no polares. La técnica de deposición de vapor químico ha probado ser efectiva para formar varias espumas de NFC con clorosilanos. Los materiales mostraron propiedades hidrofóbicas ajustables que les permiten ser absorbentes selectivos de solventes no polares y aceite.

Sin embargo, la sensibilidad de los halogenosilanos a la humedad implica que los procesos de síntesis requieren condiciones muy específicas para evitar la polimerización temprana de los

siloxanos. Las reacciones con silanoles, aunque son comparativamente menos cuantitativas, son más sencillas en cuanto a los reactivos y el medio de reacción utilizado.

Algunas aplicaciones realizadas con este método son la preparación de filmes de NFC con viniltrimetoxisilano o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano[112] para poder introducir grupos vinilo o tiol con interés en polimerización, la copolimerización con metacriloxipropiltrimetoxisilano y ácido poliláctico[113], la incorporación de NFC silanizada con resinas epóxicas para mejorar sus propiedades mecánicas[114].

Aunque la mayoría de las reacciones de sililación se realizan en una mezcla entre agua y alcoholes, Qua[115] y su grupo demostraron que la sililación es posible en una matriz de 100 % agua. La sililación previno la reaglomeración de las fibras y las películas obtenidas fueron térmicamente más estables y tuvieron una mayor impermeabilidad al paso de vapor de agua.

### **1.8 Aplicación de películas de nanocelulosa en celdas de combustible**

Los polímeros electrolíticos a base de ácidos perfluorosulfónicos que componen el ensamblaje electrodo-membrana de las PEMFC, aunque presentan importantes ventajas frente a los polímeros aromáticos sulfonados, tienen la importante desventaja de que su conductividad disminuye significativamente arriba de los 80 °C o a un valor bajo de humedad. Además sus propiedades mecánicas y la permeabilidad a los gases se ven muy afectadas a temperaturas mayores de 100 °C, lo que ha hecho necesario buscar la manera de solucionar estos problemas.

Debido a que se ha observado que los materiales reforzados con nanocelulosa presentan una mayor fuerza mecánica, menor permeación a gases y una mayor retención de agua a altas temperaturas[61], se ha contemplado como alternativa el utilizar la nanocelulosa como reforzante de membranas de Nafion®. Junto con trabajos de membranas de nanocelulosa que han demostrado una baja permeabilidad a los alcoholes[116], se han producido filmes de nanocompositos de nanocelulosa/Nafion® que mostraron una mejora en su estabilidad mecánica y térmica, así como una mayor toma de agua y menor cruce de metanol. Sin embargo, los valores de conductividad de las membranas decaen drásticamente con la incorporación de la nanocelulosa[117].

Entre los trabajos con nanocelulosa se encuentra la investigación de Jiang[118] que utilizó una película de nanocelulosa bacteriana dopada con ácido fosfórico y ácido fítico para favorecer la conductividad iónica. La conductividad reportada en el trabajo es mayor a los valores obtenidos por Nafion® 117 a temperaturas arriba de 60 °C, y las películas muestran las propiedades de estabilidad mecánica y térmica de la nanocelulosa. La toma de agua aumentó drásticamente con la cantidad del ácido dopante, llegando hasta el 200 % en peso, lo que mostró una degradación de las propiedades de conductividad y estabilidad mecánica cuando había una gran cantidad de ácido dentro de la membrana.

Otros trabajos han intentado modificar directamente la celulosa con diversos métodos para aumentar su conductividad protónica. Lin[119] intentó el injerto de grupos orgánicos ácidos (AMPS) por medio de radiación ultravioleta. Demostró que aunque la membrana aumenta la permeación a agua y metanol, ésta es significativamente menor que la que presenta el Nafion® a las

mismas temperaturas. La conductividad protónica de las membranas depende en gran medida de la cantidad de sitios ácidos injertados, los cuales tienen una concentración límite después de la cual la membrana pierde sus propiedades de barrera. Lin reporta que el valor máximo de conductividad protónica alcanzado es cercano al valor del Nafion® a temperatura ambiente (20 mS/cm). Siguiendo un procedimiento similar, Gadim[120] probó la introducción de poli(ácido 4-estirensulfónico) (PSSA) utilizando como entrecruzante al diacrilato de polietilenglicol (PEGDA) a una película de nanocelulosa, obteniendo materiales de hasta 80 % en peso de PSSA con una fuerza mecánica mayor al Nafion® y degradaciones térmicas cercanas a los 140 °C. El artículo reporta conductividades superiores al Nafion® a alta temperatura y humedad, pero muestra una tendencia a tomar una cantidad mayor de agua conforme aumenta la cantidad del PSSA.

Un trabajo que presenta particular interés es el realizado por Evans[121], en el cual utiliza una película de nanocelulosa como sustrato para la reducción de platino, formando una dispersión de nanopartículas en su superficie. Con estas películas dopadas (Pt-Celulosa Nativa) construyó un ensamblaje electrodo membrana en forma de membrana heterogénea con una estructura Pt-NC/NC/Pt-NC. Para asegurar la conductividad de la película de nanocelulosa intermedia se saturó con una solución 1M de KCl. Los resultados en una celda de prueba demostraron que el ensamble posee una mejor estabilidad térmica y menor permeabilidad de hidrógeno que el comercial de Nafion® 117, pero ocurrió una rápida caída de la producción de corriente, cuyo valor inicial de 0.26mA a las 4 h de operación, declinó hasta cerca de la mitad después de 20 h de operación. El autor indica que la pérdida de corriente es probablemente debida a la disminución de la capacidad catalítica de la reacción de oxidación del hidrógeno.

Aunque la investigación de las aplicaciones de la nanocelulosa en celdas de combustible aún no ha cobrado auge, los trabajos antes mencionados demuestran que tiene propiedades que la hacen susceptible de ser utilizada en estos dispositivos de producción de energía o equipos similares.

# OBJETIVOS E HIPÓTESIS

**2.1 OBJETIVO GENERAL:** *“Desarrollar membranas híbridas de intercambio protónico; de primera y segunda generación, a base de polímeros orgánicos conductores iónicos (poliestireno sulfonado o celulosa nanofibrilada) y una matriz inorgánica-orgánica de polisiloxanos, así como evaluar las propiedades que las hagan candidatas para su aplicación en celdas de combustible PEM-FC”*

## 2.2 OBJETIVOS PARTICULARES

### 2.2.1 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE PRIMERA GENERACIÓN. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano

- Preparar una matriz orgánica por medio de la sulfonación de poliestireno comercial.
- Sintetizar una matriz inorgánica-orgánica de polisiloxanos empleando polidimetilsiloxano (PDMS) comercial como precursor y tetraetoxisilano (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PTMS) como entrecruzantes con diferentes relaciones entrecruzante:PDMS.
- Sintetizar membranas híbridas a base de poliestireno sulfonado y la fase de polisiloxanos.
- Estudiar las propiedades estructurales de las membranas sintetizadas a través de FTIR, RMN, SEM y SECM.
- Evaluar la modificación de parámetros como toma de agua, capacidad de intercambio iónico, conductividad protónica, resistencia térmica al introducir la red de polisiloxanos dentro de la matriz orgánico – inorgánica.
- Establecer una correlación entre las propiedades de conductividad de las membranas y los resultados obtenidos de la caracterización estructural

### 2.2.2 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano.

- Preparar una matriz inorgánica – orgánica por medio de la copolimerización de estireno y una red de polisiloxanos a través de un agente de acoplamiento silano (3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS)).
- Sintetizar membranas híbridas a base del copolímero inorgánico – orgánico, las cuales contengan en su estructura grupos sulfónicos que le brinden conductividad protónica.
- Estudiar las propiedades estructurales de las membranas sintetizadas a través de FTIR, RMN y SEM.

- Evaluar la modificación de parámetros como toma de agua, capacidad de intercambio iónico, conductividad protónica, resistencia térmica al introducir polidimetilsiloxano (PDMS), tetraetoxisilano (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PTMS) como entrecruzantes del copolímero inorgánico – orgánico.
- Establecer una correlación entre las propiedades de conductividad de las membranas y los resultados obtenidos de la caracterización estructural.

### **2.2.3 MEMBRANAS HÍBRIDAS A BASE DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y UNA RED DE POLISILOXANOS: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.**

- Introducir grupos siloxano, en la forma de polidimetilsiloxano o tetraetoxisilano, dentro de una matriz formada de nanofibras de celulosa carboxilada (T-NFC), con el propósito de formar membranas híbridas donde las cadenas de polisiloxano se encuentren homogéneamente dispersas.
- Determinar la composición, homogeneidad y topología de las membranas híbridas obtenidas utilizando las técnicas de espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de UV-visible, microscopía electrónica de barrido, ángulo de contacto y porosimetría.
- Determinar las propiedades de las membranas como toma de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica.
- Determinar las propiedades de barrera al transporte de vapor de agua y de vapor de metanol para las membranas formadas.
- Comparar las propiedades de las membranas de NFC y las membranas híbridas, enfatizando las diferencias observadas y buscando explicar dichas diferencias debido a la inserción de las estructuras de polisiloxano.

## **2.3 HIPÓTESIS**

La introducción de una red inorgánica-orgánica de polisiloxanos dentro una matriz orgánica (poliestireno sulfonado (SPS) o nanofibras de celulosa (NFC)) permitirá la obtención de membranas híbridas que presenten mejores propiedades térmicas, mecánicas y electroquímicas que las membranas compuestas únicamente de la matriz orgánica. La interacción de los componentes orgánico e inorgánico dentro de la membrana influirá en sus propiedades permitiendo el diseño de materiales híbridos con parámetros optimizados utilizables como membranas intercambiadoras de iones para celdas de combustible PEM-FC

# EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 3 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE PRIMERA GENERACIÓN. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano

### 3.1 Reactivos

Para la preparación de las membranas híbridas de transporte protónico se utilizaron poliestireno (PS, 192,000 MW, Aldrich) y poli dimetilsiloxano, terminado en hidroxilo (PDMS, Mn 550, Aldrich) como los polímeros orgánico e inorgánico-orgánico, respectivamente. Tetraetoxisilano (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 98% Sigma-Aldrich) y feniltrimetoxisilano (PTMS, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 97%, ABCR) fueron usados como agentes de entrecruzamiento. Para la sulfonación del poliestireno se utilizaron ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95 – 98% Sigma-Aldrich), anhídrido acético (99.5 % J.T. Baker), 1,2-dicloroetano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 99.5%, Sigma-Aldrich) e isopropanol (99.7%, AnalytyKa). Una mezcla de cloroformo (99.8%, JT Baker) y etanol (99.5% AnalytyKa) se usó como solvente en la formación de las membranas. Como membrana de referencia se utilizó una membrana preparada a partir de una solución de Nafion® 117 (~ 5% en disolución de alcoholes alifáticos y agua, Aldrich).

### 3.2 Síntesis de poliestireno sulfonado (SPS)

La sulfonación de poliestireno se realizó por medio de dos procedimientos diferentes para evaluar cuál de ellos permitía la obtención de resultados más reproducibles y confiables. Para ello se modificaron dos variables; el tiempo de reacción y la relación molar agente sulfonante / estireno. El agente sulfonante fue preparado haciendo reaccionar ácido sulfúrico con anhídrido acético a 0 °C para evitar su descomposición (Figura 3.1). Se conoce que la reacción de sulfonación de este tipo produce una sustitución *para* de un ácido sulfónico en los anillos aromáticos del estireno. Ambos procedimientos se describen a continuación.

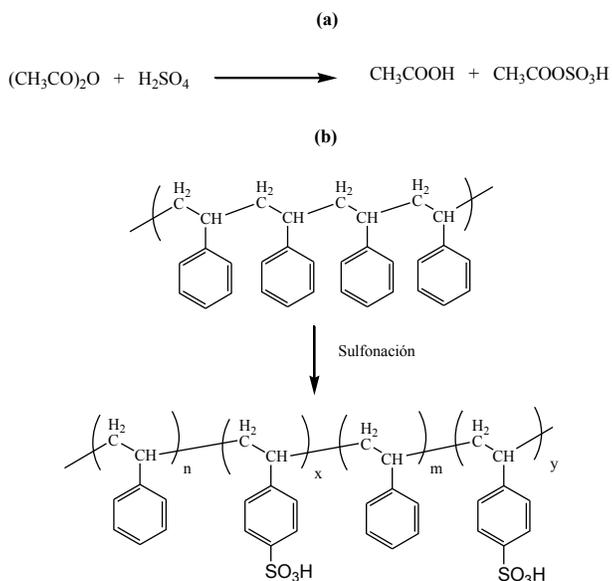


Figura 3.1 Síntesis del sulfato de acetilo (a) y producto de la reacción de sulfonación del poliestireno (b).

- **Sulfonación de poliestireno controlada por tiempo de reacción.**

La sulfonación del poliestireno se llevó a cabo siguiendo un procedimiento similar al descrito por A. Navarro[122]: 10 g de poliestireno se disolvieron en 100 mL de 1,2-dicloroetano a 40 °C en un matraz de dos bocas (reflujo y embudo) equipado con un agitador magnético. Se permitió que la solución recuperara la temperatura ambiente y se le añadió una mezcla sulfonante compuesta de 30 mL de anhídrido acético y 18 mL de ácido sulfúrico, ambos disueltos en 60 mL de 1,2-dicloroetano, preparada a 0 °C.

Una vez que la incorporación del sulfato de acetilo fue completa se elevó la temperatura de la reacción a 40 °C y se permitió evolucionar a la reacción por varios tiempos. Posteriormente se agregó 10 mL de alcohol isopropílico para terminar la reacción. El producto sulfonado fue precipitado en agua hirviendo y lavado abundantemente con agua hasta pH neutro.

El producto se secó a 80 °C hasta peso constante y fue molido a polvo en un molino Spex 8000 con viales de carburo de tungsteno. El polímero molido fue lavado con agua destilada varias veces para ser secado en estufa y colocado en el desecador.

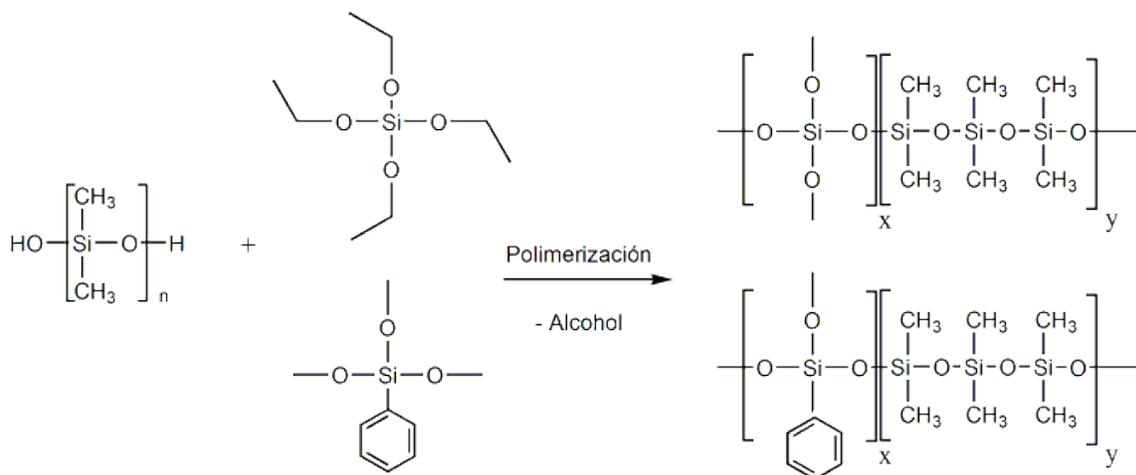
- **Sulfonación de poliestireno controlada por la relación molar estireno:agente sulfonante**

La sulfonación del poliestireno fue realizada de manera análoga a un procedimiento reportado por N. Carreta [35]. Una cantidad de 20 g de poliestireno se disolvieron en 100 mL de diclorometano en un matraz de bola de tres bocas (embudo, reflujo y entrada de nitrógeno) equipado con un agitador magnético. La solución se agitó hasta disolución completa en atmósfera de nitrógeno y a temperatura de reflujo durante 15 min, tras lo cual se añadió una mezcla sulfonante preparada por la adición de diferentes volúmenes de ácido sulfúrico concentrado a una disolución de 15 mL de anhídrido acético y diclorometano en un baño de hielo. La reacción se mantuvo a 40 °C bajo atmósfera de nitrógeno y se detuvo después de 5 h por adición de 30 mL de isopropanol.

El poliestireno sulfonado se recuperó por precipitación en agua destilada y la mezcla viscosa se secó en un horno a 80 °C por 24 h. El material seco se quebró a mano en pequeños trozos y se lavó hasta pH=7 para posteriormente ser secado nuevamente por 3 días. El material seco fue molido utilizando un molino Spex 8000 con una celda de carburo de tungsteno. El polímero molido fue lavado con agua múltiples veces y tratado con ácido clorhídrico 1 F para obtener completa protonación. Finalmente el polvo fue lavado con agua destilada hasta pH=7, secado y guardado en el desecador.

### **3.3 Preparación de la red de polisiloxano (Fase de polisiloxanos, SP)**

Para obtener la red de polisiloxanos con diferentes estructuras y grados de entrecruzamiento, se prepararon fases de siloxanos utilizando PDMS comercial como precursor y, también, haciendo una reacción entre el PDMS y un entrecruzante ya sea TEOS o PTMS. (Figura 3.2)



**Figura 3.2 Copolimerización del poli dimetilsiloxano y los entrecruzantes tetraetoxisilano y feniltrimetoxisilano por medio de una reacción sol – gel.**

El procedimiento experimental consistió en colocar en un vaso de precipitados de teflón un volumen determinado de PDMS. La introducción de un entrecruzante siloxano (tetraetoxisilano o feniltrimetoxisilano) se realizó bajo agitación durante 20 min. Para estudiar el comportamiento del fenómeno de entrecruzamiento en la fase de siloxanos se prepararon diferentes fases de siloxanos con relaciones molares entrecruzante: PDMS de 1:5, 1:10 y 1:20. (Ver la Tabla 3.1)

**Tabla 3.1 Preparación de la fase de siloxanos**

Codificación	Porcentaje molar PDMS	Relación PDMS : entrecruzante
SP-Ø	100%	-
<b>SP-T</b>		
SP-T-5	95%	20.13 : 1
SP-T-10	92%	11.68 : 1
SP-T-20	84%	5.08 : 1
<b>SP-P</b>		
SP-P-5	95%	20.10 : 1
SP-P-10	91%	9.85 : 1
SP-P-20	83%	5.00 : 1

### 3.4 Síntesis de las membranas de poliestireno sulfonado (SP) y las membranas híbridas (HSPS)

La síntesis de las membranas híbridas se realizó por el procedimiento de inversión de fase por evaporación de solvente. Cantidades determinadas del material SPS se disolvieron a homogeneidad en una mezcla 70:30 cloroformo/etanol en un vaso de teflón hasta obtener una disolución al 2% m/v. A esta disolución se le agregó fase de siloxanos de acuerdo al porcentaje deseado (5, 10, 20 y 30 %) y se continuó la agitación por 30 min para asegurar la homogeneidad. La mezcla fue decantada en platos petri de teflón de 5 cm de diámetro y se permitió la evaporación paulatina de la disolución a temperatura ambiente. Las membranas obtenidas se retiraron en seco y se sumergieron en agua inmediatamente, donde fueron conservadas hasta la realización de los experimentos. Las

membranas obtenidas fueron identificadas por las siglas HSPS (híbrida poliestireno sulfonado), la primera letra de la fase de siloxanos utilizada (Ø para PDMS, T para las fases conteniendo tetraetoxisilano y P para las fases conteniendo feniltrimetoxisilano) y el porcentaje en peso que contienen de la fase de siloxanos apropiada. Así una membrana conteniendo 20% m/m de SP-TEOS será HSPS-T-20.

### **3.5 Caracterización de las membranas**

Todas las membranas fueron sumergidas en agua hasta peso constante después de su caracterización a menos que se indique lo contrario. Todos los análisis se realizaron al menos por duplicado.

#### **3.5.1 FTIR-ATR**

Los espectros correspondientes fueron obtenidos en el rango de 4000 – 650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX acoplado a un dispositivo ATR de diamante (DureSampl IR II SensiIR Technologies). Los espectros fueron registrados utilizando 25 barridos a 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolución con el software Spectrum QUANT v4.51.

#### **3.5.2 Resonancia magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ y $^{29}\text{Si}$**

Se realizaron análisis de RMN en líquido para los reactivos y en sólido para las membranas.

Los espectros de los componentes de la fase de siloxanos (PDMS, TEOS y PTMS) fueron obtenidos por medio de las técnicas de  $^{13}\text{C}$ -NMR y  $^{29}\text{Si}$ -NMR en un espectrómetro Varian Unity Inova 400 MHz VNMRs a 100 y 79.46 MHz de frecuencia, respectivamente. Se utilizó TMS como referencia interna para determinar los desplazamientos químicos.

Los espectros de las membranas SPS y HSPS se obtuvieron por medio de las técnicas de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR y  $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS NMR, las cuales se realizaron en un espectrómetro NMR Bruker Avance-II 300 operando a 8 y 5 kHz respectivamente.

#### **3.5.3 Estabilidad Térmica**

La estabilidad térmica fue estudiada en un termo analizador Mettler Toledo TGA/sDTA 851e y los datos analizados usando el software STARE TGA V.11. El análisis se realizó bajo los siguientes parámetros: velocidad de calentamiento 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire en un intervalo de temperatura de 25 – 800  $^{\circ}\text{C}$

El comportamiento térmico fue analizado por medio de un equipo Mettler DSCI STARE System. Las membranas totalmente hidratadas fueron enfriadas rápidamente a -30  $^{\circ}\text{C}$  y calentadas a 200  $^{\circ}\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , seguida de un nuevo ciclo de enfriamiento a -30  $^{\circ}\text{C}$  y recalentamiento de 200  $^{\circ}\text{C}$ . El punto medio del rango de transición de capacidad calorífica fue tomado como el punto de transición vítrea ( $T_g$ ).

#### **3.5.4 Contenido de Agua**

El contenido de agua en las membranas fue determinado como la diferencia de peso entre las membranas hidratadas ( $M_{\text{húmeda}}$ ) y las membranas secas ( $M_{\text{seca}}$ )[123]. Dos determinaciones diferentes fueron realizadas, uno para las curvas de hidratación y otro para obtener el contenido de agua al equilibrio. Para determinar las curvas de hidratación una membrana previamente secada fue inmersa en agua destilada por intervalos de tiempo fijos y el cambio en peso fue registrado. Este

experimento fue realizado hasta que se obtuvo un peso constante. Para obtener el contenido de agua (WU) las membranas totalmente hidratadas a peso constante fueron secadas a 80 °C por 24 h o hasta peso constante. Para obtener el valor de WU se aplicó la Ecuación 3.1

$$WU(\%) = \frac{M_{húmeda} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 3.1}$$

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue utilizada para detectar el estado y cantidad de agua absorbida en las membranas híbridas. Dos diferentes formas de agua fueron determinadas en este estudio[124], agua enlazada (agua no congelable,  $\lambda_b$ ) y agua libre (congelable,  $\lambda_f$ ), las cuales fueron determinadas por el siguiente procedimiento: las membranas húmedas (aproximadamente 10 mg) fueron herméticamente selladas en capsulas de aluminio, enfriadas dentro del equipo de DSC a -50 °C y mantenidas a esa temperatura durante 3 min. Terminado el procedimiento, los termogramas fueron registrados en el rango comprendido entre -50 °C y 50 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup> bajo atmósfera de nitrógeno. La masa de agua congelable dentro de las membranas fue determinada por medio del pico de entalpia cercano a 0 °C y aplicando la Ecuación 3.2:

$$W_f = \frac{Q}{\Delta H_{fusión}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde DH es la entalpia asumida similar a la del agua pura (DH=333.5 J g<sup>-1</sup>) y Q es el calor absorbido durante el proceso de fusión del agua congelada calculado del pico endotérmico del análisis DSC.

El contenido de agua en la membrana se puede expresar como el número de moléculas de agua por grupo sulfónico ( $\lambda$ ) y es calculado utilizando la Ecuación 3.3

$$\lambda_i = \frac{W_{i H_2O}}{MW_{H_2O} \times IEC_{formal}} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde i representa el tipo de agua (total, enlazada o libre)  $W_i$  es la masa del tipo correspondiente de agua por gramo de membrana (g), MW el peso molecular del agua (18 g / mol) y IEC o CIP es la capacidad de intercambio formal de la membrana (eq / g)

### 3.5.5 Capacidad de intercambio protónico (IEC)

La capacidad de intercambio protónico formal de las membranas fue determinada por análisis elemental de azufre utilizando un analizador LECO CHNS-932 y calculada utilizando la Ecuación 3.4[122]

$$IEC_{formal} = \frac{\%S_{(EA)} \times 10}{MW_{Azufre}} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

La capacidad de intercambio iónico experimental se determinó por titulación directa utilizando fenolftaleína como indicador. Los materiales y membranas en forma H<sup>+</sup> fueron colocados en una

disolución de cloruro de sodio 3F por 24 h y los protones liberados a la disolución fueron titulados con hidróxido de sodio 0.05F. Se realizaron pruebas de titulación en presencia o ausencia del material y no se encontró una diferencia significativa de los resultados, sin embargo las mediciones se realizaron en presencia del material. La cantidad de protones en la membrana fue determinada como equivalente a la cantidad de iones hidróxido usados para llegar al punto de equivalencia de las titulaciones correspondientes según la Ecuación 3.5.

$$IEC_{\text{experimental}} = \frac{\text{Normalidad}_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{seca}}} \quad \text{Ecuación 3.5}$$

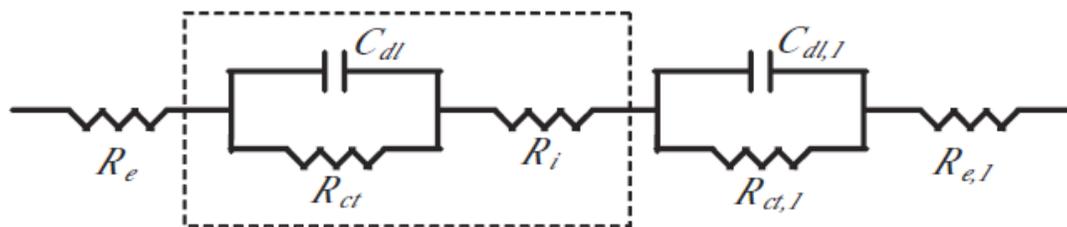
### 3.5.6 Conductividad protónica

La conductividad protónica fue determinada por impedancia de corriente alterna utilizando un analizador de impedancia Solartron 1260 en dos modalidades diferentes. Los datos experimentales fueron adquiridos y analizados usando el software Zplot y Zview.

El modelo más utilizado para representar los fenómenos electroquímicos dentro de una celda de combustible está basado en la celda de Randles. Este circuito incluye una resistencia de un electrolito, la cual corresponde a la resistencia de la membrana; la cual está en línea con un circuito consistente en un capacitor de doble capa y una resistencia a la transferencia de carga en paralelo, las cuales representan al electrodo y la interfaz electrodo membrana. A este circuito también se le conoce como un circuito de media celda.

El gráfico de Nyquist para una celda de Randles corresponde un semicírculo. La resistencia de la membrana se puede encontrar con el valor obtenido por la intersección a altas frecuencias en el eje de las x, es decir el valor de  $Z_{(\omega)}$  cuando  $|Z|_{\text{imaginaria}} = 0$ , de acuerdo a la Ecuación 3.6.

$$Z_{(\omega)} = |Z| \cos(\varphi) + |Z| \sin(\varphi) = Z_{\text{real}} + jZ_{\text{img}} \quad \text{Ecuación 3.6}$$



**Figura 3.3. Circuito equivalente para una PEMFC. La parte punteada corresponde al circuito de una media celda. Ri = Resistencia iónica, Re = Resistencia electrónica, Rct = Resistencia a la transferencia de carga, Cdl = Capacitancia de la doble capa.**

Utilizando el circuito equivalente representado en la figura 3.3 y los resultados de la medición de la impedancia se puede determinar Ri; la cual representa la conductividad iónica de la membrana, con la ayuda de programas computacionales que realizan un ajuste del modelo de circuitos equivalentes a los valores obtenidos experimentalmente.

En la primera modalidad la conductividad protónica de la membrana se determinó utilizando un potenciostato Solartron 1287 controlado por computadora acoplado al analizador de impedancia. Un seguimiento de estabilidad del sistema electroquímico por medio de la determinación de la gráfica  $OCP = f(t)$  fue utilizado para determinar el momento en que el sistema fuera estable y las medidas de impedancia fueron realizadas a los tiempos en que la variación del voltaje era mínima. Las medidas de impedancia fueron realizadas en membranas previamente equilibradas en agua destilada usando una celda electroquímica acondicionada en el laboratorio con dos electrodos de acero inoxidable. Los electrodos se separaron por dos anillos de polietileno que permitían la exposición de  $1\text{cm}^2$  (área geométrica) de la membrana. Los espectros de impedancia electroquímica fueron obtenidos entre las frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz con una colección logarítmica de los datos de 7 pasos por década. La amplitud de la perturbación fue de 10 mV del potencial aplicado. Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas a un sesgo de potencial de 0 mV.

En la segunda modalidad las determinaciones fueron realizadas con el acoplamiento de un sistema 740- Membrane Test System (Scribner Associates) el cual permite realizar mediciones bajo temperatura y presión controladas. Las mediciones se realizaron en modo potenciostático entre las frecuencias 1 a  $10^6$  Hz con una amplitud de voltaje de 15 mV. La presión sobre la muestra de la membrana entre los electrodos fue de 1.92 MPa, sobre una sección de  $0.5\text{cm}^2$ . Un ciclo típico de temperatura y humedad relativa se describe a continuación: Las membranas se purgan durante 20 min en atmósfera de nitrógeno a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , a continuación se acondicionan durante 120 min en una atmósfera de aire humedecido a 95 % RH. Después de eso se aplica un programa de temperaturas a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $80\text{ }^\circ\text{C}$  y variación de humedad relativa desde 95 a 50 % en seis pasos (95, 90, 80, 70, 60, 50) cada uno con un tiempo de estabilización de 30 min.

La conductividad protónica de las membranas se determinó utilizando la Ecuación 3.7.

$$\sigma(T, RH) = \frac{L}{R(T, RH) \times A_{\text{efectiva}}} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde  $\sigma(T, RH)$  es la conductividad eléctrica (S/cm) de las membranas a una temperatura y humedad relativa determinadas, L es el espesor de la membrana (cm),  $R(T, RH)$  es la resistencia corregida de la membrana a una temperatura y humedad relativas determinadas y  $A_{\text{efectiva}}$  es el área geométrica analizada de la membrana.

### 3.5.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la adquisición de las imágenes de SEM, las membranas se dejaron deshidratar a temperatura ambiente durante 72 h. La morfología de las membranas fue determinada por medio de imágenes obtenidas con un microscopio de barrido electrónico. Las muestras fueron analizadas por la técnica de electrones retro dispersados utilizando un microscopio JEOL JSM-7000F (Gentle Beam (GB), Lower secondary Electron Image (LEI), 2.0 keV). Las muestras fueron colocadas en un porta muestras semicircular de aluminio utilizando un pegamento de carbón conductor. Microanálisis cualitativos por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) fueron realizados para los elementos Si, S y F obtenidos con el sistema de interpretación ISIS Oxford.

### **3.5.8 Microscopía electroquímica de barrido (SECM)**

Se realizaron escaneos de SECM sobre la superficie de las membranas. El análisis se realizó en una celda de teflón de dos compartimentos separados por la membrana donde la parte superior contiene una disolución de 5 mM HCl y 0.1 F KCl y la parte inferior 0.1 F KCl. Regiones de  $62.5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$  fueron analizadas a una altura de  $\sim 10 \mu\text{m}$  sobre la superficie de las membranas utilizando un micro electrodo con punta de platino (disco,  $12.5 \mu\text{m}$  radio, RG  $\sim 3$  – CHInstruments) y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y contraelectrodo simultáneamente. El electrodo se mantuvo a una diferencia de potencial de  $-0.9\text{V}$  contra la referencia, obteniendo una corriente limitada por el transporte de carga ( $i_{t,\infty}$ ) debida a la reducción del protón. Los barridos fueron realizados por duplicado.

### **3.5.9 Análisis superficial y porosimetría**

Los estudios del área superficial de las membranas HSPS y la porosidad de las membranas se realizaron por medio de un equipo de fisisorción de gas ASAP 2020 Micromeritics utilizando nitrógeno de alta pureza como el gas de sorción a una presión de saturación de 776 mm Hg y un intervalo de equilibrio de 10 s. Los análisis de los resultados fueron realizados con el software integrado del equipo

## **3.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.6.1 Preparación de las membranas de poliestireno sulfonado**

Los materiales obtenidos por medio de los dos procedimientos de sulfonación fueron caracterizados por medio de análisis elemental de azufre (Tabla 3.2). Se realizaron estudios del avance de sulfonación respecto al tiempo de reacción para una relación molar 1:1 de sulfato de acetilo: estireno, así como la modificación de la relación molar. Los materiales obtenidos muestran una mayor hidrofiliidad conforme aumenta su grado de sulfonación, lo que subsecuentemente afecta su fuerza mecánica, aumenta su solubilidad en agua y produce una pobre miscibilidad con la fase de siloxanos. Por el contrario, materiales con menor grado de sulfonación se caracterizan por una baja conductividad protónica.

**Tabla 3.2 Resultados de Sulfonación****a) Controlado por tiempo (relación molar 1 AcSO<sub>3</sub> / 1 estireno)**

Material	Tiempo (minutos)	Sulfonación	% S	% C	% H	%	CIP
						Sulfonación	(teórico) (meq/g)
SPSt- 15	15		3.16	78.45	6.98	12.08	0.99
SPSt- 20	20		3.77	76.43	7.13	14.80	1.18
SPSt- 25	25		5.26	77.90	7.11	20.41	1.33
SPSt- 30	30		6.21	66.86	6.70	27.86	1.94
SPSt- 40	40		7.53	60.86	6.13	37.12	2.36

**b) Controlado por relación molar**

Material	Relación Sulfónico / Estireno	% S	% C	% H	%	CIP
					Sulfonación	(teórico) (meq/g)
SPSr- 0.2	2 / 10	0.75	88.85	7.44	2.53	0.23
SPSr- 0.45	4.5 / 10	5.07	77.31	6.96	19.66	1.58
SPSr- 0.64	6.4 / 10	6.04	75.83	6.78	23.90	1.89
SPSr- 0.91	9.1 / 10	8.95	62.55	6.08	42.91	2.80

Los experimentos mostraron que controlar el grado de sulfonación respecto al tiempo es delicado, debido a que una pequeña variación de tiempo representa una importante modificación en el grado de sulfonación. Por tanto, se determinó controlar el grado de sulfonación con respecto a la relación molar. Debido a que materiales con un grado de sulfonación cercano o mayor a 30% presentan una solubilidad parcial en agua a temperaturas mayores a 30 °C se decidió trabajar con el material SPSr-0.64, el cual se renombró SPS-24 para denotar su grado de sulfonación.

**3.6.2 Preparación de las membranas híbridas**

Las membranas híbridas del poliestireno sulfonado fueron preparadas siguiendo el procedimiento de evaporación del solvente en inversión de fase. Una cantidad apropiada del material SPS fue disuelta en una mezcla cloroformo-etanol (70:30 v/v) hasta obtener una disolución 2% p/v. La adición de la red de polisiloxanos fue realizada añadiendo cantidades determinadas de la fase de siloxanos en la disolución de poliestireno y agitando durante 30 min hasta obtener una mezcla homogénea. La disolución fue vertida en un plato Petri de teflón y se permitió que el disolvente se evaporara a temperatura ambiente en una caja de guantes. Las membranas resultantes fueron retiradas en seco dentro de la caja de guantes y sometidas a periodos de tratamiento en vacío a temperatura ambiente y calentamiento a 80 °C por 1 h sucesivamente hasta obtener un peso constante.

Las membranas obtenidas fueron identificadas por medio tipo de fase de siloxanos y de la cantidad (10, 20, 30 % de fase de siloxanos) con la que fueron preparadas. Así, las membranas preparadas conteniendo únicamente PDMS sin entrecruzante se les identificó como HSPSØ-10, HSPSØ-20 y HSPSØ-30. Membranas híbridas conteniendo TEOS fueron identificadas como HSPST-10, HSPST-20 y HSPST-30. Membranas híbridas conteniendo PTMS como entrecruzante se identifican como HSPSP-10, HSPSP-20 y HSPSP-30. Adicionalmente para estudiar el efecto de la cantidad de

entrecruzante se prepararon membranas híbridas conteniendo 20% de fase de siloxanos utilizando TEOS y PTMS como entrecruzantes en tres diferentes relaciones molares entrecruzante:PDMS (1:5, 1:10 y 1:20). Estas membranas fueron identificadas como HSPST-20-5, HSPST-20-10, HSPST-20-20 y HSPSP-20-5, HSPSP-20-10, HSPSP-20-20 respectivamente

### 3.6.3 Caracterización de las membranas HSPS

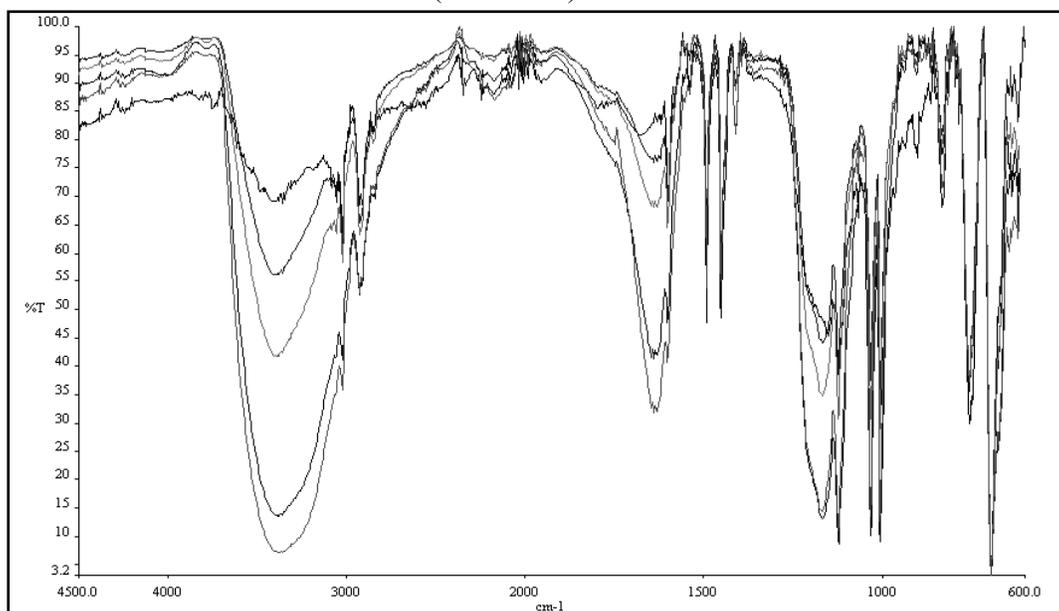
#### 3.6.3.1 FTIR-ATR

Se obtuvieron espectros de FTIR para poliestireno, poliestireno sulfonado y la fase de siloxanos. En los espectros registrados se identificaron las bandas características[125,126].

##### 3.6.3.1.1 FTIR del poliestireno sulfonado

Para el poliestireno sulfonado se observan dos bandas principalmente distintivas: El desplazamiento y doblamiento de los hidrógenos del anillo aromático a 756 y 697  $\text{cm}^{-1}$  y la para sustitución del anillo aromático, la cual fue confirmada por el grupo de señales entre 1250 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , debido a los estiramientos y doblamientos de los enlaces O=S y O-S. La intensidad de estas bandas aumenta conforme aumenta el grado de sulfonación

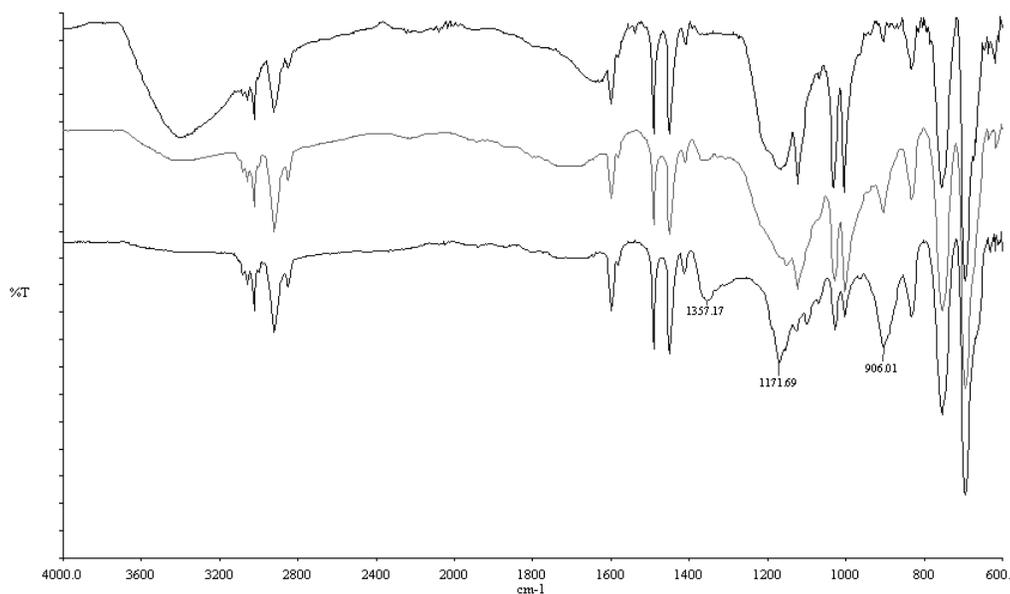
La Figura 3.4 muestra la comparación de una serie de membranas de poliestireno sulfonado obtenidas con grados de sulfonación entre 10 y 40 %. Se observan las bandas principales de interacción de los puentes de hidrógeno (banda ancha entre 3700 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ ), la banda correspondiente a los estiramientos S-O-H (1700 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) y la banda de estiramiento asimétrico del ácido sulfónico solvatado (1170  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.4 Espectros de FTIR de la serie de membranas sulfonadas obtenidas: SPS-12%, SPS-15%, SPS-24%, SPS-28% y SPS-37%, del superior al inferior.**

Se observó la modificación de los espectros de las membranas después de secarlas al horno a 25 °C por 24 h y 150 °C por 30 min. Egiazarov Y. et al[127] determinaron que para diversos intercambiadores iónicos sulfonados existe una deshidratación de las moléculas de agua libres a

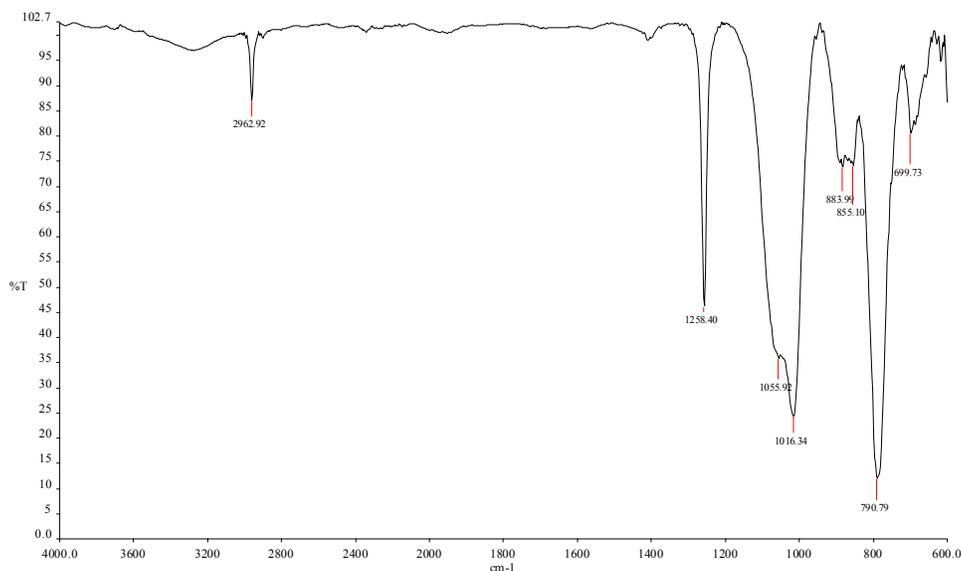
valores menores a 80 °C, y que es necesario un calentamiento a temperaturas mayores a 120 °C para remover el agua que se encuentra en las primeras esferas de hidratación de los grupos hidrofílicos de los intercambiadores iónicos. Concordando con estas afirmaciones, después del calentamiento a 25 °C las bandas de 3380 cm<sup>-1</sup> y de 1170 cm<sup>-1</sup> disminuyen considerablemente sin desaparecer completamente, lo que sugiere una deshidratación de la membrana la cual no es completa aún después de 24 h de calentamiento. Cuando se calientan las membranas a 150 °C por 30 min se observa la deshidratación de los grupos sulfónicos la cual se evidencia por la desaparición de las bandas correspondientes a los puentes hidrógeno y de los estiramientos S-O-H, al tiempo que aparecen las señales entre 1355 – 1340 cm<sup>-1</sup>, 910 – 890 cm<sup>-1</sup> y el corrimiento de la señal de 1120 a 1170 cm<sup>-1</sup>, las cuales son típicas de ácidos sulfónicos anhídridos cuando pasan de su forma disociada a su forma no disociada.



**Figura 3.5** Espectros de FTIR de las membranas preparada con el material SPS – 24 % equilibrada en agua (superior), después de 24 h a 25 °C (medio) y después de 30 min a 150 °C.

### 3.6.3.1.2 FTIR de la fase de siloxanos

Por medio de análisis de infrarrojo se analizaron los precursores de la red de polisiloxano.

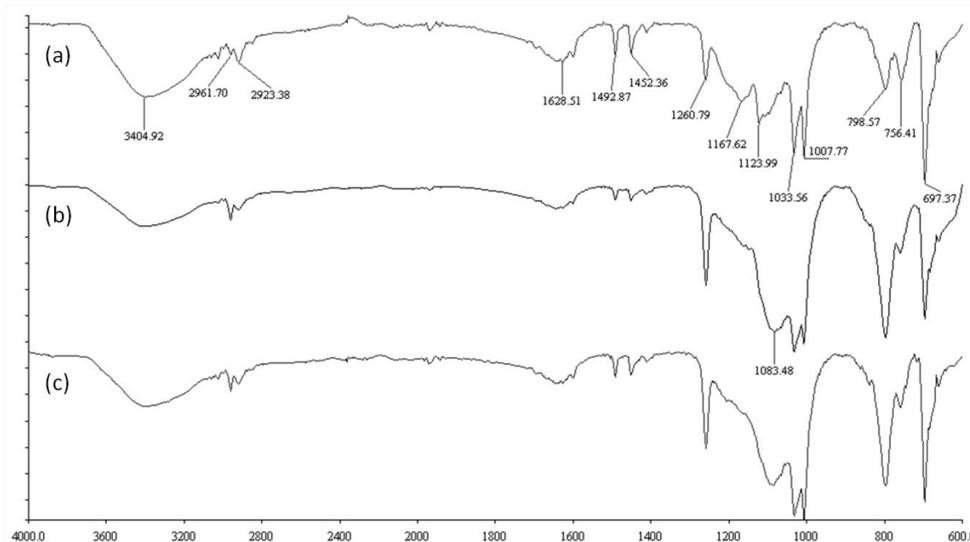


**Figura 3.6 Espectro de Infrarrojo del poli(dimetilsiloxano) comercial**

La Figura 3.6 muestra el espectro de infrarrojo del poli(dimetilsiloxano), el grupo Si – CH<sub>3</sub> se reconoce por la banda definida en 1260 cm<sup>-1</sup>, junto con una banda intensa entre 865 – 750 cm<sup>-1</sup>, la banda de intensidad relativamente baja en 860 cm<sup>-1</sup> es representativa de copolímeros D (dimetilsiloxano).

Los siloxanos muestran una banda muy intensa en la región de 1130 – 1000 cm<sup>-1</sup>. Entre más larga sea la cadena de siloxanos la banda se hace más ancha y compleja. En el caso de PDMS se presentan dos bandas distintivas de intensidad similar a 1090 y 1020 cm<sup>-1</sup>. Se puede constatar la homogeneidad de la mezcla de polisiloxanos observando la homogeneidad de estas dos bandas; entre mayor sea la dispersión de tamaños de cadena, se observarán más irregularidades en esta banda. El grupo terminal Si-OH muestra una banda ancha en 3400 – 3200 cm<sup>-1</sup>.

### 3.6.3.1.3 FTIR de las membranas híbridas



**Figura 3.7** Espectros de Infrarrojo para las membranas híbridas (a) HSPSØ-30; (b) HSPSP-30-10; (c) HSPST-30-10.

La Figura 3.7.a muestra la membrana formada con una red de siloxanos no entrecruzada, presentando las señales características del polímero sulfonado y de la red de polisiloxanos D<sup>2</sup>.

La Figura 3.7.b. muestra una membrana híbrida formada utilizando al feniltrimetoxisilano como entrecruzante, se puede observar la banda de 1430 cm<sup>-1</sup>, la cual es característica del enlace Si-fenilo. La aparición de un hombro en la señal de 1080 cm<sup>-1</sup> se debe a la banda 1120 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde al enlace Si-C<sub>aromático</sub>, las bandas de identificación en la región de 760 – 690 cm<sup>-1</sup> no se observan por la presencia del fenilo del poliestireno.

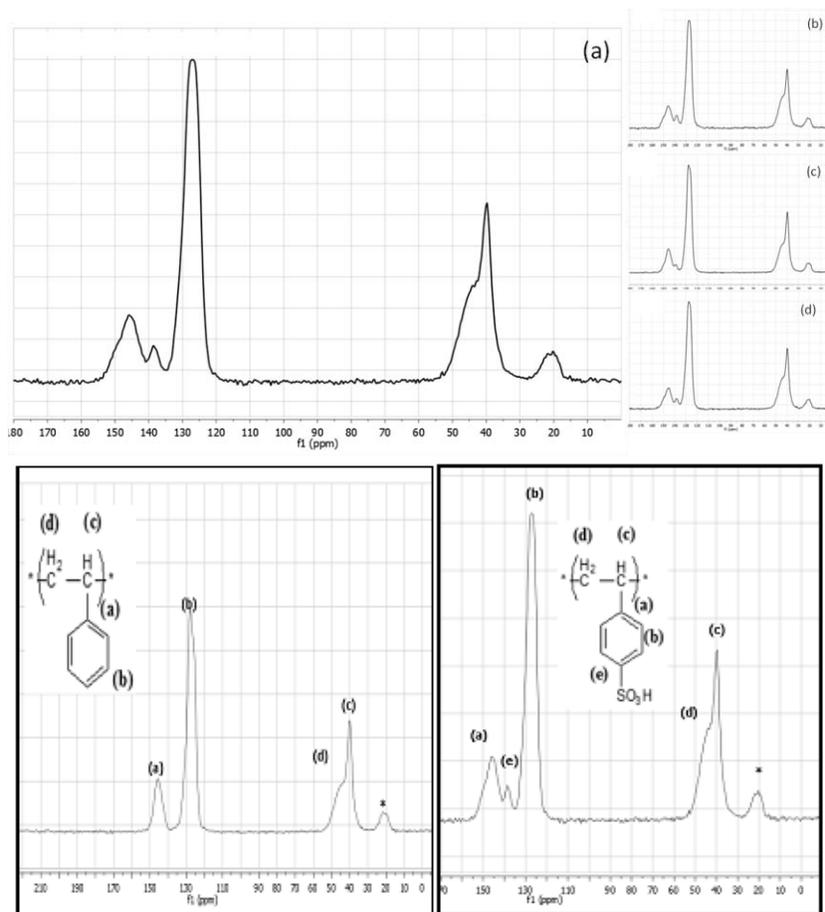
La Figura 3.7.c muestra una membrana híbrida con tetraetoxisilano como entrecruzante. Las bandas características del TEOS (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O) desaparecen con la salida del etanol al momento de la condensación. Sin embargo, se puede observar la desaparición de la doble banda en 1100 cm<sup>-1</sup>, para dar paso a una banda sencilla en 1080 cm<sup>-1</sup> lo que indica la desaparición del enlace Si-OEt para formar enlaces Si-O-Si.

El no observar mayores modificaciones en los espectros de las membranas respecto a los de los precursores parece indicar que no ocurre la formación de enlaces covalentes entre las fases orgánicas e inorgánicas de la membrana.

### 3.6.3.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN)

#### 3.6.3.2.1 <sup>13</sup>C RMN

Los espectros obtenidos se muestran a continuación



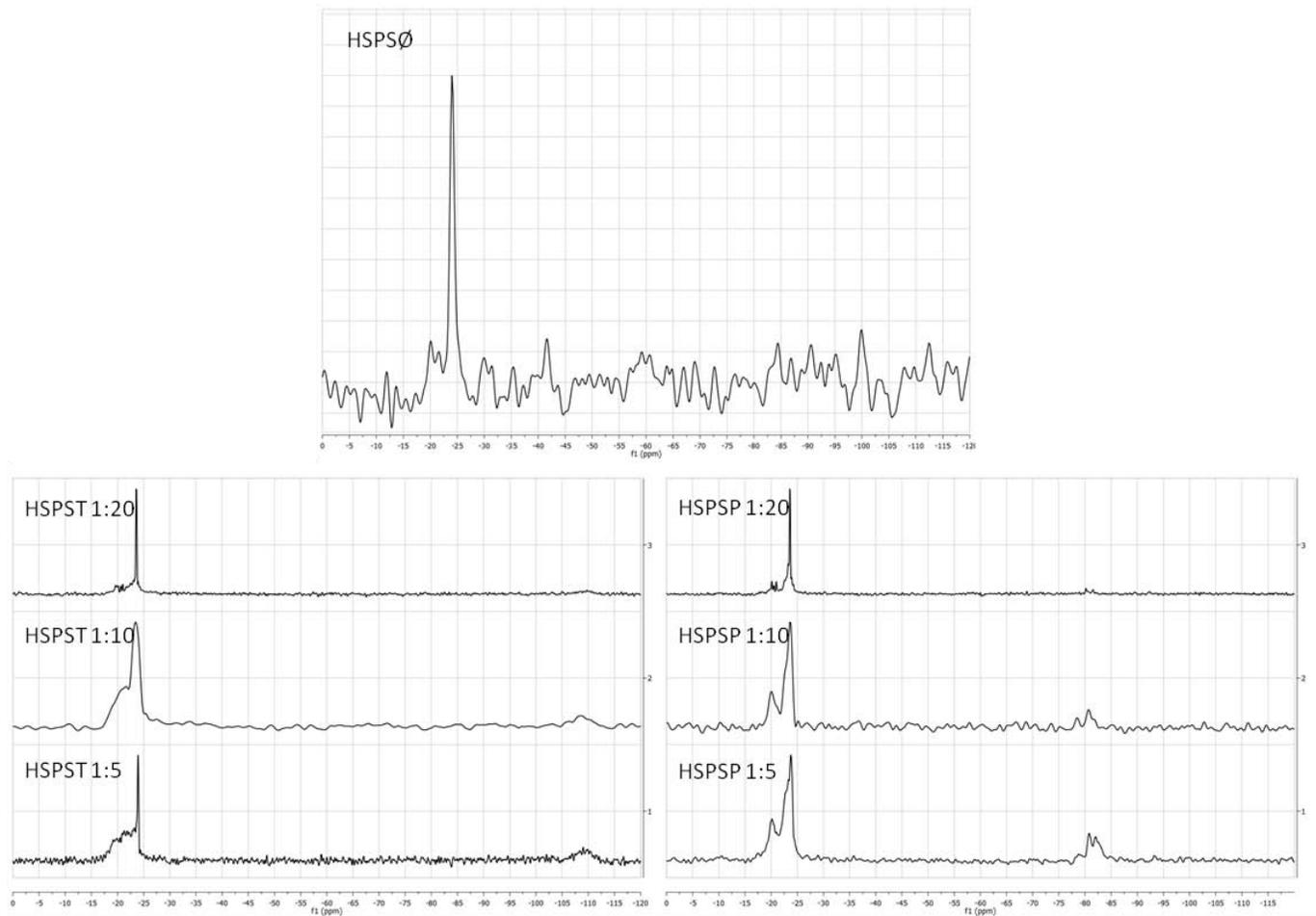
**Figura 3.8** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para el material PS antes (izquierda) y después (derecha) de la sulfonación.

En los espectros se muestran las señales de los carbonos asociados al poliestireno. Al sulfonarse el material se observa la modificación de la señal del carbono aromático, en 138 ppm. En las membranas híbridas no se observan señales correspondientes a grupos metóxido o etóxido, lo que indica la condensación total de la fase de siloxanos.

### 3.6.3.2.2 $^{29}\text{Si}$ RMN

Para el análisis de la estructura de la red de polisiloxanos, se obtuvieron espectros de los precursores de la fase de siloxanos por  $^{29}\text{Si}$  RMN en líquidos. Para PDMS, TEOS y PTMS las señales se observaron en -21, -78 y -54 ppm respectivamente, las cuales fueron asignadas a las estructuras de silicio  $D_0^2$ ,  $Q_0^0$  ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) and  $T_0^0$   $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ .

El espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para las membranas conteniendo únicamente PDMS muestra una señal alrededor de -24 ppm lo cual indica cadenas largas de silicio D (polisiloxanos con dos grupos orgánicos unidos al átomo de silicio) con un largo de cadena mayor a 10 unidades ( $D_{>>10}^2$ ), de acuerdo a la literatura[128].



**Figura 3.9 Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  para la membranas híbridas conteniendo entrecruzante. TEOS (izquierda) y PTMS (derecha)**

La Figura 3.9 muestra los espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  para las membranas híbridas que contienen como entrecruzante al tetraetoxisilano (HSPST) y al feniltrimetoxisilano (HSPSP) y diferentes relaciones molares entrecruzante:PDMS.

En las membranas HSPST el desplazamiento de las señal de TEOS  $Q_0^0$  ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) de -78 ppm a -108 ppm se atribuye a la condensación para formar unidades  $Q_4^4$  ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ). De la misma manera la señal de PTMS  $T_0^0$  ( $\text{PhSi}(\text{OSi})_3$ ) en -54 ppm se desplaza a -80 ppm al formarse las estructuras  $T_3^3$  ( $\text{PhSi}(\text{OSi})_3$ ). La ausencia de señales intermedias entre los desplazamientos indica que no existen estructuras en donde no haya el máximo de enlaces Si – O – Si.

Se puede observar para el rango de desplazamientos entre -15 y -27 ppm la aparición de múltiples señales, debidas a la presencia de cadenas de PDMS con diferentes longitudes ( $1 \leq D_{\text{Total}}^2 \leq 10$ ). Las señales de los silicios  $D^2$  se ubican a menor campo a medida que las cadenas que integran son más cortas, así las señales localizadas a campos menores que -24 ppm indican cadenas cortas debidas a

la co-condensación de los monómeros entrecruzantes. En consecuencia, la cantidad de estas cadenas debe de incrementarse conforme aumenta la cantidad de entrecruzante en relación al PDMS y esto se hace evidente observando las diferencias entre los diversos espectros.

Las diferencias entre los espectros de las membranas HSPST y HSPSP con diferente relación de entrecruzantes pueden ser estudiadas con base en un análisis de las relaciones entre las áreas integradas para cada tipo de silicio del PDMS. Las áreas relativas  $D^2_{n>>10}$  and  $D^2_{total}$  se pueden determinar a partir de los espectros, y los valores de la relación  $D^2_{n>>10} / D^2_{total}$  son calculados (Tabla 3.3). Las membranas HSPST muestran una relación menor a los valores de las membranas HSPSP indicando un mayor número de cadenas cortas cuando el TEOS es utilizado. Las diferencias en los valores de  $D^2_{n>>10} / D^2_{total}$  da una idea de la magnitud del entrecruzamiento de la fase de polisiloxanos; ya que el TEOS tiene una funcionalidad de 4 y el PTMS únicamente de 3, los silicios  $D^2$  son más prevalentes en las cadenas cortas para las membranas que utilizan TEOS como entrecruzante.

**Tabla 3.3 Caracterización de las cadenas de PDMS por  $^{29}\text{Si}$  RMN**

Membrana	Desplazamiento de los átomos de Si $D^2_{n>>10}$	Relación de Áreas $D^2_{n>>10} / D^2_{total}$
HSPSØ-20	-24.03 ppm	1.000
HSPST-20-5	-23.85 ppm	0.206
HSPST-30-10	-23.97 ppm	0.407
HSPST-20-20	-23.94 ppm	0.544
HSPSP-20-5	-23.22 ppm	0.551
HSPSP-30-10	-23.78 ppm	0.601
HSPSP-20-20	-23.60 ppm	0.808

### 3.6.3.3 Análisis de las propiedades estructurales: Toma de Agua, Capacidad de intercambio y Conductividad.

#### 3.6.3.3.1 Estudios preliminares

Para poder evaluar la influencia de la adición de la fase de siloxanos conteniendo TEOS como agente entrecruzante en las propiedades de las membranas preparadas se realizó un diseño de experimentos multivariantes por triplicado. En varios ejemplos en la literatura se ha demostrado la conveniencia de utilizar un análisis de multivariantes para describir o predecir los fenómenos bajo estudio[129]. En este contexto se realizó una matriz Doehlert de dos variables y siete niveles[130], con las cantidades de poliestireno sulfonado y fase de siloxanos como los factores a estudiar (Tabla 3.4). Como parámetros de respuesta se incluyeron la relación en masa de polisiloxano / poliestireno sulfonado, la toma de agua, el espesor hidratado y la capacidad de intercambio protónico. Debido a que los primeros resultados mostraron que las membranas perdían homogeneidad al usar una alta proporción de fase de siloxanos; produciéndose estructuras escamosas causadas por la incompatibilidad de la fase de siloxanos con el polímero orgánico, las membranas fueron

preparadas en el rango de 0.11 g – 0.29 g de SPS y de 25 – 100 mL (entre 22 y 89 mg) de SP TEOS 1:10.

La plasticidad de las membranas secas parece ser un resultado directo de la cantidad de poliestireno que contienen, produciéndose membranas más rígidas y quebradizas conforme aumenta la cantidad de fase de siloxanos que contienen. Las membranas húmedas fueron flexibles en todos los casos y útiles para la determinación de toma de agua y IEC.

**Tabla 3.4 Matriz de Doehlert para membranas HSPST utilizando SPS-19**

Experimento	Valores experimentales			Porcentaje fase de siloxanos	Valores codificados	
	Fase siloxanos (μL)	Fase siloxanos (mg)	PSP-19 (g)		Fase siloxanos	SPS-19%
<b>1</b>	50	45	0.2	22.5	0	0
<b>2</b>	100	89	0.2	44.5	1	0
<b>3</b>	75	67	0.287	23.3	0.5	0.866
<b>4 (blanco)</b>	0	0	0.2	0.0	-1	0
<b>5</b>	25	22	0.113	19.5	-0.5	-0.866
<b>6</b>	75	67	0.113	59.3	0.5	-0.866
<b>7</b>	25	22	0.287	7.7	-0.5	0.866

Para la preparación de las membranas fue necesario definir el disolvente adecuado para lograr una disolución homogénea de las dos fases durante el proceso de mezclado. Se evaluaron disolventes orgánicos como acetona, diclorometano y mezclas cloroformo / etanol en diferentes proporciones. Se utilizó la mezcla cloroformo: etanol 70:30 ya que permitía obtener membranas homogéneas e integras.

Las membranas se mantuvieron en agua destilada hasta el equilibrio. Los perfiles de hidratación de las membranas mostraron que el equilibrio era alcanzado en todos los casos después de las 45 h, tiempo a partir del cual se mantuvieron constantes. Todos los estudios posteriores se realizaron con membranas equilibradas en agua destilada por una semana. Al cotejar la relación fase de siloxanos / polímero con los perfiles de hidratación se observa que aquellas membranas con mayor proporción de fase de siloxanos presentan el menor porcentaje de hidratación, además de presentar cinéticas de hidratación más lentas. La excepción es la membrana (2) en la cual aparece un ligero aumento en la velocidad de hidratación, el cual se explica al analizar la matriz de Doehlert

**Tabla 3.5 Matriz de Doehlert (hidratación)**

Experimento	Variables experimentales		Respuesta	
Membrana	Fase siloxanos (mg)	SPS-19% (g)	% Hidratación (4 días)	Espesor hidratado (cm)
1	45	0.2	61.18	0.0118
2	89	0.2	62.10	0.0204
3	67	0.287	65.42	0.0231
4	0	0.2	78.50	0.0126
5	22	0.113	72.79	0.0087
6	67	0.113	57.49	0.012
7	22	0.287	67.26	0.0184

La capacidad de intercambio protónico fue determinada por titulación directa con NaOH. En la Tabla 3.6 se muestran los promedios obtenidos.

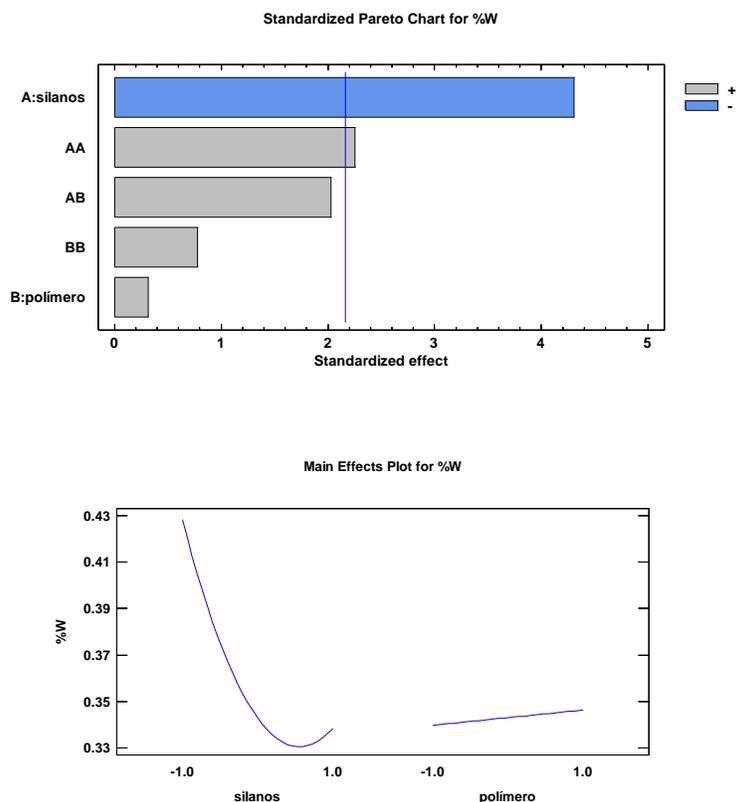
**Tabla 3.6 Matriz de Doehlert (capacidad de intercambio protónico)**

Experimento	Variables experimentales		Respuesta
Membrana	Fase Siloxanos (mg)	SPS-19% (g)	CIP experimental (meq / g)
1	45	0.2	1.40 ± 0.05
2	89	0.2	1.38 ± 0.05
3	67	0.287	1.48 ± 0.04
4	0	0.2	1.59 ± 0.01
5	22	0.113	1.43 ± 0.03
6	67	0.113	1.27 ± 0.04
7	22	0.287	1.57 ± 0.06

Al término de los experimentos, el análisis estadístico de los datos fue realizado utilizando el programa Statgraphics Centurion XVI.

#### 3.6.3.3.1.1 Influencia sobre la toma de agua.

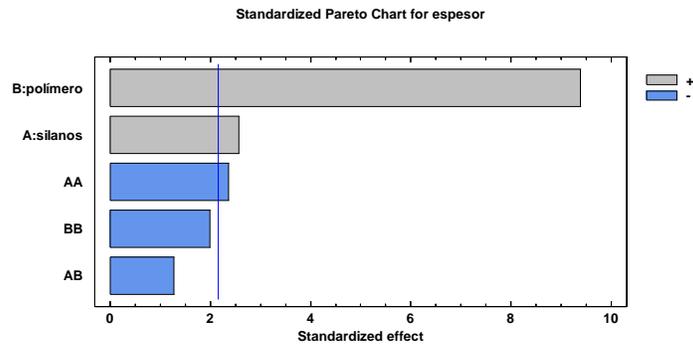
Un diagrama de Pareto indica que este parámetro depende exclusivamente de la cantidad de poliestireno sulfonado presente. Incrementar la cantidad de SP causa un decremento del contenido de agua lo que se explica si describimos la fase de siloxano como un material completamente hidrofóbico. Esto concuerda también con una cinética de sorción más lenta como se observó en el estudio de los perfiles de hidratación. En el entendido que la sorción de agua es debida a los grupos sulfónicos en el poliestireno sulfonado, del efecto despreciable del SPS se puede concluir que no aparece ninguna interacción al aumentar la cantidad de poliestireno en la membrana y por lo tanto la toma de agua es una propiedad intensiva.



**Figura 3.10 Diagrama estandarizado de Pareto para la hidratación de las membranas híbridas.**

**3.6.3.3.1.2 Influencia sobre el espesor de las membranas hidratadas.**

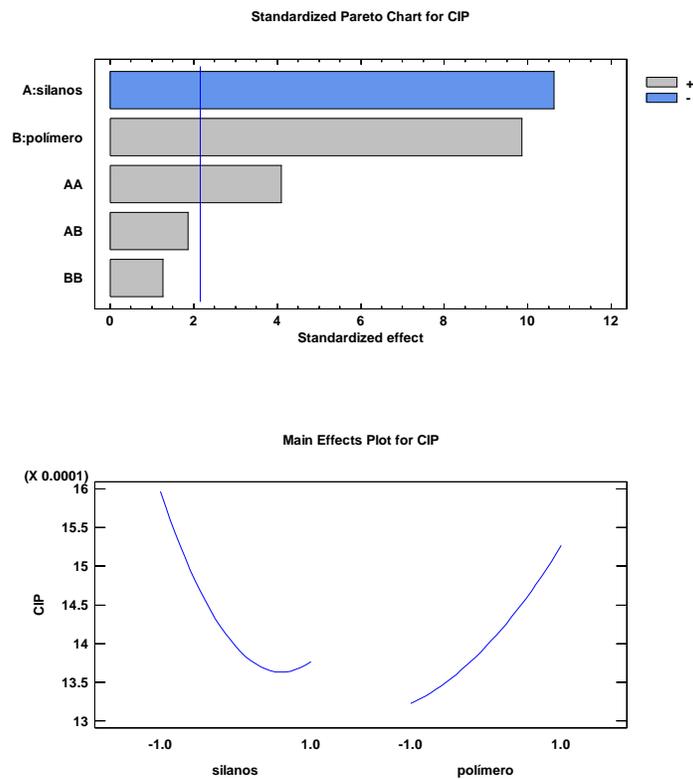
Al estudiar la influencia sobre el espesor de la membrana hidratada se observó que es principalmente el polímero sulfonado quien contribuye al espesor de la membrana, teniéndose una pequeña contribución de la red de polisiloxanos debido a la variación en el contenido de fase de silanos en la membrana. El hinchamiento debido a la matriz de poliestireno sulfonado era esperado y representa uno de los principales problemas con este tipo de membranas: su baja estabilidad estructural frente a la hidratación.



**Figura 3.11 Diagrama estandarizado de Pareto para el espesor de las membranas híbridas hidratadas.**

### 3.6.3.3.1.3 Influencia sobre la capacidad de intercambio protónico

El diagrama de Pareto nos muestra un incremento en la capacidad de intercambio iónico en la membrana debido al incremento de la matriz polimérica y un efecto contrario al aumentar la fase de polisiloxanos. Este estudio demuestra que la presencia de la fase de siloxanos no modifica ni bloquea los sitios intercambiadores en el esqueleto del poliestireno sulfonado, debido a que el comportamiento de la capacidad de intercambio iónico es casi lineal conforme el radio de peso SP : SPS aumenta.



**Figura 3.12. Diagrama estandarizado de Pareto para la capacidad de intercambio protónico de las membranas híbridas.**

### 3.6.3.3.2 Propiedades macroscópicas de las membranas

Los valores de la toma de agua, la capacidad de intercambio iónico formal y de conductividad para el material SPS-24 y las membranas híbridas preparadas, así como del Nafion® 117 que se utilizó como referencia, se presentan en la Tabla 3.7

**Tabla 3.7 Propiedades de las membranas HSPS (toma de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad a 95% RH para 30 °C y 80 °C)**

Membrana	WU % (±1.5%)	IEC (meq / g)	Conductividad (mS / cm)	
			30 °C	80 °C
Nafion® 117	20.9	0.95	42.0	87.6
SPS 24.0%	98.0	1.88	32.7	111.9
HSPSØ-10	94.6	1.82	44.1	165.3
HSPSØ-20	77.7	1.58	50.6	155.1
HSPSØ-30	70.8	1.49	42.7	137.16
HSPST-10-10	73.5	1.85	35.2	98.3
HSPST-20-5	70.0	1.79	N.D.	
HSPST-20-10	73.0	1.81	23.4	72.4
HSPST-20-20	71.0	1.81	17.9	70.2
HSPST-30-10	63.5	1.50	20.7	50.94
HSPSP-10-10	75.7	1.85	54.2	165.1
HSPSP-20-5	71.0	1.82	83.2	200.3
HSPSP-20-10	72.6	1.77	52.8	144.9
HSPSP-20-20	70.2	1.78	37.8	109.1
HSPSP-30-10	66.8	1.53	46.2	106.9

#### 3.6.3.3.2.1 Toma de agua

La toma de agua en las membranas híbridas es dependiente principalmente en la densidad de los sitios sulfónicos, los cúmulos iónicos y de la naturaleza hidrofílica del material híbrido. Como se observa en la Tabla 3.7, existe una relación directa entre el incremento de fase de siloxanos en la membrana y la reducción en la toma de agua. De acuerdo a los resultados observados, la introducción del PDMS en el material sulfonado (HSPSØ) ocurre en desmedro de la naturaleza hidrofílica del material, haciéndolo menos susceptible a hincharse debido a la densidad de sitios iónicos en el material[131]. El decremento en la toma de agua es más evidente en las membranas HSPST y HSPSP donde, además de la introducción de la fase de polisiloxanos, se pueden suponer efectos adicionales por la formación de la red tridimensional debido a la introducción de los entrecruzantes, independientemente de la relación entrecruzante : PDMS. Estas observaciones se encuentran en concordancia con las reportadas por Kalaw et al[132] para membranas híbridas a base de ácido 3-trihidroxisilil-1-propan sulfónico / bis[(3-metildimetoxy-silil)propil]- propilen óxido. La existencia de estructuras de siloxanos completamente condensadas produce redes entrecruzadas hidrofóbicas, lo que contribuye a disminuir la toma de agua de las membranas híbridas resultantes[133,134].

### 3.6.3.3.2 Capacidad de intercambio iónico

La introducción de la red de polisiloxanos tiene un efecto directo en la reducción de la capacidad de intercambio iónico en los materiales híbridos aún cuando grupos hidróxilo están presentes en la red de siloxanos, debido que estos grupos hidroxilo no tienen la fuerza ácida necesaria para proveer de protones libres a la estructura[123,134,135]. En general, conforme aumenta la capacidad de intercambio iónico, la toma de agua del material también se incrementa, como se puede observar en la Tabla 3.7. Comparando las membranas HSPSØ con aquellas que fueron preparadas con la misma cantidad de fase de siloxanos pero conteniendo ya sea TEOS o PTMS, se observa que las primeras tienen una menor CIP. Una posible explicación se puede dar a través de la reacción de polimerización ya que cuando una cadena de PDMS polimeriza, pierde una molécula de agua, lo cual es un peso relativamente pequeño al compararse con las moléculas de etanol o metanol que pierden el TEOS y el PTMS al polimerizar. Esta disparidad es mayor para el TEOS[136] que para el PTMS[53]. Así por ejemplo, la CIP promedio para la membrana HSPSØ-20 (1.58 meq/g) es menor que la de las HSPSP-20 (1.79 me/g) y las HSPST-20 (1.81 meq/g).

### 3.6.3.3.2.3 Estado del agua dentro de las membranas híbridas

Dentro de los materiales hidrofílicos, el agua que se encuentra sorbida suele encontrarse ya sea confinada en cúmulos entre las cadenas poliméricas o en las esferas de hidratación de los grupos polares, interaccionando directamente o a través de otras moléculas de agua. A bajos contenidos de agua, la mayor parte de las moléculas de agua pueden interaccionar con los grupos polares y son no-congelables. Conforme se incrementa el contenido de agua, el agua se encuentra dentro de la estructura del polímero y se comporta como agua de bulto congelable (20). En los polímeros hidrofóbicos, debido a sus propiedades intrínsecas, la cantidad de agua absorbida es baja. Sin embargo, en presencia de sitios polares como los grupos sulfónicos, se puede favorecer la sorción de agua ya sea como agua no congelable o como agua de bulto.

En el estudio de los diferentes tipos de agua en las membranas HSPS se observó que el agua absorbida se encuentra preferentemente en forma de agua enlazada no-congelable, debido al poliestireno sulfonado hidrofílico. Para las membranas sin entrecruzante, conforme la cantidad de PDMS aumenta, la cantidad de agua no congelable decrece debido a la naturaleza hidrofóbica de las cadenas de polisiloxano. Comparando las membranas con la misma cantidad de fase de siloxanos, los valores de número de moléculas de agua enlazada por sitio iónico ( $\lambda_b$ ) son mayores para las HSPSØ que para HSPSP y HSPST, lo cual puede deberse a la reducción de espacio disponible cerca de los grupos polares debido al entrecruzamiento. La diferencia se reduce conforme la cantidad de fase de siloxanos aumenta, en el caso de las membranas con 30 % de fase de siloxanos la diferencia es casi inapreciable.

**Tabla 3.8 Estado del agua como número de moléculas de agua por sitio iónico ( $\lambda_i$ ), número de moléculas de agua congelable por sitio iónico ( $\lambda_f$ ), número de moléculas de agua enlazada por sitio iónico ( $\lambda_b$ ) y grado de agua enlazada ( $\chi^b$ ).**

Membrana	$\lambda_t$ mol H <sub>2</sub> O/ mol SO <sub>3</sub> H	$\lambda_r$	$\lambda_b$	$\chi^b$ ( $\lambda_b/\lambda_t$ )
Nafion® 117	12.0	0.7	11.3	94.2%
SPS 24.0%	29.0	0.2	28.8	99.3%
HSPSØ-10	28.9	0.9	28.0	97.0%
HSPSØ-20	27.3	1.2	26.1	95.7%
HSPSØ-30	26.4	2.8	23.6	89.3%
HSPST-10-10	22.1	1.6	20.4	92.5%
HSPST-20-10	22.3	1.6	20.7	92.7%
HSPST-30-10	23.5	1.6	21.9	93.1%
HSPSP-10-10	22.7	0.8	21.9	96.3%
HSPSP-20-10	22.8	0.7	22.1	96.9%
HSPSP-30-10	24.3	0.5	23.8	98.1%

#### 3.6.3.3.2.4 Conductividad protónica de las membranas híbridas a hidratación total y temperatura ambiente

La conductividad protónica de las membranas híbridas a temperatura ambiente se determinó por EIS usando una celda electroquímica con dos electrodos de acero inoxidable. Los valores obtenidos se compararon con los de una membrana de hidrocarburos aromáticos sulfonados (SPS-24) y con una membrana de Nafion® 117. Se pudo observar que la inclusión de la fase de siloxanos disminuye la conductividad de las membranas híbridas conforme aumenta la cantidad de fase de siloxanos, lo cual se relaciona con la disminución de los sitios iónicos disponibles para realizar los mecanismos de conductividad.

Comparado con sistemas donde se puede hacer un control de humedad y temperatura, las mediciones de impedancia determinadas con este tipo de celdas tienen la característica que son muy dependientes de la capacidad de retención de agua de las membranas que se miden. Una serie de análisis que se realizaron en una membrana totalmente hidratada y luego colocada en la celda muestra una caída de la conductividad al paso del tiempo debido a la deshidratación de la membrana por el contacto con el aire, siendo este fenómeno más evidente en membranas más hidrofóbicas. En los resultados esto se observa en una disminución de la conductividad de las membranas conteniendo un entrecruzante en la fase de siloxanos (HSPST y HSPSP) en comparación con las membranas con solo PDMS (HSPSØ). Para que los valores de conductividad de las membranas sean comparables, un análisis adecuado en este tipo de celdas requiere un control estricto de los tiempos al montar la muestra y de que el experimento sea repetido múltiples veces para corregir estadísticamente las desviaciones sufridas por variaciones en la deshidratación de las membranas.

**Tabla 3.9 Propiedades macroscópicas de las membranas híbridas HSPS a temperatura ambiente**

Membrana	Hidratación al equilibrio (%)	Contenido de agua enlazada (%)	Conductividad (mS/cm)	[SO <sub>3</sub> H] (mol SO <sub>3</sub> H / V agua en la membrana)	Relación H <sub>2</sub> O / SO <sub>3</sub> H $\lambda$	Movilidad protónica cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> V <sup>-1</sup>
Nafion® 117	20.5	20.8	37.4	4.39E-02	12.7	8.83E-03
SPS 24%	98	97.2	56.3	1.93E-02	28.7	3.03E-02
HSPS-Ø-10	94.6	94.6	51.2	1.80E-02	30.9	2.95E-02
HSPS-Ø-20	77.6	74.3	30.9	1.94E-02	27.3	1.65E-02
HSPS-Ø-30	70.8	63.2	26.7	1.83E-02	27.0	1.51E-02
HSPS-T-10	73.5	67.9	19.5	2.34E-02	22.0	8.64E-03
HSPS-T-20	72.7	68.2	13.2	2.08E-02	25.1	6.59E-03
HSPS-T-30	63.5	59	8.9	2.08E-02	24.9	4.44E-03
HSPS-P-10	75.7	72.8	12.1	2.25E-02	23.8	5.58E-03
HSPS-P-20	72.6	70.3	10.6	2.07E-02	26.0	5.32E-03
HSPS-P-30	66.8	65.5	7.3	1.98E-02	27.6	3.83E-03

Debido a esto, cuando se realiza correctamente, el análisis de la conductividad a temperatura ambiente y sin control de humedad nos brinda valiosa información sobre las propiedades conductoras y de retención de humedad de la membrana más no sobre el comportamiento de esta dentro de la celda de combustible, donde la humedad y temperatura están reguladas. Además nos brinda un panorama de la conductividad relativa de los materiales sin la necesidad de realizar ensamblajes membrana-electrodo, los cuales requieren comúnmente del uso de GDE (electrodos difusores de gas, por sus siglas en inglés) los cuales al contener platino, aumentan el costo de las determinaciones.

Aunque muchos modelos de celdas electroquímicas permiten determinar la impedancia en atmósfera controlada, el uso de celdas sencillas como la utilizada en este experimento sigue siendo una herramienta confiable para hacer pronósticos sobre que esperar de una membrana en una celda de combustible, así como para determinar características físico-químicas de dichas membranas fuera del ambiente de celda.

### 3.6.3.3.2.5 Movilidad protónica de las membranas

La capacidad de conducir protones en una PEM depende sustancialmente tanto en el contenido de agua dentro de la membrana como en la densidad de sus sitios ácidos. Sin embargo, una correlación entre ellos no siempre es una tarea sencilla debido a que también depende de la naturaleza de la matriz polimérica y, en el caso de las membranas híbridas, en la naturaleza y cantidad de los aditivos añadidos. Esta influencia debida al material, no es fácilmente determinable en un valor numérico que nos permita realizar una comparación directa. Una manera simplificada de estudiar estos fenómenos es la de aproximar el comportamiento de los polímeros conductores al de un ácido en disolución acuosa[137]. Los sitios ácidos en los canales de agua se disocian para formar cationes H<sup>+</sup>, los cuales pueden ser donados a las moléculas de agua cercanas a ellos, de esta manera, la

movilidad protónica de estos canales debe acercarse a la movilidad en las disoluciones acuosas entre mayor sea la cantidad de agua dentro de la membrana.

En las membranas de intercambio protónico, esto se relaciona con la nano separación de los dominios hidrofóbicos e hidrofílicos de las membranas. Una pobre separación de fases en los polímeros sulfonados produce canales más pequeños donde la proximidad de los grupos sulfónicos crea un mayor grado de atracción a los protones comparados con los sitios análogos al Nafion®. Es por ello que los protones en los polímeros sulfonados exhiben menores valores de movilidad en general. Con una menor conectividad también aumenta el camino medio de los protones, lo cual reduce aún más su movilidad[138,139].

Una manera de poder realizar una comparación que involucre la toma de agua, la capacidad de intercambio protónico y la conductividad protónica de las membranas es obtener un parámetro conocido como movilidad protónica. La movilidad protónica es la velocidad de transporte de las especies iónicas cuando son sometidos a un campo eléctrico[140]. Así la conductividad protónica puede verse como una función de la cantidad de acarreadores de carga  $[H^+]$  dentro de un volumen definido, los cuales son transferidos con un cierto valor de movilidad. Extendiendo esta relación a un sistema iónico donde hay una transferencia de protones se obtiene la Ecuación 3.8[140].

$$\sigma = F[H^+]\mu \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad protónica de la membrana, F es la constante de Faraday y  $[H^+]$  la concentración de protones al interior de la membrana

La forma correcta de remplazar concentración de  $H^+$  debería de ser por medio de la actividad de  $H^+$ , sin embargo para estos sistemas es difícil de obtener el coeficiente de actividad. Así mismo, es difícil tomar en cuenta fenómenos como la disociación de los ácidos, la tortuosidad de los micro canales de agua y la proximidad espacial de los grupos ácidos. El contenido efectivo de protones en las membranas puede ser comparable con la concentración analítica de los grupos sulfónicos en lugar de la concentración de protones libres en la disolución. Esta cantidad permite que se determine una conductividad protónica normalizada, haciendo posible observar la contribución de la movilidad protónica y la concentración del ácido a la conductividad protónica obtenida experimentalmente.

$$\sigma = F[SO_3H]\mu \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Donde la concentración del ácido se determina como se muestra en la Ecuación 3.10.

$$[SO_3H] = IEC / (WU \times \rho_w) \times 100 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde  $[SO_3H]$  se refiere a la cantidad de grupos sulfónicos en la PEM, IEC es la capacidad de intercambio iónico determinada por titulación, WU es la toma de agua de la membrana al equilibrio y  $\rho_w$  es la densidad del agua (tomada como el agua de bulto 1g/mL). El valor de  $SO_3H$  representa la concentración total de protones que pueden ser asociados con los sitios sulfónicos ácidos y que,

es razonable suponer, se encuentran totalmente disociados. Los cálculos realizados por Paddison[141] con ácido p-toluensulfónico (una molécula análoga al poliestireno sulfonado) indican una disociación completa cuando el valor de  $\lambda > 6$  con un valor de  $pK_a = -2$ . Como las membranas estudiadas tienen un valor de  $\lambda > 20$ , se puede suponer una completa disociación para todas ellas.

Además del efecto que pueda tener la disociación del protón ácido en su movilidad, existen fenómenos adicionales que pueden afectarla, relacionados con la conectividad y el camino efectivo de los protones. La movilidad será más efectiva cuando haya canales de conducción bien definidos frente a una serie de caminos tortuosos sin salida. Kreuer propuso este concepto para explicar la reducida movilidad del protón en membranas SPEEK frente a membranas de Nafion®[138,142].

Finalmente, no podemos descartar el efecto de la distancia entre los sitios ácidos de la membrana. Cálculos realizados en membranas de Nafion®[143] han demostrado que la velocidad de difusión del protón en la superficie de la membrana es más lenta que en el bulto de la disolución, debido a que el paso de un protón entre un sitio ácido y una molécula de agua debe vencer la atracción electrostática entre el ión sulfónico y el hidrónio. Sin embargo, Eikerling [17,144] sugiere de sus estudios que este fenómeno se ve disminuido cuando la distancia entre los grupos ácidos disminuye y el transporte de protones ocurre entre grupos  $SO_3^-$ , en lugar de ser  $SO_3^- - H_2O$ . Adicionalmente, sus cálculos demuestran que a distancias mayores de 3 Å los campos electrostáticos se homogenizan, por lo que la energía de activación para el movimiento del protón debe ser similar a la del agua de bulto.

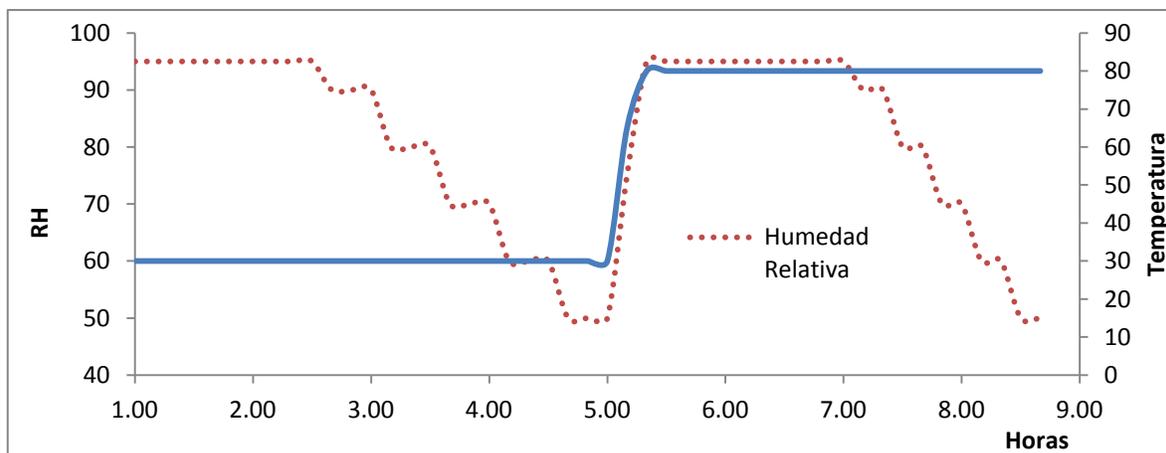
De acuerdo a la Tabla 3.9 se observa que las membranas HSPSØ tiene valores de movilidad protónica superiores ( $\sim 10^{-2}$ ) al resto de las membranas ( $\sim 10^{-3}$ ). Suponiendo una dilución infinita, donde exista suficiente agua en la membrana para que no ocurran interacciones con los sitios ácidos, la movilidad debería ser similar a la de un protón libre en una solución diluida de ácido ( $3.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ )[42]. No obstante, en materiales con una alta densidad de sitios ácidos, la alta concentración de protones libres contribuye a disminuir la energía de activación del enlace de hidrógeno, facilitando el paso del protón a través de los canales de agua y aumentando la movilidad protónica. Este fenómeno puede servir para explicar la disminución de la movilidad protónica conforme aumentamos la cantidad de fase de siloxanos, la cual, al ser hidrofóbica y sin grupos polares, disminuye tanto la cantidad de agua en la membrana como la concentración de protones.

La explicación a la diferencia en valores de movilidad entre las membranas HSPSØ y aquellas que tienen un entrecruzante no puede recaer en la concentración de protones dentro de la membrana, pues, como se observa en la Tabla 3.9, la concentración de protones es menor en las membranas sin entrecruzante. La explicación más sencilla a la disminución de la movilidad es un aumento de la tortuosidad dentro de las membranas. El fenómeno de entrecruzamiento contribuye al incremento de canales con caminos cerrados, reducción de tamaño de poros y a la separación entre sitios iónicos, lo cual disminuye la movilidad. A pesar de estos fenómenos, los valores resultantes de las membranas son similares o mayores a la movilidad de protón en agua y en el caso de las membranas HSPSØ superiores al Nafion®, lo que apunta a que el transporte está facilitado por la alta cantidad de protones en el material sulfonado, así como a la existencia de suficiente agua dentro

de la membrana para poder realizar el transporte cercano a dichos sitios sulfónicos pero no directamente en la primera esfera de hidratación.

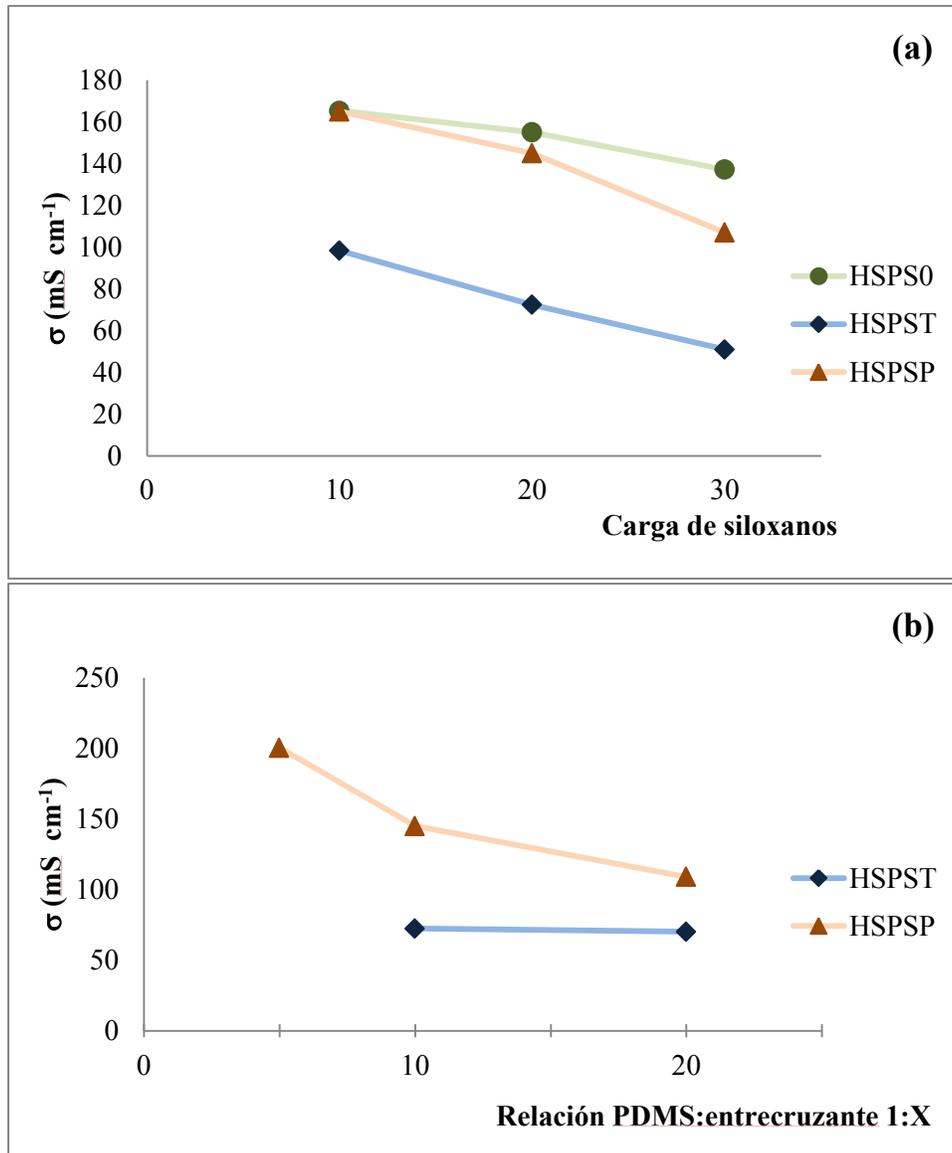
### 3.6.3.3.2.6 Conductividad protónica en función de humedad relativa y temperatura.

La conductividad protónica de las membranas a diferentes valores de humedad (95, 90, 80, 70, 60 y 50 % RH) y de temperatura (30 y 80 °C) fue determinada por medio de un programa de temperatura y humedad controladas en el equipo 740 MTS. El diagrama del programa de temperatura y presión se muestra a continuación.

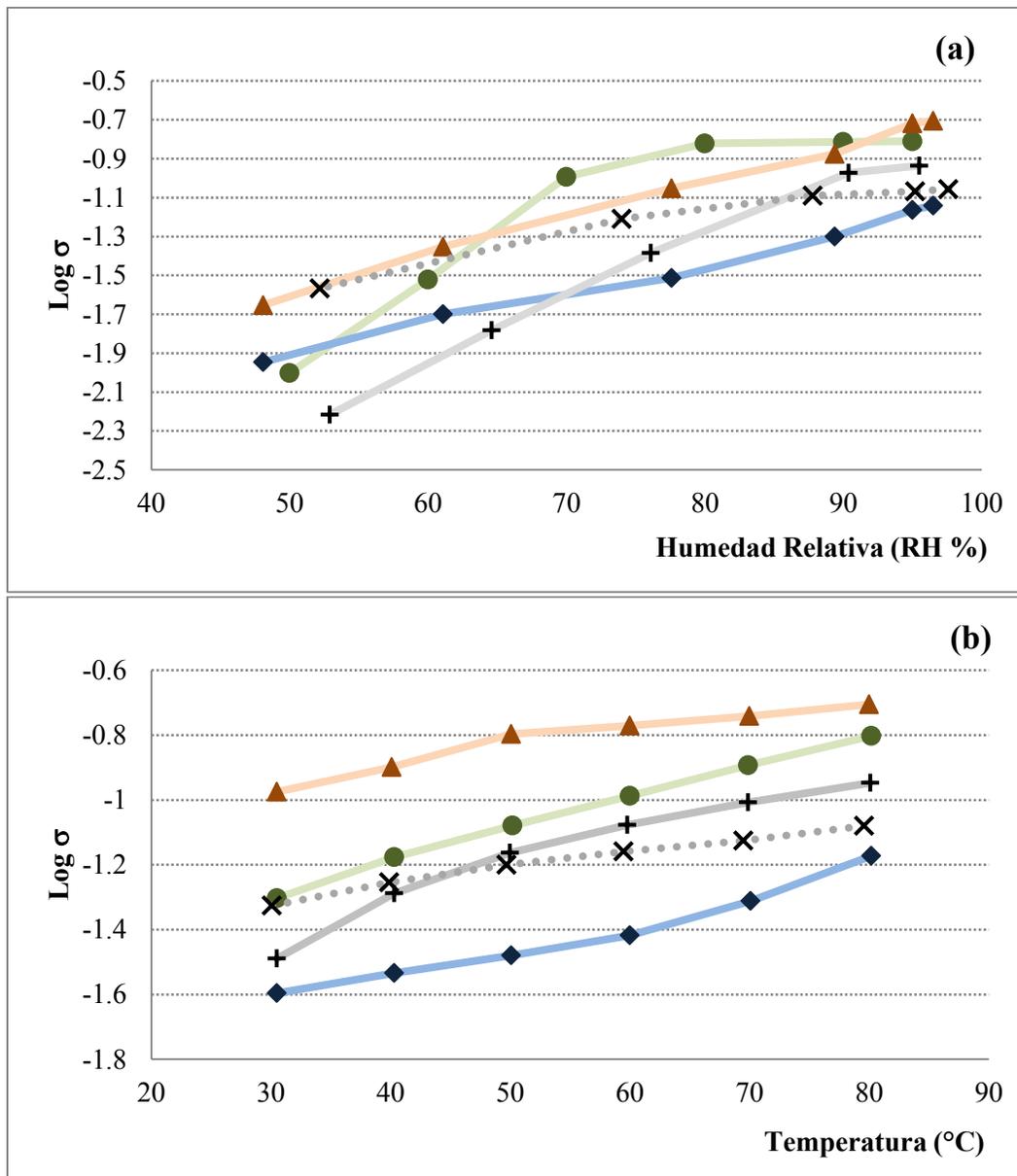


**Figura 3.13 Programa de Humedad y Temperatura para la medición de membranas híbridas con el sistema 740 MTS**

Debido a que tanto la toma de agua como la capacidad de intercambio protónico tienen una influencia importante en la conductividad protónica de las membranas, se puede suponer que aquellas con mejores propiedades sean las que presenten una mayor conductividad [140]. Los resultados en la Tabla 3.7 demuestran que a altas humedades relativas y temperatura ambiente (>90 % y 30 °C), la variación de los valores de conductividad para las membranas híbridas parece depender exclusivamente de la naturaleza de la fase de polisiloxanos y en el agente entrecruzante que contiene. De esta manera, hay un decremento en la conductividad de las membranas HSPST-20 comparadas con las membranas HSPSØ-20 o las HSPSP-20. Este efecto es más evidente cuando las mediciones se realizan a una temperatura elevada (80 °C) donde las variaciones son observadas también para las diversas relaciones entrecruzante : PDMS utilizadas en la fase de polisiloxanos. Para las membranas que contienen únicamente PDMS la conductividad se incrementa cuando se adiciona una pequeña cantidad (HSPSØ-10, 160 mS cm<sup>-1</sup>) con respecto a las membranas de SPS (110 mS cm<sup>-1</sup>), pero este incremento es menor a medida que aumenta la carga de PDMS.



**Figura 3.14** Conductividad de las membranas HSPS a 95% RH y 80 °C, en función de (a) la carga de fase de siloxanos (● HSPSØ 10, 20 y 30, ♦ HSPST 10, 20 y 30 [1:10] y ▲ HSPSP 10, 20 y 30 [1:10]) y (b) la relación PDMS:entrecruzante (♦ HSPST-20-10, HSPST-20-20 y ▲ HSPSP-20-5, HSPSP-20-10, HSPSP-20-20.)



**Figura 3.15 Log  $\sigma$  en función de (a) temperatura a 95 % RH y (b) humedad relativa a 80 °C para las membranas de Nafion® 117 (x, línea punteada), SPS-24% (+, línea continua), HSPSØ-20 (●), HSPST-20-10 (◆) and HSPSP-20-5(▲).**

La conductividad protónica de membranas seleccionadas HSPS, Nafion® 117 y de SPS fue determinada a 95 % RH y graficada como función de la temperatura (Figuras 3.14 y 3.15). La conductividad protónica se incrementa para todas las membranas al elevarse la temperatura. Arriba de 50 °C, las membranas presentan una conductividad mayor que el Nafion® a excepción de la HSPST-20-10. A todas las temperaturas, la HSPSP-20-5 muestra la mayor conductividad protónica (200 mS cm<sup>-1</sup> a 80 °C) incluyendo la membrana de Nafion® (88 mS cm<sup>-1</sup>). Ha sido propuesto que en materiales similares[145] la introducción de anillos aromáticos en la fase inorgánica mejora la organización interna de la estructura del polímero híbrido resultante, lo que tiene como

consecuencia una mejor separación de dominios hidrofílicos e hidrofóbicos dentro del polímero, mejorando la conductividad de la membrana a través de la formación de canales de conducción protónica con mayor definición. En este trabajo, dicha tendencia es más notable conforme la cantidad de grupos fenilo en la red de polisiloxanos se incrementa, de tal manera que la membrana HSPSP-20-5 presenta la mayor conductividad de todas las membranas estudiadas. También es de notar que, cuando ocurre esta interacción, los grupos sulfónicos se mantienen próximos unos a otros permitiendo que tengan una mayor participación en el transporte protónico a través de la membrana[146]. Algo similar debe ocurrir en la membrana HSPSØ-20 donde se observa una mayor conductividad que la membrana de SPS pero no tan elevada como la HSPSP-20-5. La cadena lineal de PDMS puede proveer a la membrana de una estructura más estable. En contraste, la membrana HSPST-20 presenta una menor conductividad, probablemente debido al efecto del alto grado de entrecruzamiento.

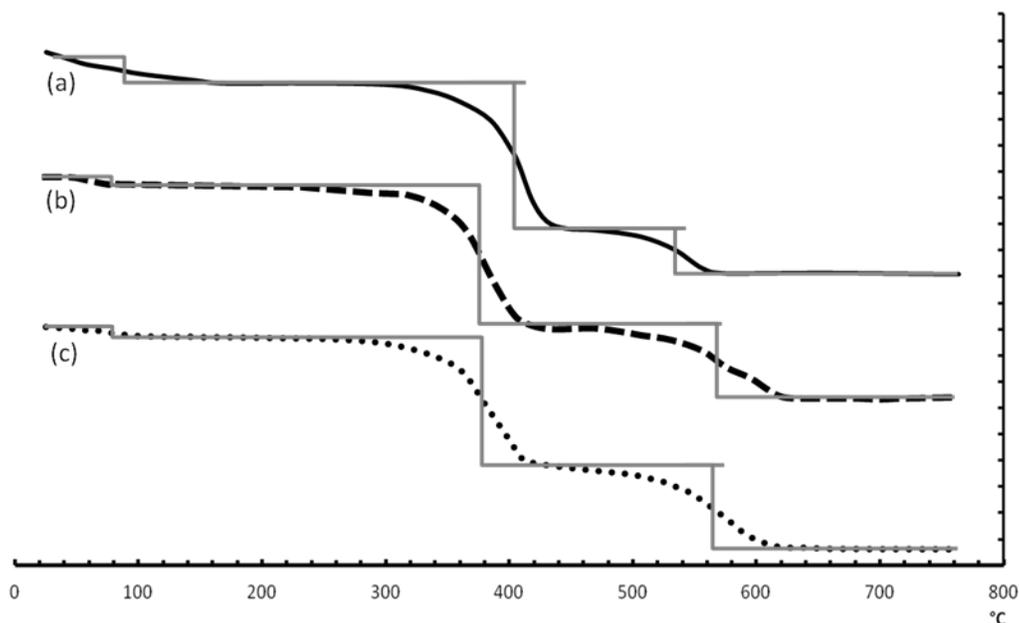
La dependencia de la conductividad a la humedad relativa indica una tendencia de la capacidad de las membranas a retener agua a una determinada temperatura (Figura 3.15.a). Casi todas las membranas mostraron un marcado declive en la conductividad al reducir el valor de humedad relativa. La conductividad de la membrana HSPSP-20-5 mantiene valores arriba del Nafion® a partir de 50 % RH, mientras que la membrana HSPSØ-20 mantiene su conductividad en el intervalo entre 95 – 70 % RH. Debajo de 70% RH las membranas SPS y HSPSØ-20 mostraron la mayor dependencia a la humedad a 80 °C, mientras que HSPSP-20-5 y el Nafion® 117 presentan un comportamiento muy similar para todos los valores de % RH estudiados. Una posible explicación a esto puede relacionarse con la manera en que el agua interactúa dentro del polímero. Los polímeros orgánicos sulfonados generalmente presentan una alta toma de agua a valores altos de humedad y forman cúmulos de agua alrededor de los sitios iónicos sulfónicos. Conforme la cantidad de agua sorbida se incrementa estos cúmulos de agua comienzan a comunicarse a través de la formación de canales de agua, por donde la conductividad protónica puede ocurrir[147]. Cuando la cantidad de agua disponible disminuye (a menor RH), el agua en estos canales se reduce hasta el punto en que la conductividad no puede ocurrir. La capacidad de preservar estos canales de agua a bajos valores de RH se encuentra relacionada con la distribución uniforme de los sitios iónicos dentro de la estructura del material[148]. En el caso de las membranas HSPSØ estudiadas, la presencia de las cadenas inorgánicas en forma de redes lineales semi-interpenetradas permiten que las cadenas poliméricas sean lo suficientemente flexibles para permitir la agregación de los sitios iónicos. Si los sitios iónicos se encuentran homogéneamente distribuidos, se pueden formar canales de conducción donde los cúmulos de agua se comuniquen con una menor cantidad de agua sorbida. En las membranas con fase de siloxanos utilizando un entrecruzante, la red tridimensional previene el movimiento de las cadenas, por lo que, cuando pierden agua no pueden reorganizarse haciendo que el agua dentro de las membranas se encuentre como cúmulos aislados.

#### **3.6.3.4 Análisis térmico de las membranas.**

Las curvas de ATG para la degradación térmica de las membranas HSPS-20 seleccionadas se muestran en la Figura 3.16. Para todas las membranas la degradación ocurre en 3 pasos. La salida de agua residual ocurre entre 30 y 150 °C (< 5%), aunque se ha reportado[149] que la pérdida de agua enlazada y dióxido de azufre ocurre durante todo el intervalo de la degradación del poliestireno sulfonado. La segunda y más importante pérdida (> 60 %) ocurre entre los 350 – 450

°C y es debida a la evolución de metano y subproductos de la degradación del anillo del poliestireno[150,151]. Finalmente, la pérdida observada entre 500 – 600 °C (~ 30 %) combina la evolución de monóxido de carbono de los residuos del esqueleto polimérico, así como el rompimiento del enlace C-Si del PDMS para formar CH<sub>4</sub>[152,153].

Comparando la degradación de las membranas híbridas, se observó que la degradación de los anillos del poliestireno ocurría aproximadamente 20 °C más alta para la membrana HSPSØ-20, lo cual puede deberse a la forma en que interaccionan los anillos aromáticos del SPS en un sistema en que no se encuentran restringidos por la red de polisiloxanos. En contraste la degradación de la cadena de PDMS ocurre a temperaturas más bajas para la membrana HSPSØ-20 (538 °C, 567 °C y 578 °C para HSPSØ -20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10, respectivamente), indicando que el rompimiento del enlace Si-C del PDMS es más sencilla en la ausencia de los entrecruzantes. No se observaron modificaciones debido a la relación entrecruzante : PDMS. Estos resultados demuestran la excelente estabilidad térmica de las membranas HSPS hasta 350 °C.



**Figura 3.16** Curvas de TGA para la degradación térmica de las membranas híbridas HSPSØ-20 (a), HSPST-20-10 (b) and HSPSP-20-10 (c).

#### 3.6.3.4.1 Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)

La temperatura de transición vítrea de las membranas deshidratadas se utiliza como una de las maneras de estudiar la estabilidad térmica de los materiales. Aunque ha sido planteado que una mejor temperatura de transición vítrea resulta en membranas que pueden trabajar a temperaturas más altas en la celda de combustible, los análisis térmicos suelen omitir el hecho de que dentro de la celda la membrana se encuentra hidratada y que el agua absorbida puede actuar como un plastificante y disminuir la temperatura de transición vítrea de la membrana. Así, la determinación de la T<sub>g</sub> fuera de ambientes controlados de humedad puede ser indicativo de la modificación de los materiales por la influencia de la temperatura pero no indica las propiedades de la membrana cuando trabaja en la celda de combustible.

**Tabla 3.10 Temperatura de transición vítrea para las membranas HSPS**

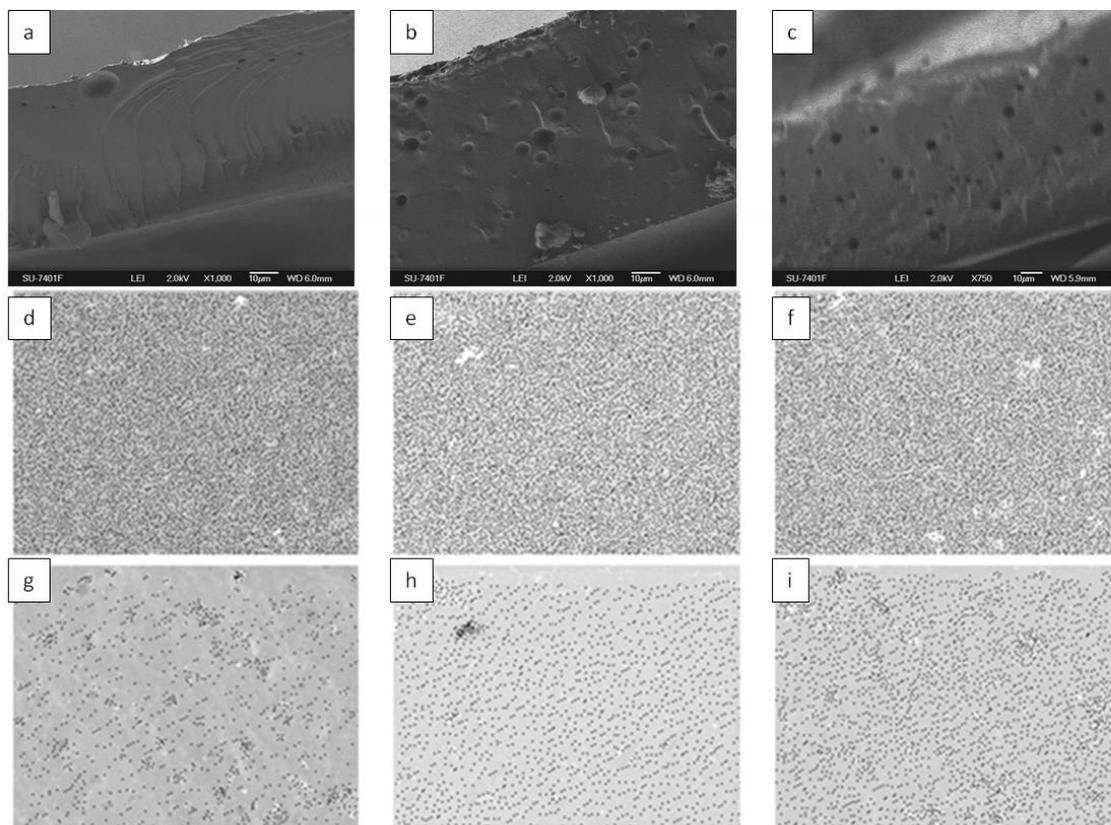
Membrana	Tg (°C)	Membrana	Tg (°C)	Membrana	Tg (°C)
Nafion® 117	140	HSPST-10-10	130	HSPSP-10-10	158
SPS 24% SD	154	HSPST-20-5	156	HSPSP-20-5	162
HSPSØ-10	163	HSPST-20-10	157	HSPSP-20-10	163
HSPSØ-20	149	HSPST-20-20	157	HSPSP-20-20	163
HSPSØ-30	145	HSPST-30-10	161	HSPSP-30-10	163

En la Tabla 3.10 se observa la modificación de la Tg del material SPS por la introducción de la fase de siloxanos. Al añadir una pequeña cantidad de PDMS (HSPSØ-10) observamos un ligero incremento en la Tg de la membrana debido a la introducción de las cadenas inorgánicas de PDMS, para posteriormente decaer al incrementar la carga de fase de siloxanos (HSPSØ-20, HSPSØ-30). En cambio para las membranas conteniendo fase de siloxano con entrecruzante el fenómeno es inverso, a una mayor cantidad de fase de siloxanos aumenta la Tg. Este fenómeno ha sido reportado para la mezcla de polímeros orgánicos que producen un material interpenetrado[154], similar al caso cuando existe una red de polisiloxanos con entrecruzante. Las cadenas lineales de PDMS mezcladas en el poliestireno al ser de naturaleza diferente desordenan los dominios hidrofílicos e hidrofóbicos, lo que disminuye la Tg a pesar de la contribución por parte de las cadenas inorgánicas. En cambio las redes tridimensionales de polisiloxanos restringen el movimiento de las cadenas de poliestireno, produciendo que aumente la temperatura necesaria para disgregarlas.

### 3.6.3.5 Análisis micro estructurales

#### 3.6.3.5.1 Microscopia de barrido electroquímico

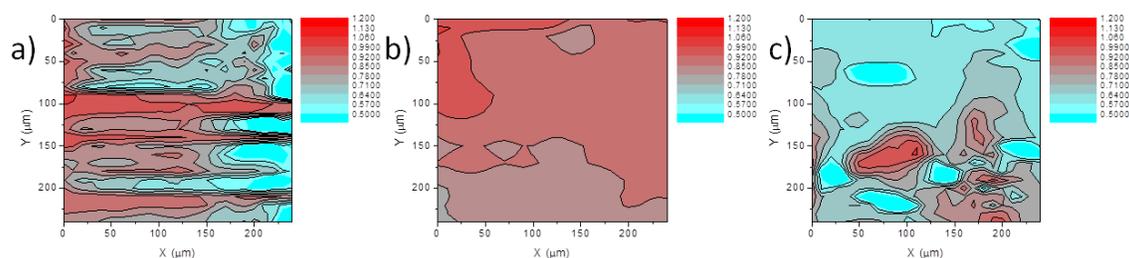
Las micrografías de barrido electroquímico de la superficie y la sección transversal de las membranas híbridas HSPSØ-20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10 (Figura 3.17 a-c) muestran una buena miscibilidad entre los polímeros y la fase de siloxanos al no observarse separación de fases. Los patrones de EDX en la superficie de las membranas HSPS se muestran en la Figura 3.17d-i. Los EDX de silicio en las membranas revelan una distribución de Si homogénea a través de toda la superficie de la membrana. Considerando que en las membranas HSPSØ no hay entrecruzamiento dentro de la red de polisiloxanos, una distribución abierta de las cadenas lineales puede ser observada. En el caso de las membranas HSPST y HSPSP, la formación de una red entrecruzada embebida en la matriz porosa del polímero sulfonado resulta en una distribución más compacta. El patrón de rayos X de azufre (S) combinado con el de silicio (Si) en la superficie de la membrana dan indicios de la miscibilidad entre el polímero orgánico y la red de polisiloxanos. La distribución de azufre que solo puede pertenecer al poliestireno sulfonado se presenta de manera uniforme al igual que la de silicio, lo que indica una completa miscibilidad entre ambas fases.



**Figura 3.17. Micrografías de microscopía de barrido electroquímico de la sección transversal de las membranas HSPSØ-20 (a), HSPST-20-10 (b), and HSPSP-20-10 (c). Las imágenes de EDX para S (d, e, f) y Si (g, h, i) corresponden a la superficie de esas mismas membranas.**

### 3.6.3.5.2 Mapa de actividad superficial SECM

En la Figura 3.18, se muestran áreas de  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  para las membranas HSPSØ-20, HSPST-20-10 y HSPSP-20-10. Una corriente normalizada ( $i_t/i_{t,\infty}$ ) decreciente indica una mayor velocidad de transferencia en la interface membrana – solución. La membrana HSPSØ-20, muestra áreas activas relativamente amplias ( $0.6 < i_t/i_{t,\infty} < 0.9$ ) a través del área mapeada, con pequeñas áreas activas confinadas ( $i_t/i_{t,\infty} < 0.6$ ), mientras que las membranas HSPST presentan un área muy homogénea (en términos de actividad) pero con una actividad de transporte baja y valores de corriente normalizada no menores a 0.5. Las membranas HSPSP muestran algunos sitios localizados de aproximadamente 25 – 50  $\mu\text{m}$  de diámetro con corrientes normalizadas menores a 0.5, rodeadas de zonas con corrientes normalizadas de aproximadamente 0.6 – 0.85. La existencia de estos sitios de alta conductividad rodeados por áreas menos activas puede incrementar la conductividad promedio de estas membranas.



**Figura 3.18** Mapas de actividad en la superficie de las membranas HSPSØ-20 (a), HSPST-20-10 (b) and HSPSP-20-10 (c). La escala de color representa corrientes normalizadas en la punta de Pt ( $i_t/i_{t,\infty}$ ).

### 3.6.3.5.3 Análisis de superficie y porosimetría.

Los estudios de área superficial para membranas híbridas seleccionadas se determinaron utilizando nitrógeno de alta pureza y se muestran en la Tabla 3.11. La disminución del área superficial y el ancho de microporo corresponden con una disminución de la porosidad del material. Se pudo observar que las membranas que no tienen entrecruzante presentan la mayor área superficial y la mayor área superficial microporosa, debido a que a pesar de contener a la fase de siloxano, el PDMS no está entrecruzado por lo que no constriñe al polímero orgánico. Las membranas que contienen entrecruzante en la fase de siloxanos muestran una disminución mayor al 70 % en el área superficial y tamaños de microporo menores, probablemente debido a la formación de la red tridimensional de polisiloxano. Este efecto es más evidente para la membrana HSPST que para la membrana HSPSP debido a que el TEOS tiene una mayor capacidad de entrecruzamiento.

**Tabla 3.11** Porosidad de las membranas HSPS

Membrana	Área Superficial m <sup>2</sup> /g	Área Superficial microporosa m <sup>2</sup> /g	Volumen límite del microporo cm <sup>3</sup> /g	Ancho medio del microporo Å
HSPSØ-20	2.0657	4.1926	3.45E-03	15.984
HSPSP-20-10	0.6149	1.1466	9.10E-04	10.468
HSPST-20-10	0.4586	0.8117	6.50E-04	10.477

## 4. MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano

### 4.1 Reactivos

#### 4.1.1 Síntesis del copolímero híbrido de clase II (Sty-TMPS)

Para la preparación de los copolímeros de clase II (Sty-TMPS), se utilizó estireno ( $C_8H_8$ ,  $\geq 99\%$  ReagentPlus®, Sigma-Aldrich), 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS,  $C_{10}H_{20}O_5Si$ , 98%, Aldrich), peróxido de benzoilo (BPO, Luperox,  $(C_6H_5CO)_2O_2$ ,  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich), benceno ( $C_6H_6$ ,  $\geq 99\%$ , Meyer), hexano ( $C_6H_{14}$ ,  $\geq 95\%$ , J.T. Baker), tetrahidrofurano ( $C_4H_8O$ , A.C.S, J.T. Baker). Los grupos siloxano fueron introducidos utilizando polidimetilsiloxano, terminado en hidroxilo (PDMS, Mn 550, Aldrich) y los entrecruzantes tetraetoxisilano (TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$  98% Sigma-Aldrich) y feniltrimetoxisilano (PTMS,  $C_6H_5-Si(OCH_3)_3$ , 97%, ABCR).

#### 4.1.2 Sulfonación del copolímero híbrido[155] (SPS-TMPS)

La sulfonación de los materiales híbridos sintetizados se realizó utilizando ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$  95 – 98% Sigma-Aldrich), anhídrido acético (99.5 %,  $(CH_3CO)_2O$ , J.T. Baker), 1,2-dicloroetano ( $CH_2Cl_2$ , 99.5%, Sigma-Aldrich) e isopropanol ( $C_3H_8O$ , 99.7%, AnalytyKa). Para integrar grupos sulfónicos al polímero también se ocupó la sal sódica del 4-vinilbencensulfonato (SSNa,  $C_8H_7NaO_3S$ ,  $\geq 90\%$ , Aldrich), 2,2'-Azobis(2-metilpropionitrilo) (Px AIBN,  $(CH_3)_2C(CN)N=NC(CH_3)_2CN$ , 98%, Akzo Nobel Chemicals) y dimetilsulfóxido (DMSO,  $(CH_3)_2SO$ ,  $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich).

#### 4.1.3 Preparación de membranas híbridas con el copolímero híbrido de clase II

Una mezcla de cloroformo (99.8%, JT Baker) y etanol (99.5% AnalytyKa) 70:30 v/v se utilizó como solvente en la formación de las membranas. Como membrana de referencia se utilizó una membrana preparada a partir de una solución de Nafion® 117 (~ 5% en disolución de alcoholes alifáticos y agua, Aldrich).

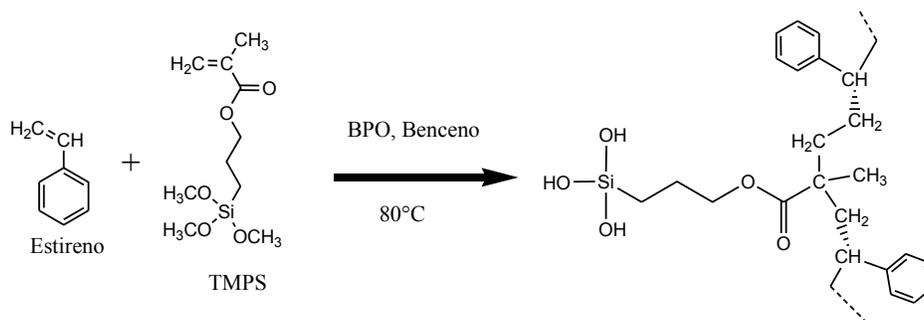
### 4.2 Síntesis del copolímero híbrido (PS-TMPS)

Para la síntesis del material híbrido se siguió una ruta sintética con la finalidad de obtener un material híbrido de segunda generación donde se tuviera un enlace covalente entre el poliestireno sulfonado y el agente de acoplamiento silano.

#### 4.2.1 Síntesis del híbrido clase II por medio de la copolimerización de estireno y TMPS. (Sty-TMPS)

La preparación del material híbrido fue basada en una metodología propuesta en la literatura[156], realizándose una polimerización por radicales libres. Para la obtención del híbrido polimérico se preparó una disolución de 18 g de estireno recién destilado en 100 mL de benceno seco (~ 2 M), a la cual se le adicionó 8.4 mL de TMPS. La mezcla se purgó bajo agitación en atmósfera de nitrógeno por 30 min y se añadió 10% en fracción mol de BPO como iniciador de la reacción. La reacción se agitó vigorosamente y se calentó a reflujo en atmósfera de nitrógeno por 6 h.(Figura 4.1)

Al terminar la reacción, la mezcla obtenida se purificó por precipitación en la cantidad mínima de hexano seco y redisolviendo en tetrahidrofurano, siempre bajo atmósfera de nitrógeno. La purificación se repitió 3 veces, la última redisolución se realizó en 100 mL de tetrahidrofurano. El material obtenido (Sty-TMPS) se protegió de la humedad ambiental, almacenándolo en recipientes de vidrio sellados, los cuales fueron contenidos en un desecador de vidrio previamente purgado y mantenido en atmósfera de nitrógeno para evitar la entrada de aire húmedo.



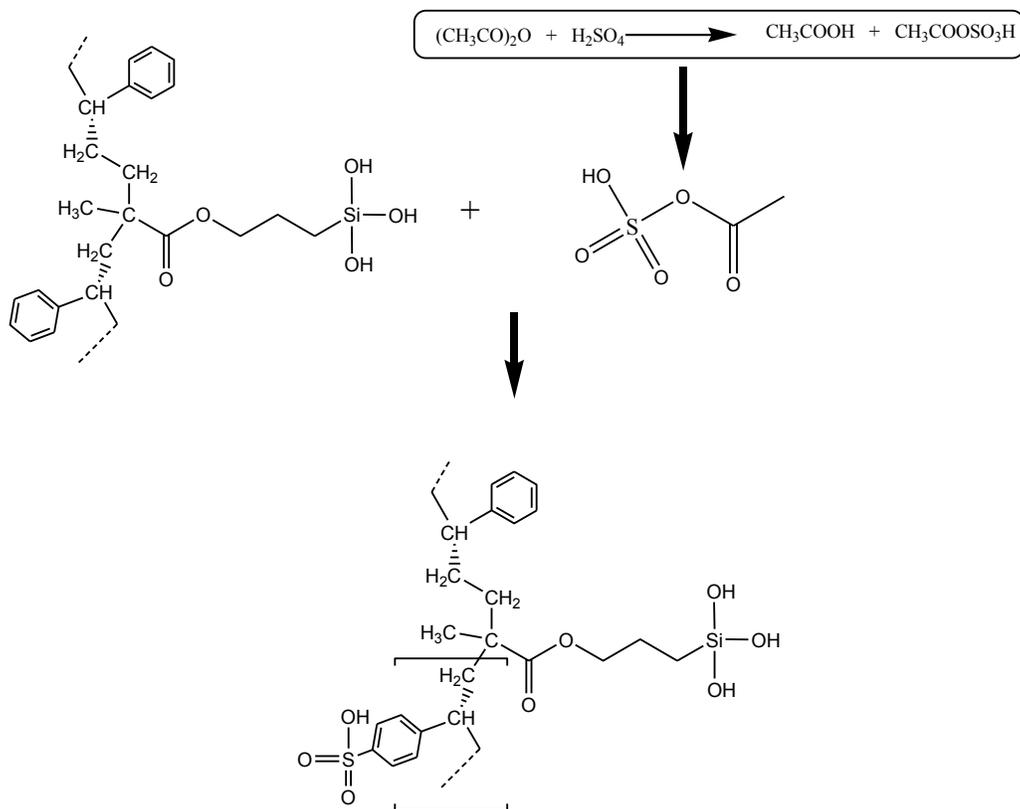
**Figura 4.1 Preparación del híbrido (Sty-TMPS) por copolimerización por radicales libres de estireno y 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato.**

### 4.3 Sulfonación del material híbrido de segunda generación.

Para la sulfonación del material híbrido de segunda generación se probaron diferentes rutas:

#### 4.3.1 Sulfonación del precursor (Sty-TMPS)

Con el propósito de introducir grupos sulfónicos en la estructura del material híbrido se procedió a sulfonar el precursor (Sty-TMPS), antes de realizar la reacción sol-gel con los monómeros silanos. (Figura 4.2) Para ello se utilizó la disolución de tetrahidrofurano y se le añadieron cantidades en relaciones molares de la mezcla de sulfato de acetilo producida agregando ácido sulfúrico concentrado a una disolución de 15 mL de anhídrido acético y diclorometano en un baño de hielo como se describe en el Apartado 3.2 (Sulfonación controlada por relación molar). La mezcla fue puesta a reflujo durante 24 h adicionales y fue reprecipitada en hexano, y se procedió con el producto de acuerdo a la metodología descrita en el Apartado previamente indicado. Este material fue denominado como (SPS-TMPS).

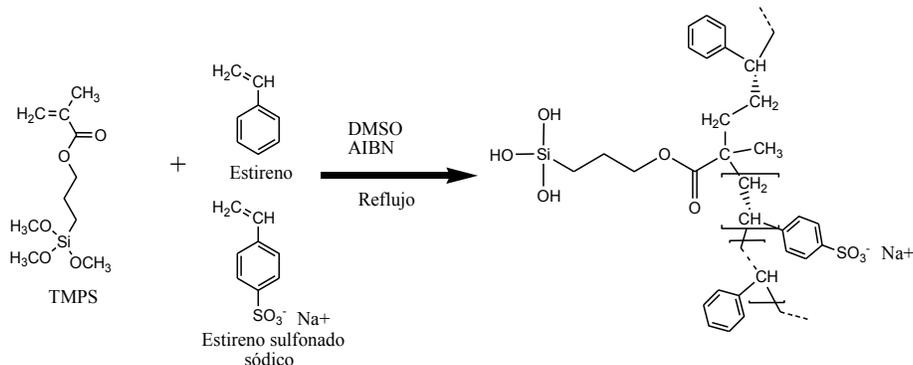


**Figura 4.2. Sulfonación del precursor (Sty-TMPS) por medio de sulfato de acetilo para la obtención de SPS-TMPS**

#### 4.3.2 Síntesis del material híbrido de clase II (Sty-SPS-TMPS) por la copolimerización conjunta de estireno, estireno sulfonado en forma sódica (SSNa) y trimetoxisililpropil metacrilato (TMPS), seguida de la reacción sol-gel con la fase de silanos.

Se preparó el material híbrido modificando la metodología propuesta en el Apartado 4.2.1 para evitar el paso de sulfonación, realizando la polimerización por radicales libres con la utilización de peróxido de benzoilo y de azobisisobutilnitrilo (AIBN). En un matraz de bola se realizó una disolución con 10 mL de estireno recién destilado, 7.71 g de sulfato de estireno sódico (SSNa) y 9.1 mL de TMPS para obtener una mezcla aproximada de 10% p/v de los monómeros estireno y estireno sulfonado en 150 mL de dimetilsulfóxido. El sistema de reacción fue purgado varias veces con ciclos sucesivos de nitrógeno y vacío para asegurar la remoción total de humedad y oxígeno del aire.

A la mezcla se le añadió AIBN como iniciador de reacción en fracción mol 10% en relación con el monómero estireno y se llevó a cabo la reacción a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 h. (Figura 4.3) El reactivo resultante fue precipitado en acetona seca y guardado completamente cubierto en este medio bajo una atmósfera de nitrógeno.



**Figura 4.3 Preparación del híbrido (Sty-SPS-TMPS) por copolimerización de estireno, SSNa y TMPS en DMSO**

#### 4.4 Preparación e inserción de grupos sulfónicos en las membranas híbridas de segunda generación.

##### 4.4.1 Preparación de los filmes híbridos H2-PS.

Para preparar filmes del material híbrido se diluyó la cantidad necesaria de la disolución (Sty-TMPS) con THF hasta obtener una disolución de 5% p/v del polímero. La disolución se agitó mecánicamente en vasos de precipitado de teflón por 30 min, después de los cuales se dispersó 5 mL de esta disolución en un plato Petri de teflón para permitir la evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Las membranas obtenidas fueron retiradas antes de permitir la sequedad completa para evitar su deformación y prensadas mecánicamente hasta sequedad para obtener filmes lisos. Los filmes obtenidos de esta manera fueron secados mediante tratamientos alternados en cámara de vacío y estufa a 70 °C hasta no detectarse un cambio de masa.

Para preparar membranas donde el material híbrido se encuentra entrecruzado con PDMS, TEOS o PTMS, se procedió de la manera anteriormente descrita pero se añadió una cantidad del monómero siloxano elegido antes de comenzar la agitación mecánica. Las membranas obtenidas fueron tratadas de manera similar a la descrita anteriormente.

##### 4.4.2 Sulfonación de los filmes H2-PS.

Los filmes obtenidos en el paso anterior se intentaron sulfonar por medio de sulfonación directa o por medio de un agente sulfonante.

La sulfonación con anhídrido acético se realizó al sumergir los filmes en una disolución de 3.5 mL de ácido sulfúrico y 10 mL de anhídrido acético disueltos en 30 mL de diclorometano. Los filmes se acondicionaron previamente sumergiéndolas por 6 h en diclorometano seco, después de lo cual se colocaron en la mezcla de reacción y se calentó bajo agitación hasta una ligera ebullición. El vaso de reacción se cubrió con un vidrio de reloj para tener un reflujo y se mantuvo la reacción por 5 h.

La sulfonación directa se realizó sumergiendo los filmes en una disolución 1 M y 0.1 M de ácido sulfúrico en THF. Los filmes se acondicionaron previamente sumergiéndolos por 6 h en THF seco e introduciéndolos directamente a la disolución de ácido sulfúrico de 30 a 5 min.

En ambos casos las membranas sulfonadas fueron lavadas con isopropanol y después con agua destilada hasta que las aguas de lavado tuvieran un pH neutro. A continuación fueron sometidas a procesos sucesivos de secado en vacío y horno a 70 °C hasta peso constante y fueron sumergidas en agua hasta su utilización.

#### **4.4.3 Preparación de las membranas H2-SPS.**

Se prepararon membranas híbridas utilizando el material (Sty-TMPS) y poliestireno previamente sulfonado de grado de sulfonación 18% según el procedimiento de sulfonación controlado por relación molar (mencionado en el Apartado 3.2). Los precursores fueron disueltos a homogeneidad en 5 mL de una disolución cloroformo-etanol (70:30) a una concentración de 2% p/v. La mezcla fue vertida en cajas Petri de teflón y se permitió la evaporación casi a sequedad a temperatura ambiente. Las membranas obtenidas fueron retiradas antes de permitir la sequedad completa para evitar su deformación y prensadas mecánicamente hasta sequedad para obtener filmes lisos. Los filmes obtenidos de esta manera fueron secados por tratamientos alternados en cámara de vacío y estufa a 70 °C hasta no detectarse un cambio de masa.

Para preparar las membranas híbridas conteniendo PDMS, TEOS o PTMS, se procedió de la manera anteriormente descrita pero se añadió una cantidad del monómero siloxano elegido antes de comenzar la agitación mecánica. Las membranas obtenidas fueron tratadas de manera similar a la descrita anteriormente.

### **4.5 Caracterización de las membranas**

Los siguientes análisis de caracterización fueron realizados de manera similar a los realizados en el Apartado 3.5 a menos que se indique lo contrario.

#### **4.5.1 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR).**

Los espectros correspondientes fueron obtenidos de la manera descrita en el Apartado 3.5.1.

#### **4.5.2 Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos de <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si (RMN)**

Se realizaron análisis de RMN en líquido para los reactivos y en sólido para las membranas de la manera descrita en el Apartado 3.5.2

#### **4.5.3 Contenido de Agua (WU%)**

El contenido de agua en las membranas fue determinado de manera similar a la medición en el Apartado 3.5.4 aplicando la Ecuación 4.1

$$WU(\%) = \frac{M_{Húmeda} - M_{Seca}}{M_{Seca}} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 4.1}$$

#### 4.5.4 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio protónico formal de las membranas fue determinada de manera similar a la medición en el Apartado 3.5.5 y fue calculada utilizando las Ecuaciones 4.2 y 4.3.[122]

$$IEC_{\text{formal}} = \frac{\%S_{(EA)} \times 10}{MW_{\text{Azufre}}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$IEC_{\text{experimental}} = \frac{\text{Normalidad}_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{Seca}}} \quad \text{Ecuación 4.3}$$

#### 4.5.5 Conductividad protónica.

La conductividad protónica fue determinada por impedancia de corriente alterna utilizando un analizador de impedancia Solartron 1260 en dos modalidades diferentes según se describió en el Apartado 3.5.6.

La conductividad protónica de las membranas fue determinada utilizando la Ecuación 4.4.

$$\sigma(T, RH) = \frac{L}{R(T, RH) \times A_{\text{efectiva}}} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

#### 4.5.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La adquisición de las imágenes de SEM se realizó mediante el procedimiento descrito en el Apartado 3.5.7.

### 4.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.6.1 Síntesis del copolímero híbrido de clase II

Los materiales obtenidos por las diversas rutas sintéticas fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo como una forma de evidenciar el avance de la polimerización. Para poder asegurar la polimerización total se monitorearon las bandas del enlace C=C del TMPS y del estireno.

##### 4.6.1.1 Híbrido de clase II por copolimerización de estireno y TMPS. [(Sty-TMPS)]

Después de las 6 h la mezcla de reacción se precipitó en hexano seco como una sustancia blanca de consistencia pegajosa. El producto obtenido se lavó por disolución/precipitación sucesivas en tetrahidrofurano/hexano en 3 ocasiones. El peso del material recuperado fue de 18.5 g, con un rendimiento de la reacción de 70.3% respecto al peso de los reactivos utilizados.

Debido a las características del grupo silanol del TMPS, el producto reacciona con la humedad del aire para iniciar la reacción sol-gel, produciendo un material sólido insoluble, por lo cual se optó por preparar una disolución en tetrahidrofurano y se guardó en recipientes sellados conteniendo una atmósfera de nitrógeno seco. El copolímero (Sty-TMPS) se caracterizó por espectroscopia infrarroja, pruebas de solubilidad y RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  en filmes preparados únicamente con este material (Identificados como H2PS).

La insolubilidad del material (Sty-TMPS) una vez que se ha secado se relaciona con la aparición de los enlaces Si-O-Si y el entrecruzamiento ocurrido en los grupos silanoles del TMPS. Aunque el

material sorbe solventes no polares como el diclorometano o el tolueno, que son usualmente utilizados para solubilizar al poliestireno, estos disolventes no pueden separar los enlaces que mantienen la estructura sólida del copolímero y por lo tanto son incapaces de solubilizar al material en su totalidad.[157]

- Adición de entrecruzantes polisiloxano al material (Sty-TMPS) por reacción sol-gel.

La adición de grupos de entrecruzamiento silanoles para formar la red inorgánica de polisiloxano se realizó al adicionar a la disolución de (Sty-TMPS) en tetrahidrofurano cantidades específicas de PDMS, TEOS o PTMS en una proporción de 20% en peso con el copolímero (Sty-TMPS).

Los materiales resultantes forman un sólido insoluble de acuerdo a la explicación dada en el inciso anterior.

#### **4.6.2 Sulfonación del copolímero híbrido**

El copolímero híbrido se intentó sulfonar por diversos mecanismos de manera que aumentara la conductividad y la toma de agua de los materiales híbridos. La estructura del polímero y el estado físico en que se encuentra fue determinante para elegir el procedimiento de sulfonación.

##### **4.6.2.1 Sulfonación del material híbrido (Sty-TMPS)**

El material (Sty-TMPS) se obtuvo como un copolímero disuelto en tetrahidrofurano en una concentración de 5% peso/volumen.

- Sulfonación con un agente sulfonante (Sulfato de acetilo)

Las primeras sulfonaciones se intentaron por el procedimiento descrito en el Apartado 3.2 utilizando un agente sulfonante de sulfato de acetilo en tres diferentes proporciones molares: 20%, 60% y 80%. Esta reacción produce un material sólido que presenta el color característico del poliestireno sulfonado, sin embargo el material es insoluble tanto en disolventes polares como no polares y no es posible de realizar membranas con dicho material.

Se tomaron muestras del material sulfonado y se secaron durante 24 h en estufa a 80 °C. Los espectros de FTIR mostraron la existencia del copolímero con evidencia de grupos funcionales sulfónicos substituidos en posición para del anillo aromático, y ninguna evidencia de grupos silanoles, por lo que se asumió la polimerización completa de los siloxanos. Esto explica la incapacidad de disolver el material ya que los polisiloxanos son insolubles.

- Sulfonación a través del uso de ácido sulfúrico como agente sulfonante directo.

Se intentó utilizar ácido sulfúrico concentrado para realizar la sulfonación del material (Sty-TMPS) el cual fue agregado en relación molar 20%, 60% y 80%. Sin embargo, la reacción mostró la precipitación de un material sólido insoluble al añadirse el ácido sulfúrico concentrado, el cual no pudo redisolverse en los disolventes comúnmente utilizados para solubilizar poliestireno sulfonado (tetrahidrofurano, mezclas cloroformo-etanol) ni en solventes utilizados para solubilizar poliestireno

(tolueno, acetonitrilo, cloroformo). Se observó que la existencia de protones en la disolución es suficiente para catalizar el proceso sol-gel de los siloxanos, formando un producto polimerizado que no es posible redissolver por la presencia de enlaces Si-O-Si[157,158] y por el entrecruzamiento de los grupos silanoles del TMPS.

Las muestras obtenidas del material sulfonado se secaron durante 24 h en estufa a 80 °C y los resultados de espectroscopía de infrarrojo demostraron la existencia del copolímero completamente polimerizado y la sustitución del grupo sulfónico en el anillo aromático de manera similar a cuando se utilizó el sulfato de acetilo.

- Sulfonación a través del uso de un agente sulfonante como medio de reacción (dimetilsulfóxido)

Para intentar evitar la aparición de protones en el medio de reacción y la consecuente catálisis de la reacción sol-gel se intentó realizar la sulfonación por medio de la reacción en un disolvente sulfonante. Modificando la reacción utilizada por Jun et al para la sulfonación de PEEK[159] se realizó una disolución del copolímero en dimetilsulfóxido en una concentración 2% p/v y se mantuvo la reacción en reflujo bajo atmósfera de nitrógeno durante 6 h

El producto resultante es una disolución color ámbar la cual se colocó en platos Petri de vidrio para evaporar el dimetilsulfóxido remanente con calentamiento. Las membranas obtenidas resultan quebradizas en el centro y plastificadas en las orillas, mientras que los espectros de FTIR muestran una concentración de grupos siloxano en el centro de la membrana y una baja cantidad de éste en las zonas plastificadas. Se propone que la inhomogeneidad de la membrana se debe al calentamiento y a la diferencia en polaridad de las zonas ricas en siloxano y las zonas ricas en poliestireno. La zona central es la que se evapora primero ocasionando que se concentren los grupos siloxano en esa zona, produciendo materiales quebradizos.

#### **4.6.2.2 Híbrido de clase II (Sty-SPS-TMPS) por copolimerización de estireno, estireno sulfonado en forma sódica (SSNa) y TMPS.**

Se intentó la preparación del material híbrido por medio de la copolimerización conjunta de estireno, estireno sulfonado en forma sódica y el agente de entrecruzamiento silanol TMPS.

El material resultante fue solubilizado en una mezcla etanol:cloroformo en una proporción 2% p/v, se colocaron 5 mL de la disolución en platos Petri de teflón y se permitió la evaporación del disolvente durante 24 h.

Las membranas resultantes son heterogéneas en su superficie, mostrando zonas de una alta concentración de estireno sulfonado y zonas donde no existe rastro de material sulfonado. Cuando las membranas se hidratan, se pueden observar zonas hidratadas y zonas hidrófobas. Se decidió no utilizar estas membranas debido a que por su inhomogeneidad no reúnen las características adecuadas.

#### **4.6.3 Preparación e inserción de grupos sulfónicos en las membranas híbridas de segunda generación**

#### **4.6.3.1 Síntesis de las membranas híbridas H2-PS con el material (Sty-TMPS)**

Se procedió a realizar membranas con la disolución del material (Sty-TMPS), para posteriormente realizar la sulfonación de las mismas.

Las membranas obtenidas con el material (Sty-TMPS) se caracterizaron por medio de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ . Los resultados se muestran en la parte de caracterización de membranas.

Se sintetizaron membranas utilizando el copolímero híbrido y un agente entrecruzante silano. Las membranas resultantes se clasificaron de acuerdo a la cantidad y tipo de entrecruzante silano que se les agregó. Las membranas fueron clasificadas como H2PSØ-10, H2PSØ-20, H2PST-10, H2PST-20, H2PSP-10, H2PSP-20 de acuerdo a si se había adicionado 10% o 20% en peso de PDMS, TEOS o PTMS.

#### **4.6.3.2 Sulfonación de las membranas H2-PS**

La sulfonación directa de las membranas H2PS por medio de la reacción con 0.1M de ácido sulfúrico en THF produjo membranas frágiles, las cuales mostraban una degradación debida al ácido sulfúrico y al sumergirlas en agua para hidratarlas las membranas se quebraban, al parecer por un hinchamiento inhomogéneo.

Debido a la degradación ocurrida por la sulfonación directa se prefirió realizar una sulfonación más suave por medio del agente de sulfonación sulfato de acetilo. La sulfonación con sulfato de acetilo procedió por 6 h después de las cuales se obtuvieron membranas aparentemente homogéneas que mostraban una sulfonación en los grupos aromáticos del estireno al ser analizadas por espectroscopía de infrarrojo.

Las membranas obtenidas fueron analizadas por espectroscopía de impedancia electroquímica y se observó que no tenían conducción protónica, por lo que se concluyó que la sulfonación es únicamente superficial y la penetración del agente sulfonante en la membrana no es suficiente para poder introducir grupos iónicos en el interior de la matriz de la membrana.

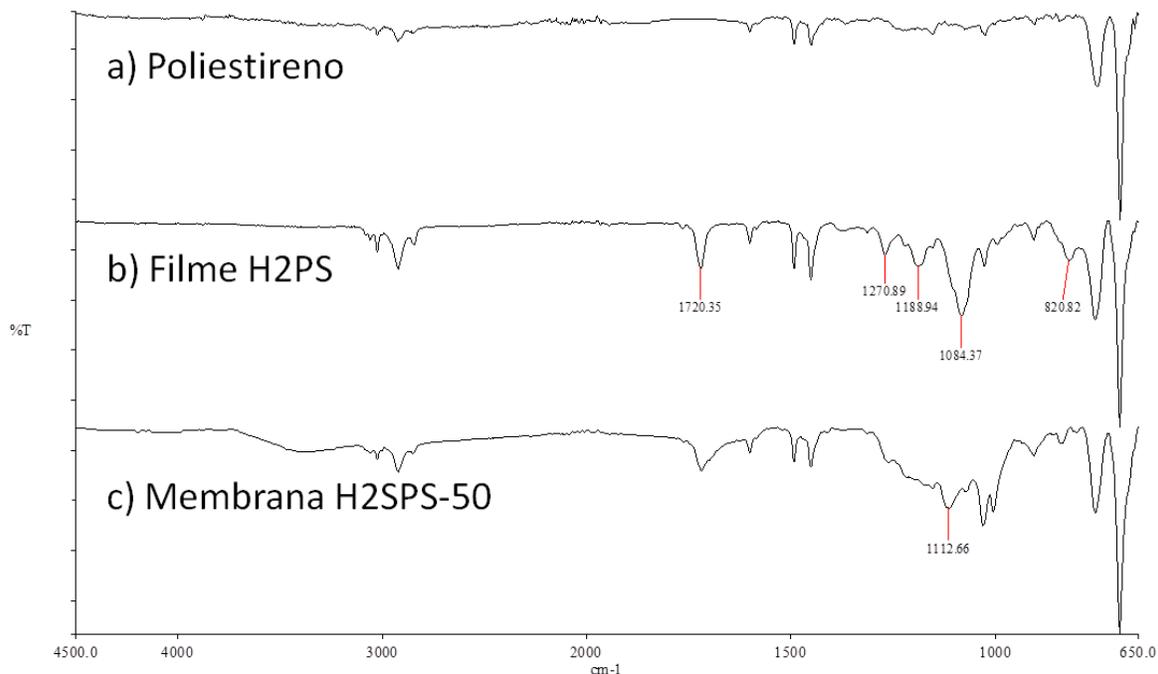
Debido a que no se consiguió sulfonar la matriz del copolímero (Sty-TMPS) de manera satisfactoria se decidió como alternativa el introducir los grupos sulfónicos a la membrana por medio de la adición de una matriz de poliestireno sulfonado obtenido siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.2.

#### **4.6.3.3 Preparación de las membranas H2-SPS**

Las membranas obtenidas fueron clasificadas como H2SPS. Las membranas sin entrecruzantes se sintetizaron empleando 10%, 20%, 25% y 50% del copolímero (Sty-TMPS) y se denominaron H2SPS-10, H2SPS-20, H2SPS-25 y H2SPS-50 respectivamente. Las membranas con los entrecruzantes se realizaron con 20% del entrecruzante respectivo y 10% y 20% del material híbrido; las membranas con TEOS se denominaron H2SPS-10-T-20, H2SPS-20-T-20 y con PTMS, H2SPS-10-P-20 y H2SPS-20-P-20.

## 4.6.4 Caracterización de las membranas híbridas de segunda generación

### 4.6.4.1 FTIR-ATR



**Figura 4.4. Espectro de FTIR para filmes preparados con (a) poliestireno comercial, (b) (Sty-TMPS) [H2SPS] y una membrana híbrida (c) H2SPS-50**

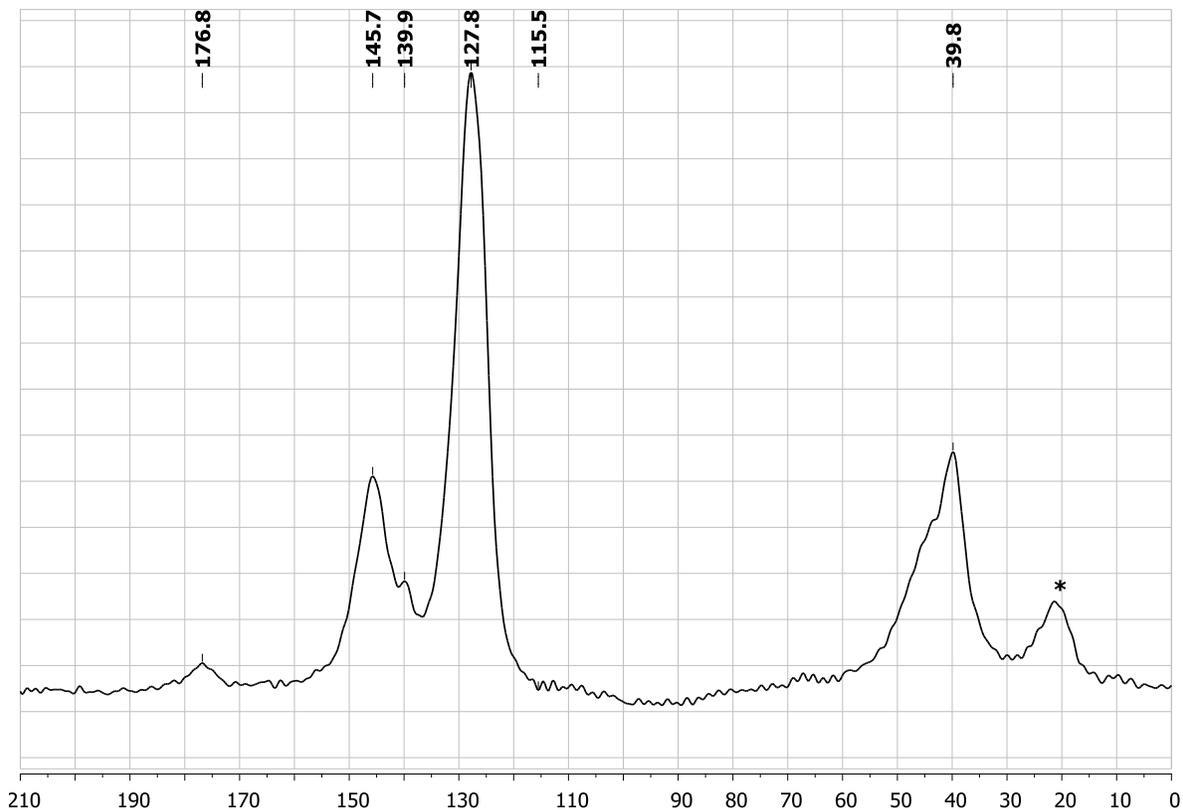
En la Figura 4.4 se observan las señales en IR de tres membranas: a) poliestireno puro,; b) H2PS y c) H2SPS-20. Se puede observar que con la inclusión del híbrido en la matriz de poliestireno aparecen nuevas señales relacionadas con enlaces Si-C (820 nm), Si-O-Si (1084 nm) y C=O (1720 nm).

Al añadir el híbrido a un material que contiene poliestireno sulfonado se puede observar la aparición de una banda ancha alrededor de 1200 – 1100 nm que corresponde a los diversos módulos del grupo sulfónico hidratado. Así mismo se ve la aparición de una banda ancha sobre 3000 nm que corresponde a la que tienen los materiales hidratados.

### 4.6.4.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN)

#### 4.6.4.2.1 <sup>13</sup>C RMN

A continuación se muestra un espectro de RMN en sólidos del copolímero sulfonado



**Figura 4.5. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la membrana H2SPS-50.**

La Figura 4.5 muestra el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de la membrana H2SPS-50 donde se observan las bandas correspondientes a los carbonos del poliestireno (CH-arilo, 39.8 ppm;  $\text{C}_{\text{aromático}}$ , 127.8 ppm; C-sulfónico, 139.9 ppm;  $\text{C}_{\text{aromático-etilo}}$ , 145.7 ppm). Adicionalmente se observa la señal correspondiente al carbono de éster de ácido carboxílico proveniente del TMPS (176.8 ppm).

La copolimerización total entre el TMPS y el estireno se puede observar por la ausencia de una señal en 115.5 ppm la cual corresponde a los grupos alquenos del TMPS y del estireno. Lamentablemente, las señales correspondientes a C-Si se encuentran ocultas por las señales C-C de los grupos metilo del polímero, por lo que para observar cómo se comporta el silicio es necesario revisar el material por medio de RMN  $^{29}\text{Si}$ .

#### 4.6.4.2.2 $^{29}\text{Si}$ RMN

Un análisis de RMN  $^{29}\text{Si}$  de una membrana H2SPS-50 muestra un espectro (Figura 4.6) con señales en los valores -48 , -57 y -69 ppm las cuales corresponden respectivamente a los silicios  $\text{T}^1$ ,  $\text{T}^2$  y  $\text{T}^3$ , donde el numeral corresponde a la cantidad de grupos siloxano con los que está enlazado. Como se puede observar en la Figura 4.6 el mayor porcentaje de silicios T se encuentra como  $\text{T}^2$  (~67%) lo cual sugiere la existencia de un efecto estérico que le impide hidrolizarse completamente[160].

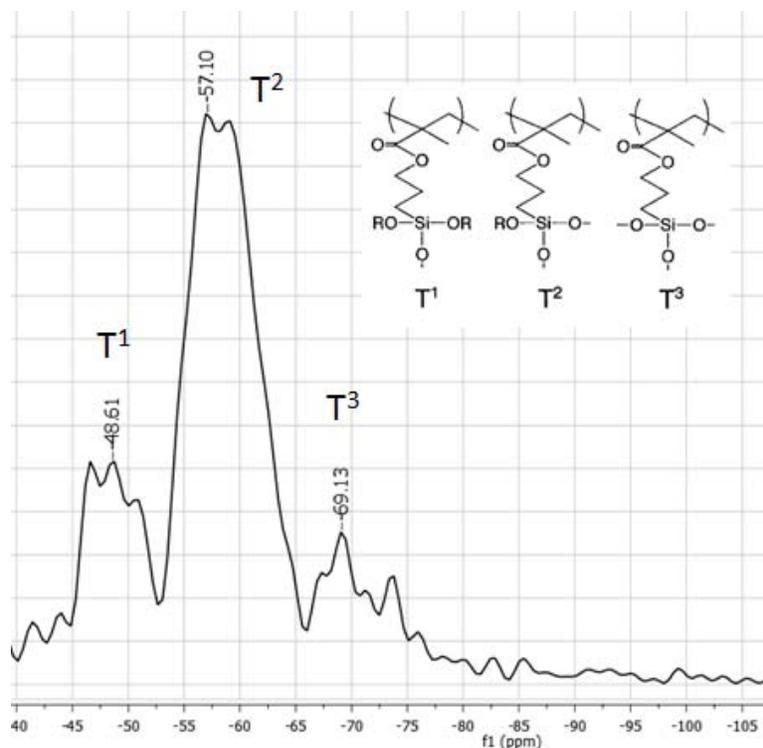


Figura 4.6. Espectro de RMN 29Si de la membrana H2SPS-50

#### 4.6.4.3 Análisis de las propiedades estructurales: toma de agua, capacidad de intercambio y conductividad.

Los valores de la toma de agua, la capacidad de intercambio iónico formal y de conductividad para las membranas H2SPS, así como del Nafion® 117 que se utilizó como referencia, se presentan en la Tabla 4.1

##### 4.6.4.3.1 Toma de Agua

La hidratación de las membranas H2SPS se determinó después de 72 h. La toma de agua es dependiente de la cantidad de sitios iónicos y de la naturaleza hidrofílica de la membrana. Al observar la Tabla 4.1, el incremento de la cantidad del copolímero (Sty-TMPS) en la membrana reduce la toma de agua debido a su naturaleza hidrofóbica. Esto es más evidente cuando se introduce un agente entrecruzante silanol, siendo ligeramente más notable el efecto en las membranas que contienen PTMS que en las de TEOS, debido tanto a los efectos del entrecruzamiento como a la menor capacidad de intercambio iónico de las membranas H2SPS-P.

##### 4.6.4.3.2 Capacidad de intercambio protónico

Los valores obtenidos son muy similares a aquéllos de las membranas HSPS con carga de silicio equivalente a la de H2SPS, observándose la reducción de la capacidad de intercambio protónico de acuerdo a la cantidad introducida del copolímero. Como se discutió en la sección anterior para las membranas HSPS se puede concluir que la introducción del material polimérico no presenta grupos capaces de donar protones de manera significativa.

**Tabla 4.1 Propiedades de las membranas H2SPS (toma de agua, capacidad de intercambio iónico y conductividad a 95% RH para 30 °C y 80 °C)**

Membrana	WU % (±1.5%)	IEC (meq / g)	Conductividad	
			30 °C	80 °C
Nafion® 117	20.9	0.95	42	87.6
SPS-19	78.05%	1.59	30.76	71.03
(Sty-TMPS) [H2PS]	0.50%	< L. D.	0.25	0.45
H2SPS-10	75.20%	1.56	28.24	64.68
H2SPS-20	70.15%	1.52	23.6	60.37
H2SPS-25	64.70%	1.49	23.62	57.08
H2SPS-50	43.20%	1.32	15.42	36.82
H2SPS 10%-T 20%	32.37%	1.24	12.19	38.96
H2SPS 20%-T 20%	20.39%	1.15	ND	
H2SPS 10%-P 20%	24.28%	1.18	5.58	16.41
H2SPS 20%-P 20%	13.73%	1.10	4.42	9.04

La introducción de los monómeros de TEOS y PTMS disminuye aún más la capacidad de intercambio protónico. Este efecto se hace más evidente para las membranas que contienen PTMS debido a que al polimerizar la pérdida de peso por la salida de 3 moléculas de metanol es menor que la pérdida de peso del TEOS debida a la salida de 4 moléculas de etanol.

#### 4.6.4.3.3 Conductividad en función de temperatura y humedad relativa

En las Figuras 4.7 y 4.8 se muestran las curvas de conductividad en función de la temperatura y la humedad relativa para las membranas híbridas sin entrecruzante y la membrana de SP-TMSP sulfonada. La membrana de puro SP-TMSP muestra espectros que no pueden interpretarse por lo cual se asume que no es conductora y no se han realizado determinaciones del material SPS-20. Se observa que la membrana con mayor valor de conductividad es la H2SPS-25% a 80 °C y 95% RH con un valor de 57.08 mS/cm.

La conductividad protónica de las membranas H2SPS, Nafion® 117 y SPS-19 fue determinada a 95%RH para 30 °C y 80 °C (Tabla 4.1). Se pudo observar que la conductividad de todas las membranas se eleva al incrementarse la temperatura; pero el introducir el copolímero híbrido hace que la conductividad disminuya debido a la disminución de los grupos sulfónicos dentro de la membrana. A todas las temperaturas es la membrana de poliestireno sulfonado la que tiene la mayor conductividad (71.03 mS/cm a 95% RH y 80 °C). La introducción de entrecruzantes dentro de la estructura de la membrana produce una mayor disminución de la conductividad, habiéndose observado un efecto similar en las membranas HSPS cuando se introducía el TEOS como entrecruzante a la membrana.

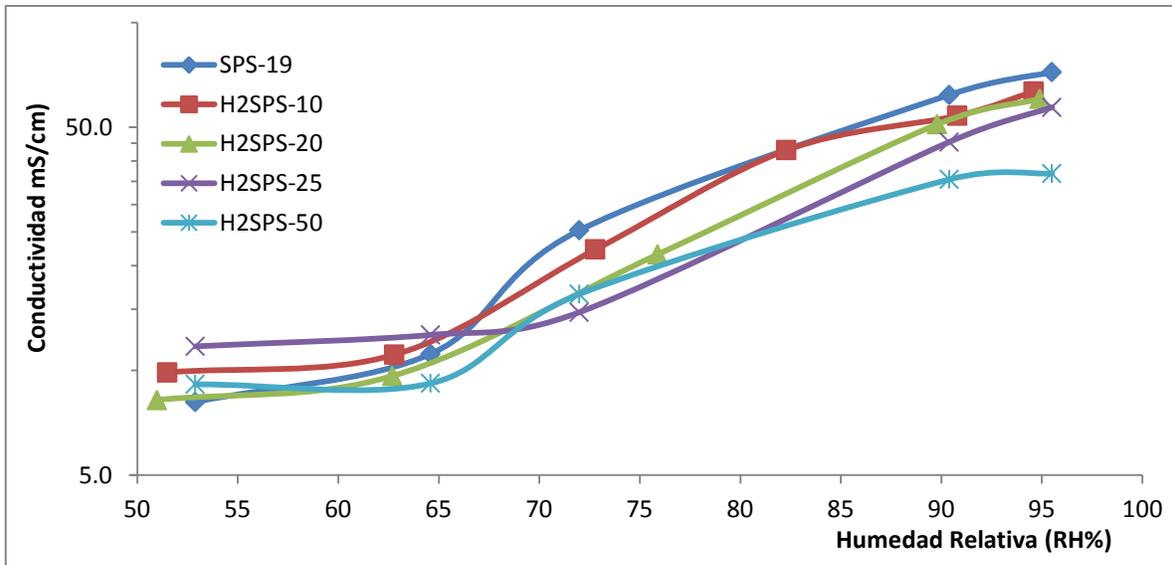


Figura 4.7 Conductividad de las membranas híbridas SPS, H2SPS-10, H2SPS-20, H2SPS-25 y H2SPS-50 en un intervalo de 50% a 95 % de RH a 80 °C.

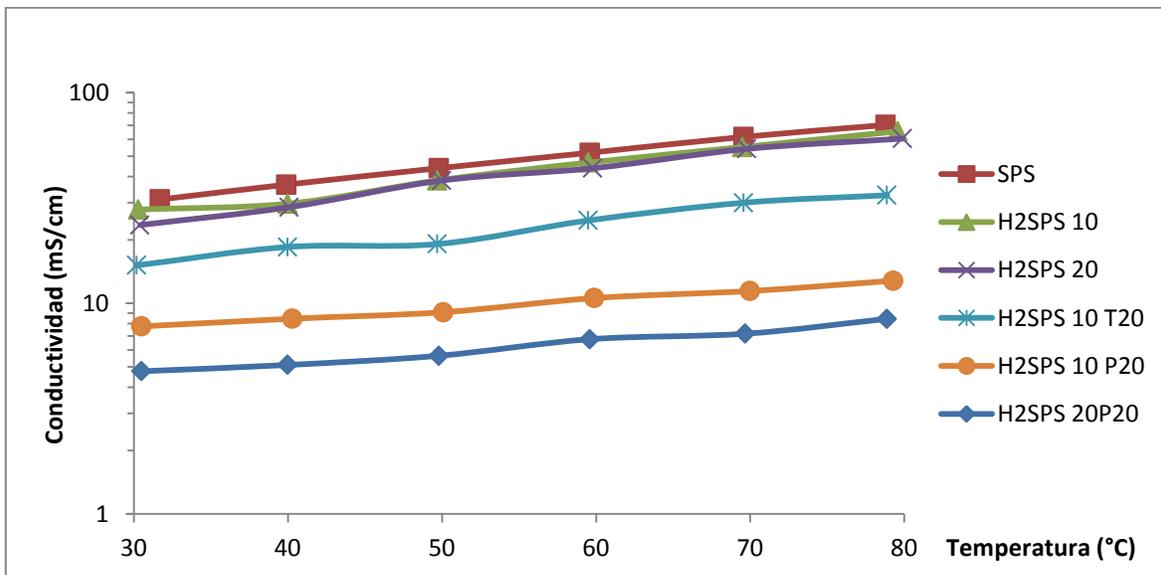
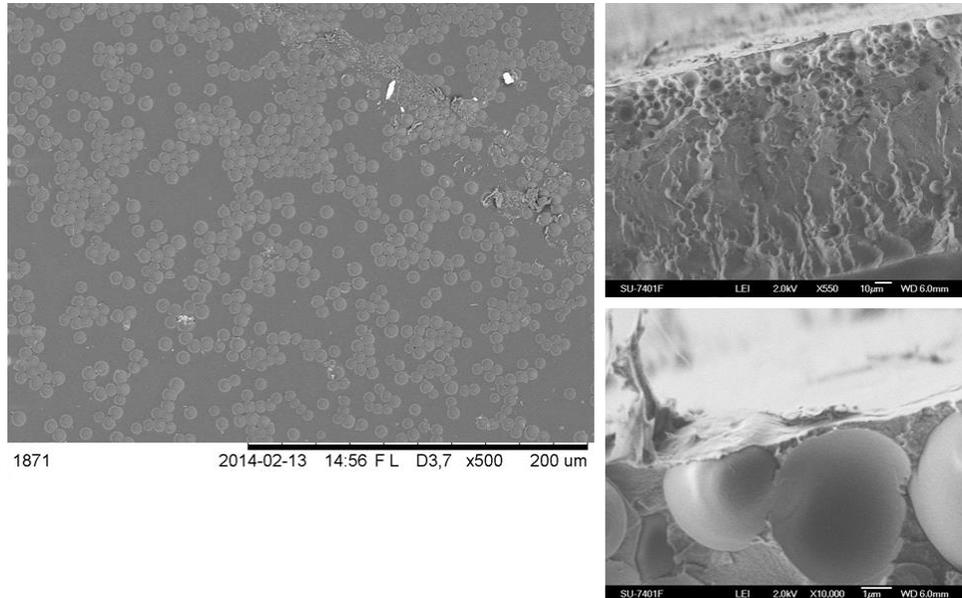


Figura 4.8. Conductividad de las membranas híbridas SPS, H2SPS-10, H2SPS-20, así como de las membranas H2SPS 10 – T20, H2SPS 10 – P20 y H2SPS 20 – P20 en un intervalo de temperaturas de 30 °C a 80 °C a un valor de 95 % RH.

#### 4.6.4.4 Análisis microestructural

Las micrografías de barrido electrónico de la superficie y sección transversal de la membrana híbrida H2SPS-50 muestran la aparición de estructuras esféricas en la superficie. Lo que podría

interpretarse como la formación de burbujas de disolvente al momento de que se está formando la membrana, debido a la diferente polaridad del copolímero híbrido frente al poliestireno sulfonado. Si esto es cierto, estos huecos en la estructura pueden ser los causantes de la caída de la conductividad observada por el incremento del copolímero dentro del material.



**Figura 4.9. Micrografías de microscopía de barrido electrónico de la superficie y sección transversal de la membrana H2SPS-50**

## **5. MEMBRANAS HÍBRIDAS A BASE DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y UNA RED DE POLISILOXANOS: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.**

### **5.1 Reactivos**

Las membranas de T-NFC se prepararon a partir de una suspensión de celulosa recibida del Departamento de Tecnología de Fibras y Polímeros del Instituto Real de Tecnología, KTH, donde fue obtenida por medio de una oxidación mediada por TEMPO por un procedimiento descrito en la literatura[161]. El tratamiento resulta en una dispersión viscosa con una concentración de 10 mg/mL.

Para la formación de la red de polisiloxanos se utilizaron dos precursores con silicio: polidimetilsiloxano finalizado en hidroxilo (PDMS-OH,  $M_n \sim 550$ ,  $\rho=0.95$  g/mL, Aldrich) y tetraetoxisilano (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98 %,  $\rho=0.933$  g/mL, Sigma-Aldrich).

### **5.2 Preparación de las muestras**

#### **5.2.1 Preparación de las membranas T-NFC**

Para preparar las membranas de T-NFC se hizo una suspensión de las nanofibras de celulosa en agua desionizada hasta obtener una concentración de 3 mg/mL. La suspensión se ultrasonificó y se aplicó un poco de vacío para retirar las burbujas de aire y mejorar la separación de las nanofibras.

Las membranas se prepararon por decantación de esta suspensión en cajas Petri de plástico y evaporación en atmósfera controlada a una temperatura de 30 °C y 50 % RH. Las membranas se recuperaron pelándolas en seco después de 48 h.

#### **5.2.2 Síntesis de las membranas híbridas de T-NFC**

Existen muchas maneras reportadas de introducir silanos en matrices de fibras naturales[162], pero no hay un estudio sistematizado sobre la silanización de nanocelulosa. Sin embargo, se considera que la reacción entre los silanoles y los grupos hidroxilo de la celulosa[113,163,164] se comporta de acuerdo a los procesos de hidrólisis, adsorción y auto condensación bajo temperatura, calentamiento y catálisis ácida[165]. Tomando esto en cuenta se procedió por dos métodos alternativos de sililación basados en la literatura:

##### **5.2.2.1 Procedimiento A: Adición de polisiloxano (PDMS o TEOS) a nanofibras de celulosa en presencia de un catalizador ácido.**

En este procedimiento se añadieron directamente los monómeros silanol a la suspensión de T-NFC, junto con un catalizador ácido, antes de la decantación para propiciar el entrecruzamiento. La reacción se basa en una similar reportada en un artículo de formación de membranas con  $\text{SiO}_2$ /celulosa/Ag[47]. En un vaso de precipitados se colocan 60 mg de T-NFC junto con cantidades del monómero silanol (PDMS, TEOS); en una proporción porcentual con la T-NFC de 5 a 100 % p/p, y se agitan por 15 min para homogeneizarlos. A continuación se agrega HCl concentrado en una relación molar 1:4 por cada átomo de silicio en la mezcla de reacción y se agita durante 1 h antes de verterla. El solvente en las membranas se evapora en un horno de atmósfera controlada a

50 % RH y 30 °C, las membranas se retiran después de 48 h y se mantienen en seco para su posterior utilización.

### **5.2.2.2 Procedimiento B: Polimerización de siloxanos *in situ* en una membrana NFC**

Un procedimiento común para introducir una red polimérica dentro de una película es por medio de un líquido transportador. En este procedimiento se “hincha” una membrana preformada de NFC y se añade un monómero silanol solubilizado en el mismo disolvente. El monómero entra a la membrana hinchada y comienza a formar la red de polisiloxanos por medio de un catalizador ácido. Este procedimiento se realiza de acuerdo a un proceso similar descrito en la literatura para la hibridación de Nafion®[166].

La membrana preformada de NFC con el procedimiento descrito en el inciso 4.2.1 se introduce en una mezcla agua/etanol/glicerol [35:28:37] por 12 h para que la sorción sea la máxima. Pasado este tiempo, la membrana se introduce en una suspensión de la misma composición conteniendo el monómero silanol en una relación molar 8:1 respecto a la cantidad de agua en la suspensión y HCl concentrado en una relación 4:1 molar respecto a los átomos de silicio adicionados. Las membranas se agitan en la mezcla 20 min y se enjuagan con etanol. Las membranas lavadas se colocan en la estufa a 60 °C durante 24 h para asegurar la formación de la red de polisiloxanos.

## **5.3 Caracterización de las membranas:**

### **5.3.1 Caracterización estructural de las membranas.**

#### **5.3.1.1 Espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada.**

El seguimiento de la introducción de la red de polisiloxano en las membranas de nanofibras de celulosa y algunas de sus características estructurales fueron determinadas utilizando un espectrómetro infrarrojo Varian 610-IR acoplado a un dispositivo de reflexión total atenuada Specac Goldengate con punta de diamante. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 – 640  $\text{cm}^{-1}$  y analizados utilizando el Software Essential FTIR v3.10.041.

#### **5.3.1.2 Microscopía de barrido electrónico**

La adquisición de las imágenes de SEM se realizó mediante el procedimiento descrito en el Apartado 3.5.7.

#### **5.3.1.3 Transparencia óptica**

La transparencia óptica de las membranas obtenidas fue determinada por medio de espectroscopia UV-Visible en el rango de 400 a 800 nm utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR.

### **5.3.2 Hidrofilicidad de la membrana**

#### **5.3.2.1 Toma de agua de las membranas (WU%)**

El contenido de agua en las membranas fue determinado de manera similar a la medición en el Apartado 3.5.4 aplicando la Ecuación 5.1

$$WU(\%) = \frac{M_{Húmeda} - M_{Seca}}{M_{Seca}} \times 100 \%$$

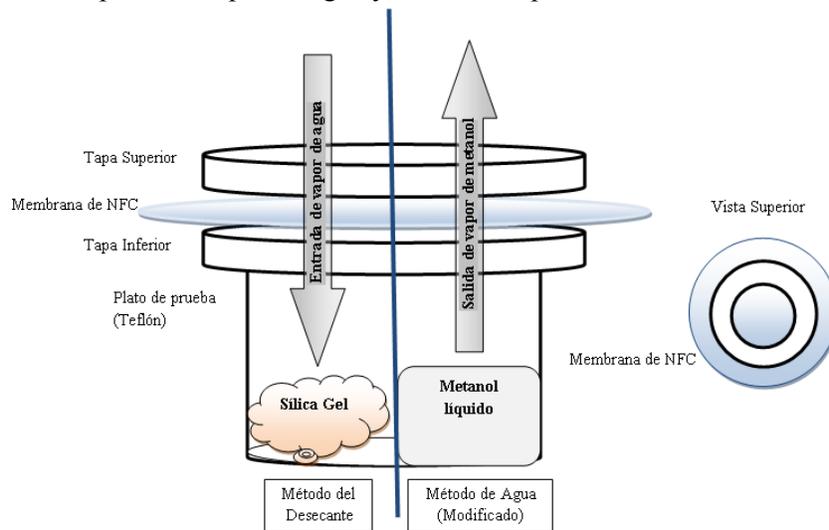
Ecuación 5.6

### 5.3.2.2 Ángulo de contacto

Las propiedades de hidrofobicidad de las membranas de nanofibras de celulosa fueron determinadas por medidas de ángulo de contacto utilizando un Medidor de Ángulo de Contacto CAM 200 (KSV Ltd., Helsinki, Finlandia). El instrumento está equipado con una cámara digital de alto rendimiento capaz de tomar 100 imágenes por segundo. El software que acompaña al equipo calcula el ángulo de contacto basado en una solución numérica a la ecuación de Young-Laplace.

### 5.3.3 Propiedades de barrera

A pesar de las modificaciones realizadas a la nanocelulosa, la permeación de vapor de agua en películas de este material sigue siendo alta comparada con otras películas poliméricas. Un esquema de los estudios de transporte de vapor de agua y de metanol puede observarse en la Figura 5.1



**Figura 5.1 Diagrama de la celda para la determinación de transporte de vapor de agua (WVTR, izquierda) y transporte de metanol (MVTR, derecha) para determinar en las membranas híbridas de nanofibras de celulosa.**

#### 5.3.3.1 Velocidad de transporte de vapor de agua

Se determinaron las propiedades de barrera al vapor de agua de acuerdo a la prueba estandarizada ASTM E96[167] en su modalidad de desecante con silica gel. De acuerdo a este método la muestra se utiliza para sellar la boca de un recipiente de prueba conteniendo un desecante y el ensamblaje se coloca en una atmósfera controlada. Se pesa periódicamente para determinar la velocidad del movimiento de vapor de agua a través del espécimen hacia el desecante. Una vez sellado el recipiente con la membrana se introduce a una cámara de humedad y temperatura controlada (30 °C y 50 % de humedad relativa (RH)). La diferencia del peso fue registrada cada 30 min hasta obtener una diferencia en la ganancia de peso constante al menos durante 6 puntos. El transporte de vapor de agua (WVT por sus siglas en inglés) se reporta como  $g_{H_2O}/h \cdot m^2$ .

### 5.3.3.2 Velocidad de transporte de vapor de metanol

Las propiedades de barrera al vapor de metanol fueron determinadas con una modificación de la prueba estandarizada ASTM E96[167] modalidad de agua. De acuerdo a este método, el recipiente contiene agua destilada y los pesos determinan la velocidad de movimiento de vapor a través del espécimen del agua hacia la atmósfera controlada. La diferencia de presión de vapor es nominalmente la misma en ambos métodos excepto en la variación, con extremos de humedad en los dos extremos opuestos. En este trabajo, una cantidad conocida de metanol se introdujo en un recipiente apropiado (Figura 5.1) el cual fue sellado con la membrana e introducido en un baño de agua a 50 °C. El cambio de peso fue registrado cada 10 min hasta obtener una variabilidad de peso constante al menos durante 6 puntos. El transporte de vapor de metanol (MVT por sus siglas en ingles) se reporta como  $g_{\text{Metanol}}/h \cdot m^2$ .

Para calcular la velocidad de transmisión de vapor agua y de metanol se grafica el peso de la celda contra el tiempo transcurrido hasta que la pendiente de la curva sea constante en al menos seis puntos equidistantes. En este punto se asume un estado estable nominal y la pendiente de la línea recta es el índice de transmisión de vapor. Para obtener WVT y MVT se utiliza la Ecuación 5.2

$$WVT, MVT = \Delta G/tA = (\Delta G/t) / A \quad \text{Ecuación 5.2}$$

Donde  $\Delta G$  es el cambio en peso (g), t es el tiempo determinado (h),  $\Delta G/t$  la pendiente de cuando la variación es constante ( $g \cdot h^{-1}$ ) y A el área de prueba (área de la boca del vaso,  $m^2$ ).

### 5.3.4 Análisis superficial y porosimetría

Los estudios del área superficial de las membranas y su porosidad se realizaron mediante el procedimiento descrito en el Apartado 3.5.9.

### 5.3.5 Conductividad protónica

La conductividad protónica fue determinada por impedancia de corriente alterna utilizando un analizador de impedancia Solartron 1260 en dos modalidades diferentes según se describió en el Apartado 3.5.6.

La conductividad protónica de las membranas fue determinada utilizando la Ecuación 5.3.

$$\sigma(T, RH) = \frac{L}{R(T, RH) \times A_{\text{efectiva}}} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

## 5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.4.1 Preparación de las membranas NFC e híbridas NFC

Las películas de T-NFC obtenidas por el método descrito son completamente translúcidas y resistentes. Estas membranas de T-NFC fueron utilizadas como blanco de comparación para observar la modificación de sus propiedades por la integración de la fase de polisiloxanos. Dicha membrana se identifica como T-NFC. Se formó una segunda membrana para observar la modificación sufrida por las nanofibras debido a la acidificación de la disolución al preparar las membranas híbridas. Se siguió el procedimiento descrito anteriormente pero se agregó ácido

clorhídrico hasta una disolución al 1 %. La membrana de nanofibras de celulosa acidificada se identificó como H<sup>+</sup>-NFC.

Para la formación de las membranas híbridas de celulosa se aplicaron dos procedimientos en los cuales se obtuvieron diferentes resultados.

#### **5.4.1.1 Adición de siloxano y las nanofibras de celulosa**

Un experimento inicial fue la adición de los monómeros silanol sin la presencia de un catalizador ácido. Se obtuvieron membranas traslúcidas con cúmulos de un material blanco amorfo dispersos sobre la superficie de la membrana. Los estudios realizados por medio de FT-IR no mostraron rastros de polisiloxanos en la película formada, lo que fue comprobado por medio de un análisis de SEM-EDS. La película mostraba regiones homogéneas sin silicio y la existencia de cúmulos ricos en silicio, por lo que se concluye que la fase de siloxanos no se integraba a la membrana sino que formaba cúmulos en su superficie. Por lo que se observó este método no produce una distribución homogénea entre las fases de siloxano y las nanofibras de celulosa.

Ya que no se obtuvo una buena homogeneidad con el procedimiento anterior, se resolvió añadir HCl concentrado a la mezcla de silanoles y nanofibras de celulosa con la finalidad de promover la reacción sol-gel de los silanoles antes de que se aglomerara la celulosa. Las membranas resultantes presentan una superficie homogénea con un color blanco opaco. Los análisis iniciales por FTIR mostraron la integración de la red de polisiloxanos dentro de la estructura de la membrana, por lo que se eligió este método para la síntesis de las membranas híbridas. Las membranas son nombradas de acuerdo a la siguiente nomenclatura: HNFC-[*silano*] [*Carga en % peso/peso*]. Así una membrana con 20 % de carga de TEOS será: HNFC-TEOS 20.

Se prepararon membranas con solo polidimetilsiloxano (PDMS) y membranas con solo tetraetoxisilano (TEOS) con una relación en peso de monómero silícico : nanofibras de celulosa de 100 %, 80 %, 60 %, 40 % y 20 %, identificadas como HNFC-PDMS-100, HNFC-PDMS-80, HNFC-PDMS-60, HNFC-PDMS-40, HNFC-PDMS-20 y HNFC-TEOS-100, HNFC-TEOS-80, HNFC-TEOS-60, HNFC-TEOS-40, HNFC-TEOS-20, respectivamente.

**Tabla 5.1. Composición de las mezclas para la preparación de las membranas híbridas de T-NFC y el porcentaje de carga de siloxanos esperados en la membrana.**

Membrana	T-NFC 3 mg/mL (mL)	Volumen		Siloxanos Condensados (g)	Porcentaje siloxanos en la membrana (% p/p)
		Silanoles			
		PDMS	TEOS		
H <sup>+</sup> -TNFC	20			0	0.00
HNFC-PDMS 5	20	0.003		0.0028	4.59
HNFC-PDMS 20	20	0.013		0.0119	19.89
HNFC-PDMS 40	20	0.025		0.0230	38.26
HNFC-PDMS 60	20	0.038		0.0349	58.15
HNFC-PDMS 80	20	0.051		0.0468	78.04
HNFC-PDMS 100	20	0.063		0.0578	96.40
HNFC-TEOS 5	20		0.003	0.0006	1.99
HNFC-TEOS 20	20		0.013	0.0026	8.60
HNFC-TEOS 40	20		0.026	0.0052	17.21
HNFC-TEOS 60	20		0.038	0.0075	25.15
HNFC-TEOS 80	20		0.051	0.0101	33.75
HNFC-TEOS 100	20		0.064	0.0127	42.35

*El volumen de siloxanos se calculó utilizando la densidad de PDMS (0.95 g / mL) y TEOS (0.92 g / mL).*

#### 5.4.1.2 Polimerización de siloxanos in situ en una membrana T-NFC.

Debido a que la catálisis ácida en la formación de la membrana de NFC puede afectar las propiedades de las nanofibras se buscó una forma alternativa para introducir la fase de siloxanos al material. La forma más utilizada para introducir redes de polisiloxanos a películas poliméricas es por medio de hinchar la película con un disolvente afín en donde estén disueltos los monómeros siloxano y posteriormente producir la polimerización de la red de polisiloxano a través de catálisis ácida o temperatura.

Las membranas obtenidas por este método mantienen la transparencia de las películas de T-NFC sin que aparezcan cúmulos de silicio en su superficie. Sin embargo, los espectros de FTIR en ningún caso mostraron modificaciones en la superficie. Un análisis de EDX comprobó que la cantidad de Si en la superficie de la membrana era despreciable y que no había señales de Si en el corte transversal de la membrana.

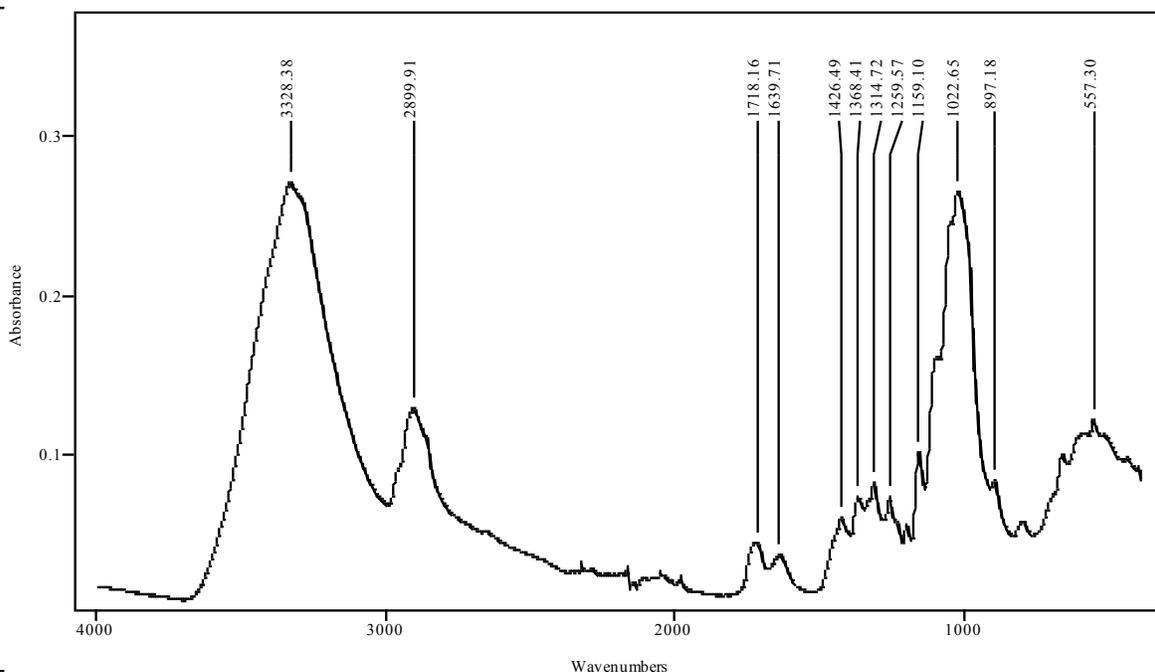
#### 5.4.2 Caracterización estructural de las membranas.

##### 5.4.2.1 Espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada.

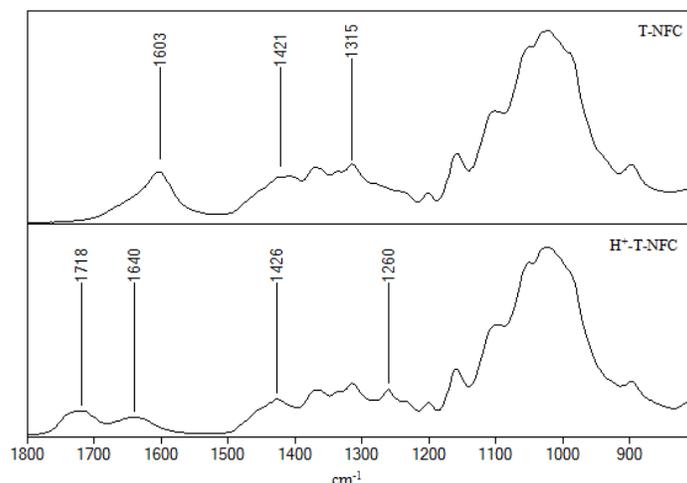
Las membranas de nanofibras de celulosa sin modificar y las diferentes películas híbridas fueron analizadas por medio de espectroscopia de infrarrojo utilizando un dispositivo de ATR.

En la Figura 5.2 se presenta el espectro de la membrana T-NFC indicando las señales por las vibraciones características de la celulosa, 3500 - 3000 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>O-H</sub>), 2870 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH</sub>), 1715-1660 cm<sup>-1</sup>

(aril  $\nu_{C=O}$ ),  $1426\text{ cm}^{-1}$  y  $1367\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{CH}$ ),  $1150 - 890\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C-O}$ ,  $\nu_{C-H}$ ). La señal de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (sales - $\text{COO}^-$ ), corresponde a la sal de ácidos carboxílicos, lo que es concordante con lo que se conoce de la preparación de la TEMPO-NFC donde los sustituyentes carboxílicos quedan en forma sódica. Después de la adición de HCl en la preparación de la membrana se puede observar una modificación en la banda de los carboxílicos al aparecer una señal en  $1725\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a los ácidos carboxílicos protonados (Figura 5.3). En el espectro aparecen 2 bandas[125] ( $1430$  y  $1260\text{ cm}^{-1}$ ) que indican un dímero de ácido carboxílico, estos dímeros pueden existir entre fibras (lo cual provoca su agregación) o intra fibras, entre grupos carboxílicos próximos.

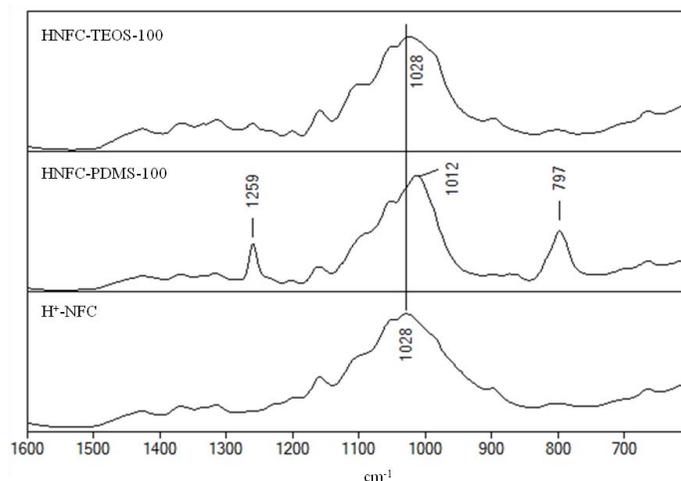


**Figura 5.2. Espectro infrarrojo de una membrana  $\text{H}^+$ -NFC donde se señalan las bandas correspondientes al dímero de ácido carboxílico [ $1718\text{ cm}^{-1}$ ,  $1426\text{ cm}^{-1}$  y  $1260\text{ cm}^{-1}$ ]**

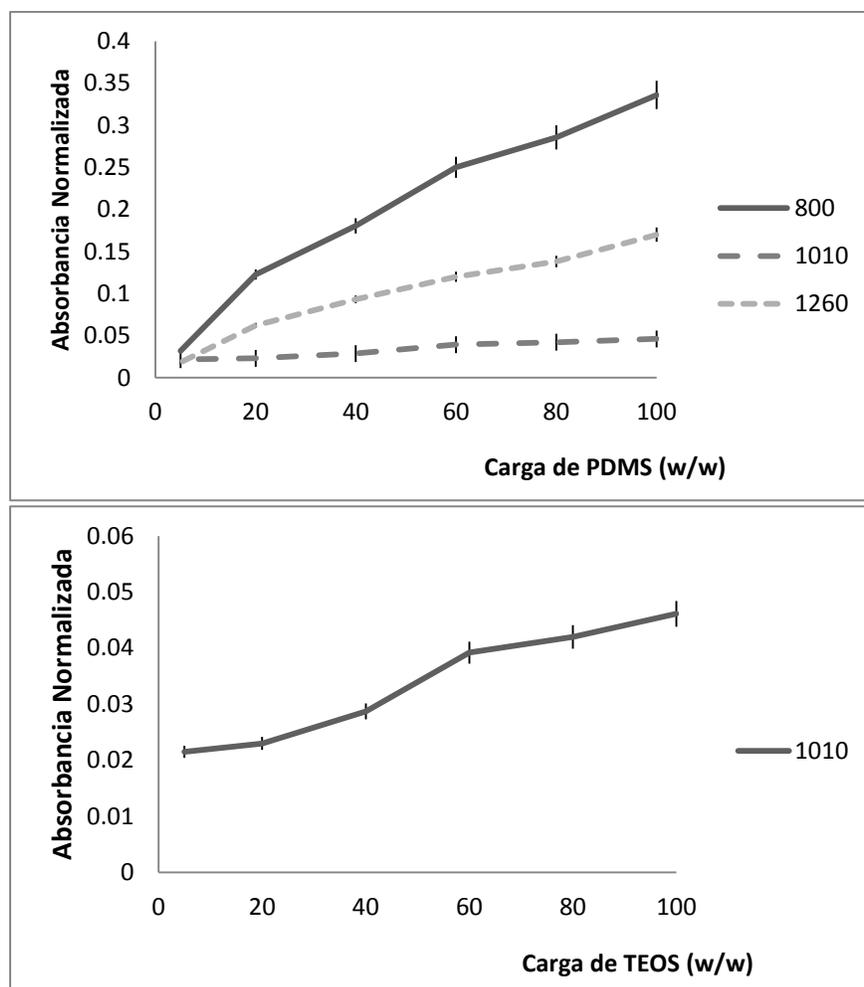


**Figura 5.3. Espectros de las membranas T-NFC (Superior) y H<sup>+</sup>-NFC (Inferior). Se observa la variación de las bandas de carboxílico (de 1600 a 1718 y 1640 cm<sup>-1</sup>) y la aparición de dos bandas (1430 y 1260 cm<sup>-1</sup>) que confirman un dímero de carboxílico.**

La Figura 5.4 muestra el espectro de infrarrojo para las membranas híbridas HNFC-PDMS y HNFC-TEOS. Después de la introducción de los grupos siloxano se pueden observar las señales a 800 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{Si-C}}$ ), 1260 cm<sup>-1</sup> ( $\delta \text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ) en el PDMS y la señal 1010 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{\text{Si-O}}$ ) para PDMS y TEOS. En el caso de las membranas HNFC-TEOS las bandas correspondientes al TEOS se encuentran ocultas por las señales de C-O y C=O de la celulosa, para observar una correlación con la banda en 1010 cm<sup>-1</sup> (Si-O-Si) se realizó una diferencia de los espectros respecto a la membrana H<sup>+</sup>-NFC con ayuda del software integrado del equipo. En la Figura 5.5 se observa la correlación entre la absorbancia de estas bandas y la cantidad de polisiloxanos incluida dentro de las membranas. Los espectros de absorbancia fueron normalizados con la ayuda del software integrado del equipo.



**Figura 5.4. Espectro infrarrojo de las membranas HNFC-TEOS-100, HNFC-PDMS-100H<sup>+</sup> y H<sup>+</sup>-NFC. Se puede observar las señales correspondientes al PDMS en 800 y 1260 cm<sup>-1</sup> y la modificación del pico en 1010 cm<sup>-1</sup> debido a la cadena de polisiloxanos.**

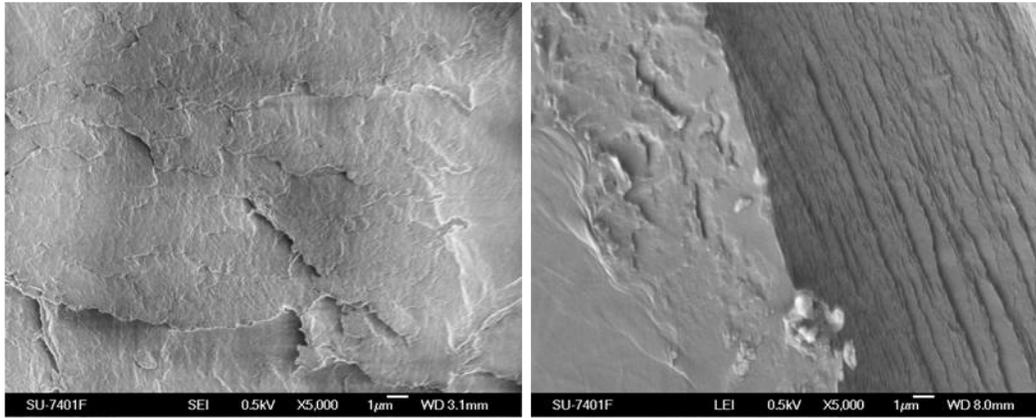


**Figura 5.5 Correlación entre la absorbancia de las principales señales de polisiloxanos en las membranas híbridas HNFC-PDMS (superior) y HNFC-TEOS (inferior)**

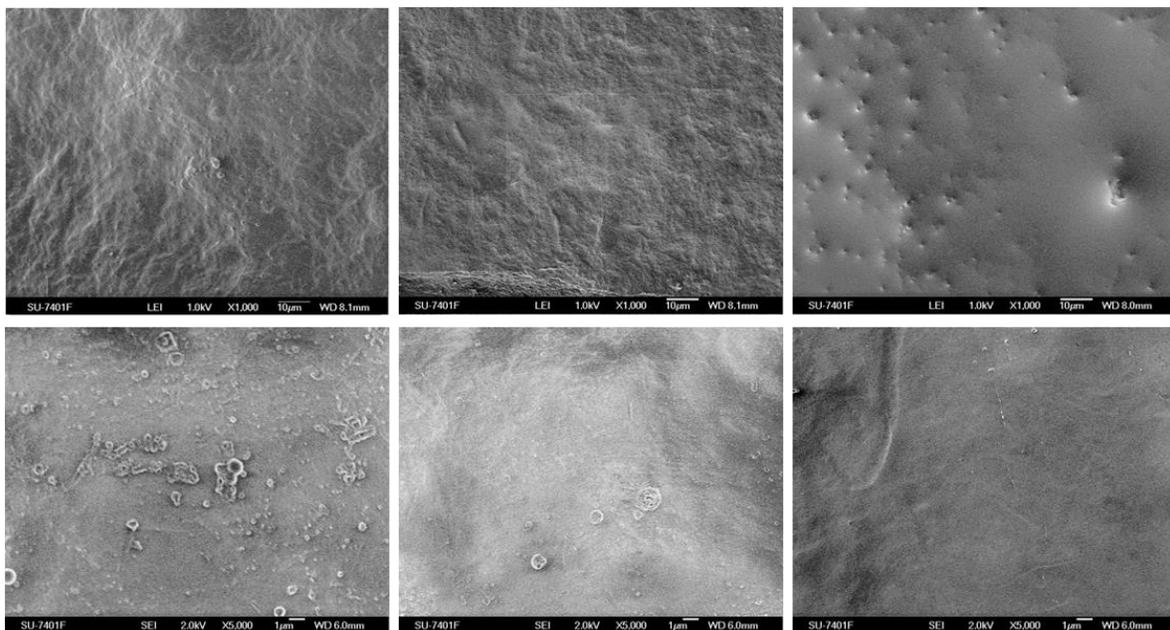
Es de esperar que la intensidad de la banda 1010 (Si-O-Si) tenga un aumento que corresponde con el incremento de la fase de polisiloxano en las membranas híbridas, aunque sin mayor referencia es difícil encontrar una relación cuantitativa.

#### 5.4.2.2 Microscopía de barrido electrónico

La técnica de microscopía electrónica de barrido de la superficie y los cortes transversales de las membranas híbridas de celulosa, permitió observar una integración homogénea de las fases de siloxanos y la celulosa, siendo mejor en las membranas donde la cantidad de siloxanos es mayor. En las membranas HNFC-TEOS cuando la cantidad de TEOS es menor se alcanza a observar acumulaciones de silicio en la superficie de las membranas. Estudios sobre la polimerización de TEOS han mostrado que la evolución natural de la reacción sol-gel produce estructuras entrecruzadas como redes tridimensionales[168,169]; así que es posible que en los casos donde la cantidad de TEOS no es lo suficientemente elevada, la red tridimensional no se integra completamente y forma cúmulos de óxido de silicio. Este fenómeno no se observa en las membranas HNFC-PDMS

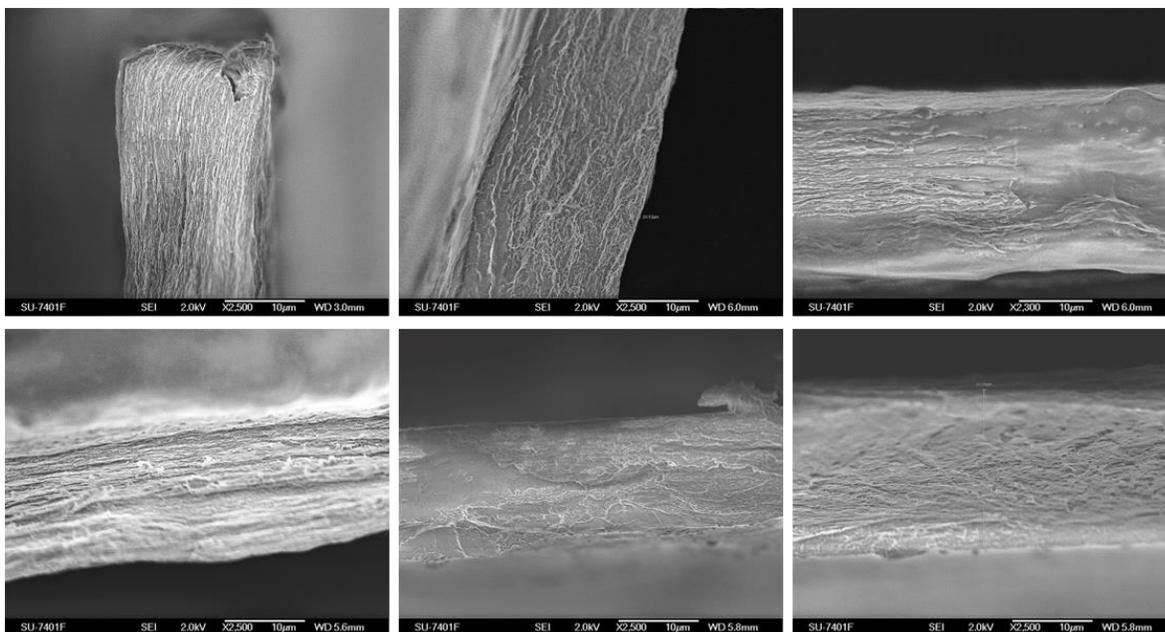


**Figura 5.6** Micrografía de superficie y de sección transversal de una membrana  $H^+$ -NFC.



**Figura 5.7.** Micrografías de barrido electrónico para la superficie de las membranas híbridas de HNFC-PDMS (imágenes superiores) y HNFC-TEOS (imágenes inferiores) para valores de carga de polisiloxanos 20 %, 60 % y 100 % (izquierda a derecha)

Al observarse los cortes transversales de las membranas híbridas se puede observar que las membranas con una baja carga de siloxanos presentan una estructura laminar en su interior, similar a la mostrada por la membrana blanco de NFC. Esta estructura laminar se ve modificada al introducir la fase de siloxanos, hasta parecer casi una estructura esponjosa en valores altos de carga de fase de siloxanos. Esto puede deberse a que la fase de siloxanos se integra entre las láminas de nanocelulosa y, si ocurre el entrecruzamiento entre polisiloxanos y celulosa, produce que se forme una fase más densa al interior de la membrana. También es conocido que el tratamiento con ácido produce un colapso de las estructuras individuales de las fibras, lo que podría afectar la estructura laminar de la T-NFC.



**Figura 5.8** Micrografías de sección transversal para membranas híbridas de NFC –PDMS (imágenes superiores) y NFC-TEOS (imágenes inferiores) para valores de carga de siloxanos 20 %, 60 % y 100 % (izquierda a derecha)

Para analizar la homogeneidad de las membranas y determinar si ocurrió la integración del polisiloxano en la matriz de nanocelulosa se realizaron análisis de EDS tanto en superficie como en secciones transversales.

**Tabla 5.2. Porcentaje en peso de las secciones transversales de las membranas híbridas.**

Membrana	Porcentaje de Silicio obtenido por EDS (% p/p Si)	Porcentaje de Siloxanos experimental* (% p/p PDMS o TEOS)	Porcentaje nominal de Siloxanos** (% p/p)
H <sup>+</sup> -NFC	0.02	0.1	0.0
HNFC-PDMS 5	0.53	1.4	4.6
HNFC-PDMS 20	4.49	13.0	19.9
HNFC-PDMS 40	6.57	20.2	38.3
HNFC-PDMS 60	7.62	24.2	58.2
HNFC-PDMS 80	8.50	27.8	78.0
HNFC-PDMS 100	12.6	47.5	96.4
HNFC-TEOS 5	0.97	1.5	1.9
HNFC-TEOS 20	4.27	7.0	8.6
HNFC-TEOS 40	7.33	12.5	17.2
HNFC-TEOS 60	9.39	16.6	25.2
HNFC-TEOS 80	12.45	23.3	33.8
HNFC-TEOS 100	16.51	33.5	42.4

\* Obtenido con las Ecuaciones 5.4 y 5.5

\*\* Obtenido a partir de los datos de preparación de las membranas (Tabla 5.1)

Las determinaciones del peso de silicio dentro de las membranas se obtuvieron del promedio de la determinación por medio de EDS cuantitativo en el corte transversal de las membranas a un aumento de x1k y x5k. Para determinar el porcentaje de silicio dentro de la membrana se utilizan las Ecuaciones 5.4 y 5.5

$$g SiO_x = \frac{\% w Si_{EDS} \times 1 g_{membrana} \times M_{SiO_x}}{Mm Si} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

$$\% SiO \text{ en la membrana} = \frac{g SiO_x}{1 g_{membrana} - g SiO_x} \times 100 \% \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Donde  $g SiO_x$  son los gramos de siloxano (PDMS o TEOS),  $\% w Si_{EDS}$  es el porcentaje en peso obtenido por medio de EDS,  $M_{SiO_x}$  la masa del monómero siloxano ( $Si(CH_3)_2O = 74.08 \text{ g/mol}$ ;  $SiO = 44.07 \text{ g/mol}$ ),  $Mm Si$  es la masa molar del silicio ( $28.08 \text{ g/mol}$ ) y  $1 g_{membrana}$  es el peso normalizado de la membrana.

La carga de polisiloxanos en las membranas revela que no toda la fase de siloxanos se encuentra integrada dentro de la membrana híbrida. En el caso de la carga de siloxanos en las membranas NFC-TEOS es similar a la esperada, mientras que en el caso de las membranas NFC-PDMS la cantidad observada es poco menos del 50 %.

Las pruebas de EDS sobre la superficie de membranas seleccionadas HNFC-PDMS no mostraron una variación significativa en la composición del corte transversal y la superficie; no se observan acumulaciones de silicio en la superficie o heterogeneidad en las membranas. Por lo tanto, se concluye que la pérdida de polisiloxano ocurre durante la preparación de las membranas o son retirados al lavar las membranas con agua destilada.

Varios autores han observado que en la reacción sol gel de los silanoles en presencia de la celulosa abundan los enlaces por puente de hidrógeno Si-O-H-O-C, pero no es común que estos formen enlaces covalentes Si-O-C a temperatura ambiente[170]. Debido a esto es muy sencillo separar los silanoles adsorbidos por medio de lavados con etanol o con abundante agua. Sin embargo es posible la remoción de agua y la formación de un enlace Celulosa-O-Si a altas temperaturas debido a los mecanismos de deshidratación en los sitios de adsorción entre los silanoles y las fibras de celulosa[171,172].

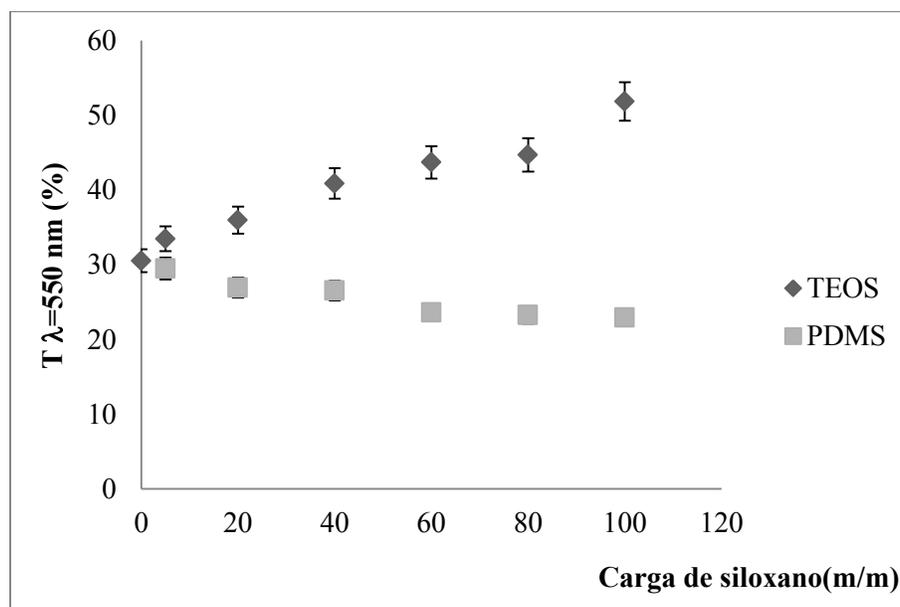
La baja reactividad de los grupos siloxano se asocia con la baja acidez de los grupos OH de la celulosa, sin embargo se ha demostrado que dicha dificultad se puede resolver al acidificar el medio de reacción haciendo posible que se formen acoplamiento celulosa-siloxanos e incluso la formación de estructuras de polisiloxano enlazadas a las redes poliméricas de las nanofibras lo que las protege de la redisolución[162,173]. Esto puede ser una posible explicación por la cual la integración de los siloxanos ocurrió en medios acidificados (VI.5.1.1).

Otra posible explicación de la homogeneidad de las membranas híbridas se encuentra en la estructura anfífila de las fibras de celulosa[174]. En pruebas de contacto entre superficies de celulosa y PDMS se ha observado que la separación de las superficies requiere de energías similares a las que se necesitaría si existiera una interpenetración entre las fibras de celulosa y las cadenas de

PDMS[175,176], lo que refuerza la idea de una interacción entre ambas. Dado que las cadenas de polisiloxano son hidrofóbicas se promueve que se dispersen en las zonas axiales de las cadenas de celulosa donde los hidrógenos de las cadenas de carbono favorecen un acoplamiento hidrofóbico[62]. Es muy probable que las cadenas lineales de PDMS que presentan grupos metilo y dos sustituyentes Si-O se encuentren principalmente ancladas por acoplamientos con la zona hidrofóbica de la cadena de celulosa, mientras que los grupos del TEOS[152,177]. con cuatro sustituyentes Si-O se encuentren interaccionando con los grupos C-OH presentes en la parte hidrofílica de la celulosa mediante puentes de hidrógeno o enlaces covalentes. Es así que se logra una mejor integración del TEOS en la matriz de nanofibras de celulosa ya que el monómero silanol que se añade al preparar la membrana ingresa y permanece al interior casi en su totalidad.

### 5.4.2.3 Transparencia óptica de los filmes híbridos

La transparencia óptica de las membranas obtenidas fue determinada por medio de espectroscopia UV-Visible a través de ellas (in-line) utilizando como blanco y soporte un porta muestras de vidrio claro. Las mediciones fueron realizadas en el rango de 400 a 800 nm de acuerdo a un procedimiento reportado en la literatura[178]. En la Figura 5.9 se muestra la transmitancia de las membranas a 550 nm



**Figura 5.9. Transparencia óptica de las membranas HNFC a  $\lambda=550$  nm.**

La transparencia óptica de los filmes se ve no solo relacionada con su espesor, sino también con la dispersión de la luz[178]. Las membranas de T-NFC tienen una transparencia superior al 80 %, pero una vez que son tratadas con ácido ( $H^+$  NFC) se puede observar que dicha transparencia disminuye hasta el 30 %. Esto es probablemente debido a la aglomeración de fibras con la consecuente formación de centros de dispersión de varias decenas o centenas de nanómetros

El aumento de la transparencia óptica de las membranas cuando se incrementa la cantidad de TEOS en la matriz de celulosa se debe a un mejor paso de la intensidad luminosa a través de la membrana. Según la ley de Rayleigh[179] la intensidad de la luz transmitida depende tanto del diámetro de las

partículas dentro de los materiales como del camino óptico de la luz. Ya que es dudoso que la integración del TEOS dentro de las membranas reduzca el tamaño de las nanofibras de celulosa, es más probable que las interacciones de TEOS y NFC mejoren el camino óptico por separación de las fibras o por la intercalación de las estructuras de polisiloxanos entre ellas.

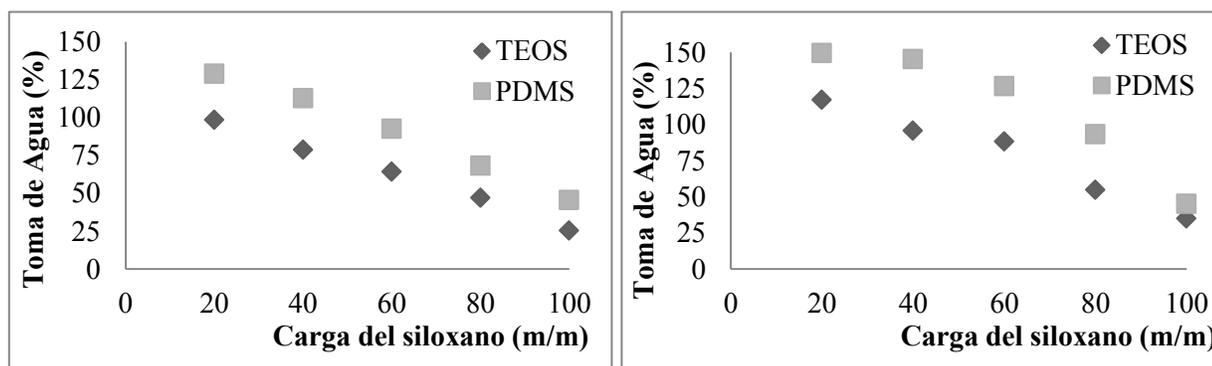
Las membranas HNFC-PDMS por el contrario presentan una mayor dispersión de la luz a la longitud de onda estudiada. Dado que el PDMS forma cadenas lineales al polimerizar, es posible que dichas cadenas se encuentren en la superficie de las nanofibras lo que aumenta su diámetro, aumentando la dispersión de Raleigh.

Este aumento de la dispersión también podría ser justificado por la formación de nanopartículas de PDMS de tamaño mayor a 40 nm (el límite de diámetro para evitar dispersión de la luz[180]). Sin embargo, las micrografías de SEM no mostraron la existencia de partículas tan grandes de siloxano en la superficie ni en el corte transversal de las películas.

### 5.4.3 Hidrofilicidad de los filmes obtenidos.

#### 5.4.3.1 Toma de agua

La toma de agua de las membranas obtenidas se determinó a temperatura ambiente y a 80 °C por inmersión total de las membranas en agua desionizada durante 24 h. Para la determinación a 80 °C los recipientes conteniendo las membranas sumergidas fueron introducidos en un horno para controlar la temperatura. Los valores reportados corresponden al peso de agua sorbida dividido entre el peso de la membrana seca.



**Figura 5.10 Toma de agua por inmersión total después de 24 h a temperatura ambiente (izquierda) y a 80°C (derecha)**

Estudios de otros autores de sorción y desorción en nanofibras de celulosa han concluido que el agua sorbida solo puede penetrar en las partes amorfas de la celulosa. Las áreas entre las fibras y en los bultos son supuestamente más accesibles a las moléculas de agua que las zonas cristalinas donde solo puede existir agua superficial interaccionando por medio de puentes de hidrógeno[181]. Dependiendo de cómo se une al material, el agua sorbida se categoriza en dos tipos, agua libre y agua enlazada[182]. El agua libre se define como el agua de bulto con las mismas características del agua pura y se integra a la membrana por el flujo de agua al interior de los espacios vacíos o poros

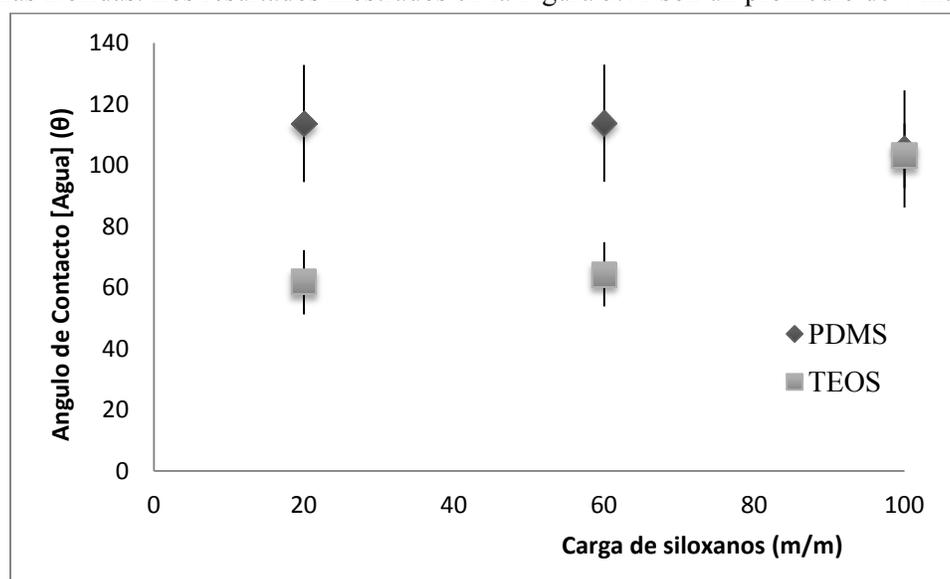
en el material[183]. El agua enlazada es el agua que reacciona con los grupos hidroxilo en las moléculas de celulosa y es más predominante a altos niveles de RH o al ser sumergida en agua, debido al reemplazo parcial de los enlaces de hidrógeno NFC-NFC con puentes de hidrógeno NFC-agua[94]. La inclusión de grupos carboxilo del TNFC parece incrementar la hidrofiliidad que presenta el material e incrementar la sorción del agua enlazada.

La adición de grupos siloxano tiene por consecuencia la disminución en la cantidad de agua absorbida por las membranas ya que reduce la hidrofiliidad del material, al ser una fase de siloxanos hidrofóbica y limitando la separación de las fibras evitando el hinchamiento del material. Cualquier restricción de la parte amorfa de las fibras por parte de las cadenas de siloxano también tendría como consecuencia la disminución del ingreso de agua en su estructura. La existencia de estructuras de siloxanos condensadas que producen redes entrecruzadas hidrofóbicas[133,184], contribuiría a explicar la disminución más marcada en la toma de agua de las membranas híbridas NFC-TEOS, frente a las membranas NFC-PDMS donde los siloxanos solo se pueden encontrar en estructuras condensadas lineales[185].

El aumento de temperatura incrementa la toma de agua de las membranas estudiadas ligeramente (de 128 % a 149 % en HNFC-PDMS-20 y de 98 % a 117 % en HNFC-TEOS-20), disminuyendo esta diferencia conforme aumenta la carga de siloxanos para las membranas de TEOS (de 46 % a 45 % en HNFC-TEOS-100).

#### 5.4.3.2 Ángulo de contacto de las membranas híbridas

El ángulo de contacto de las membranas híbridas se determinó en muestras seleccionadas de las membranas híbridas. Los resultados mostrados en la Figura 5.11 son un promedio de 4 muestras.



**Figura 5.11 Ángulo de contacto promedio en la prueba de gota de agua para membranas HNFC seleccionadas**

El ángulo de contacto entre un material y un líquido proporciona información acerca de la interacción entre ellos; si el líquido es fuertemente atraído por la superficie sólida (por ejemplo, agua sobre un sólido hidrófilo) la gota se extiende sobre el sólido y el ángulo de contacto será

menor a 90°. Si no se extiende sobre ella el ángulo será mayor a 90°, como en el caso de agua en una superficie hidrófoba. Sin embargo, el ángulo de contacto no solo se ve afectado por las propiedades químicas de los materiales, sino que también se ve influenciado por las propiedades físicas de las superficies, tales como rugosidad, porosidad y tamaño de partícula[186]. Esta propiedad de una superficie de ser humectada por un líquido se conoce como mojabilidad[186].

Estudios realizados sobre las moléculas de celulosa han demostrado que si los grupos hidroxilo localizados en la posición ecuatorial del anillo glucopiranosico se rearreglan en una sola dirección, se forman filmes con superficies hidrofílicas[187]. En nanoestructuras de celulosa como nanobastones (nanorods) y nanofibras, se ha relacionado el aumento de área superficial con un aumento en la hidrofiliidad de la superficie debido a una mejor dispersión de estos sitios hidroxilo[188]. Debido a este fenómeno, las superficies lisas de los filmes de nanofibras de celulosa tienden a tener ángulos bajos con superficies hidrofílicas.

Las películas híbridas HNFC presentan ángulos de contacto más altos que los reportados para filmes de NFC nativa ( $41.2 \pm 4.3^\circ$ ) y para T-NFC ( $42.5 \pm 2.4^\circ$ )[95], lo cual puede deberse a la sililación parcial de las fibras. Para el caso de las membranas HNFC-PDMS, el incremento del ángulo de contacto es muy superior desde bajas cantidades añadidas de PDMS ( $113^\circ$  para HNFC-PDMS-20), sugiriendo que existe un fenómeno adicional contribuyendo a la hidrofobicidad de la superficie. En un material híbrido PDMS/NFC preparado por Zhang et al.[185], se reporta un aumento del ángulo de contacto ( $\sim 110^\circ$ ) cuando existe una condensación o puentes de hidrógeno entre la NFC y los siloxanos; mientras que en un material dimetil isopropilsiloxano/NFC obtenido por Andresen et al [189] el aumento del ángulo de contacto es explicado por la rugosidad resultante de disminuir los puentes de hidrógeno de la celulosa.

En el caso de las membranas HNFC-TEOS el aumento en el ángulo de contacto es menos apreciable a bajas cantidades de TEOS ( $61^\circ$  para HNFC-TEOS-20) y se incrementa a altas concentraciones de TEOS ( $103^\circ$  para HNFC-TEOS-100). Este efecto ha sido observado anteriormente en la modificación de superficies de películas de celulosa con TEOS[190]. Bajas concentraciones de TEOS no modifican sustancialmente el ángulo de contacto de nanofibras de celulosa, mientras que a altas concentraciones de TEOS se observa un aumento del ángulo de contacto debido a la formación de nano estructuras de  $\text{SiO}_2$  en la superficie por la condensación del TEOS que son hidrofílicas[191]; lo que aumenta la rugosidad de la película[192,193].

En general, la modificación del ángulo de contacto de las membranas de T-NFC prístinas en las membranas HNFC-PDMS se debe a la aparición de grupos metilo provenientes de las cadenas de dimetilsiloxano y de la rugosidad resultante de la aparición de cadenas largas de polisiloxano intercaladas en las nanofibras de celulosa (observado por la homogeneidad de la distribución de Si en las imágenes de EDS).

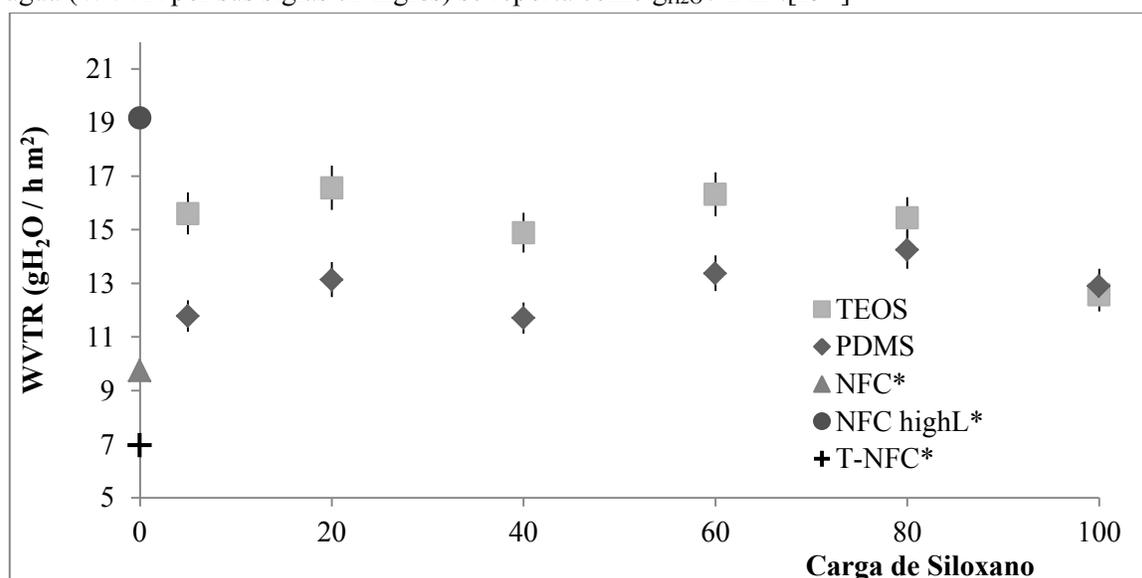
Es importante señalar que en los análisis de ángulo de contacto a pesar que relacionan la hidrofiliidad del material con la mojabilidad, no siempre es el factor determinante. No puede descartarse la modificación a nivel nanométrico de la topología del material ni la posible

heterogeneidad química de las superficies que pueden contribuir de manera importante a producir una superficie hidrófoba en un material cuyo bulto es hidrofílico[186]. Una manera de poder atestiguar la contribución de la rugosidad en estos materiales es por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía confocal de luz blanca

#### 5.4.4 Propiedades de barrera

##### 5.4.4.1 Prueba de barrera de vapor de agua

Se determinó las propiedades de barrera al vapor de agua de acuerdo a la prueba estandarizada ASTM E96 en su modalidad de desecante con sílica gel. La velocidad de transporte de vapor de agua (WVTR por sus siglas en inglés) se reporta como  $g_{H_2O} / h m^2$ . [194]

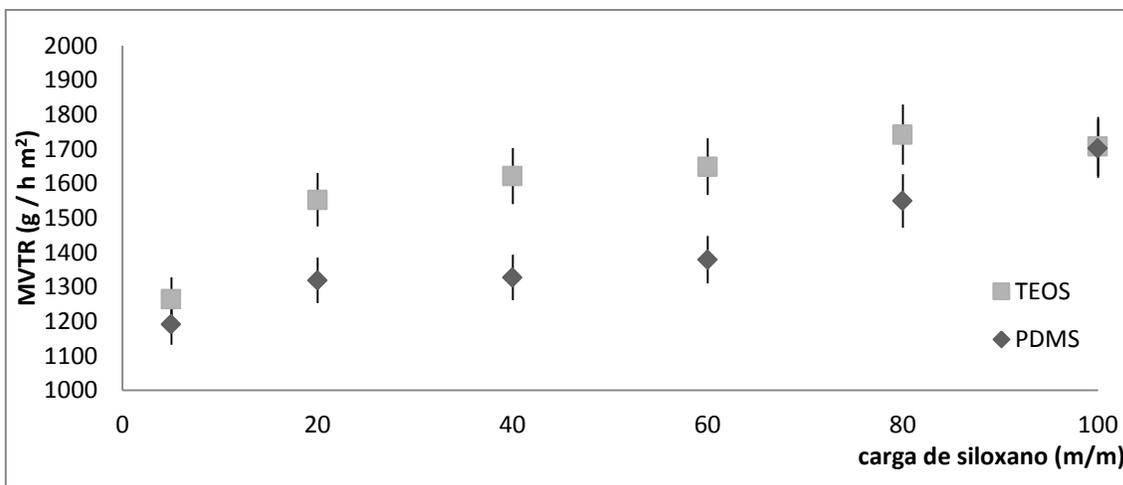


\* Datos obtenidos de la literatura para películas de nanofibras obtenidas a partir de NFC (Kraft Soft Wood), T-NFC (acetilada 0.5 h) y NFC high L (Kraft Soft Wood con alto contenido de lignina) [195]

**Figura 5.12** Velocidad de transporte de vapor de agua (WVTR) para las membranas HNFC por el método de desecante.

##### 5.4.4.2 Prueba de barrera a vapor de metanol

Se determinó las propiedades de barrera al vapor de metanol con una modificación de la prueba estandarizada ASTM E96 en su modalidad de agua. El recipiente se llenó con metanol y fue tapado con la membrana; posteriormente se introdujo en un baño de agua a 50 °C. El cambio de peso fue registrado cada 10 min hasta obtener una variabilidad de peso constante al menos durante 6 puntos. La velocidad de transporte de vapor de metanol (MVTR por sus siglas en inglés) se reporta como  $g_{Metanol} h^{-1} m^2$ .



**Figura 5.13 Velocidad de transporte de vapor de metanol (MVTR) para las membranas HNFC por el método modificado de agua líquida.**

Las pruebas de velocidad de transporte para agua y metanol en las membranas híbridas de T-NFC mostraron el efecto en el transporte de vapor de agua tanto por la incursión de PDMS como de TEOS a las nanofibras. Comparando los valores obtenidos para las membranas híbridas NFC-TEOS y NFC-PDMS con valores obtenidos en la literatura[195] para películas de NFC ( $9.8 \text{ g/h m}^2$  para NFC y  $7.0 \text{ g/h m}^2$  para T-NFC) se observa que la introducción de la fase de polisiloxanos en las membranas incrementa el paso de vapor de agua a través de las películas. Una posible explicación se relaciona con la formación de poros hidrofóbicos, lo que Spence et al[96] ha propuesto anteriormente para explicar el marcado aumento de WVTR en películas de NFC con alto contenido de lignina.

El mecanismo propuesto para el transporte de vapor de agua es la difusión de Knudsen[196] en la cual las moléculas del gas viajan a través del material por poros capilares. Durante la transferencia las moléculas chocan con las paredes del material y pueden producirse fenómenos de sorción. La teoría propone que no solo el aumento del diámetro de los poros mejora el paso de las moléculas del vapor, sino también la disminución de las interacciones entre las paredes de los poros y las moléculas del gas[197]. Siguiendo este razonamiento, es posible que el incremento del WVTR en las membranas híbridas HNFC se deba tanto a un aumento del tamaño de poro debido a la incursión de las cadenas de polisiloxano, como a la formación de poros hidrofóbicos no adsorbentes[83] debido a la disminución en la hidrofiliidad del material.

En cuanto al transporte de metanol a través de la membrana, se observa que a medida que aumenta la cantidad de fase de siloxanos, el paso del vapor de metanol aumenta drásticamente. Aunque las membranas de nanofibras de celulosa muestran una alta permeabilidad al metanol, la integración de la fase de siloxanos parece contribuir a aumentar esta permeabilidad, posiblemente por un aumento de la porosidad de las películas y una disminución de la interacción entre el material y el metanol.

#### **5.4.4.3 Estudios de área superficial de las membranas híbridas**

Los estudios de área superficial de las membranas híbridas se determinaron en muestras de 20 mg por medio de un equipo Micrometrics ASAP utilizando nitrógeno de alta pureza.

**Tabla 5.3. Porosidad de membranas HNFC seleccionadas**

<b>Membrana</b>	<b>Masa de la muestra</b>	<b>Área Superficial (BET)</b>	<b>Volumen del microporo (BJH)</b>	<b>Radio del microporo (BJH)</b>	<b>Área Superficial microporosa</b>
	mg	m <sup>2</sup> /g	ml/g	Å	m <sup>2</sup> /g
<b>HNFC-PDMS-40</b>	10.1	32.33	0.033	35.5	38.98
<b>HNFC-PDMS-80</b>	18.7	13.25	0.012	28.2	15.39
<b>HNFC-TEOS-40</b>	17.5	12.92	0.014	22.1	16.72
<b>HNFC-TEOS-80</b>	17.8	14.48	0.015	27.3	18.2

La disminución del área superficial y el ancho de microporo corresponden con una disminución de la porosidad del material. Los estudios demostraron una diferencia significativa en el área superficial y el tamaño del microporo entre las membranas HNFC-PDMS-40 y HNFC-PDMS-80, indicando una reducción en el tamaño de poro de las membranas por la introducción del PDMS, mientras que en las membranas HNFC-TEOS parece existir un ligero aumento en el área superficial y el tamaño de poro.

Comparando las membranas HNFC-PDMS y HNFC-TEOS se puede observar que las membranas conteniendo TEOS parecen tener menos porosidad a bajas concentraciones de siloxanos, pero las membranas son similares a altas concentraciones. Además existe el fenómeno de decremento de la porosidad para el PDMS y el aumento para el TEOS.

Una explicación puede darse en función de la forma de interacción del siloxano con la celulosa. Si el PDMS tiene pocas interacciones y es principalmente una cadena lineal actúa únicamente como relleno entre las fibras de la celulosa, provocando que los poros se vean revestidos o bloqueados por el siloxano. Por otro lado, si el TEOS tiene una estructura tridimensional o puede enlazarse con las fibras de celulosa, es posible que se intercale entre las fibras, expandiéndolas y aumentando de esta manera el área superficial y el tamaño del poro.

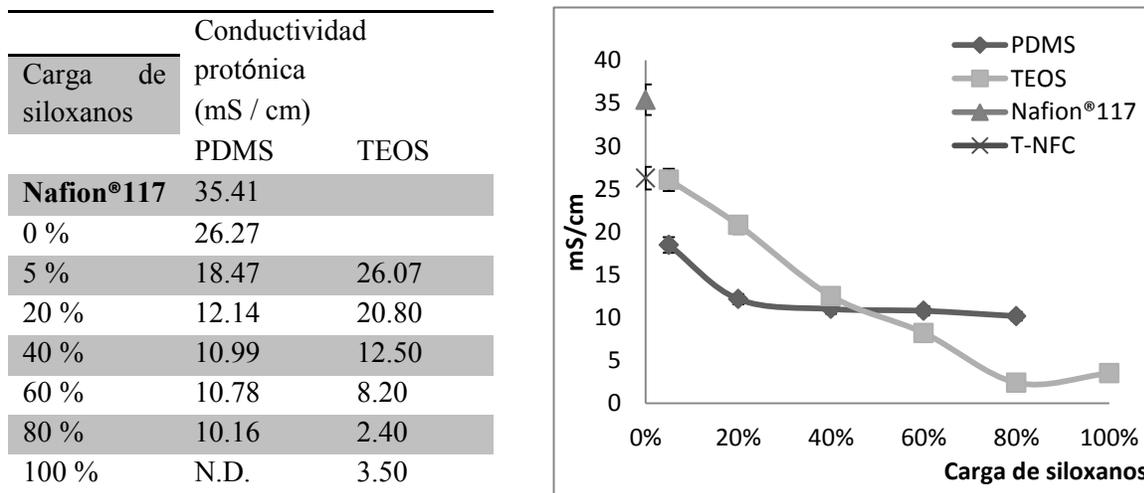
#### **5.4.5 Estudio de la conductividad protónica de las membranas NFC**

##### **5.4.5.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una celda electroquímica de dos electrodos:**

Las determinaciones iniciales de la conductividad protónica de la membrana se realizaron con una celda electroquímica de dos electrodos donde el contacto iónico electrodo-membrana se realizó a través de un papel impregnado con HCl al 10 %. Los resultados se muestran en la Figura 5.14.

Se puede observar que las membranas medidas en dichas condiciones muestran una conductividad similar al del Nafion® 117 ( $\sim 10^{-2}$  S/cm), un valor que disminuye conforme se aumenta la cantidad de fase de polisiloxano. En el caso de las membranas HNFC-PDMS este valor disminuye hasta llegar a una meseta en un valor aproximado de  $10^{-1}$  S/cm, mientras que las membranas HNFC-

TEOS inician con valores superiores a los de las membranas con PDMS a bajos valores de carga de siloxanos y continúa disminuyendo hasta un valor menor de  $5 \times 10^{-3}$  S/cm.



**Figura 5.14 Conductividad protónica de las membranas HNFC a temperatura ambiente. La determinación se realizó en una celda de dos electrodos y la muestra fue colocada entre dos papeles filtro empapados con una solución HCl 10 %.**

En este análisis se observó que la presencia del papel impregnado de ácido es necesaria para la conducción protónica de las membranas HNFC. Estos estudios preliminares permiten pensar que las membranas híbridas de NFC pueden ser utilizadas en celdas de combustible.

#### 5.4.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica en un sistema 740 MTS:

La conductividad protónica de la membrana se determinó por EIS utilizando un equipo Scribner MTS 740 celda electroquímica con dos electrodos de platino montados en un porta muestras. Las mediciones de impedancia se realizan sobre el área en que los electrodos se superponen ( $0.5 \text{ cm}^2$ ), realizándose bajo las mismas condiciones que el experimento anterior.

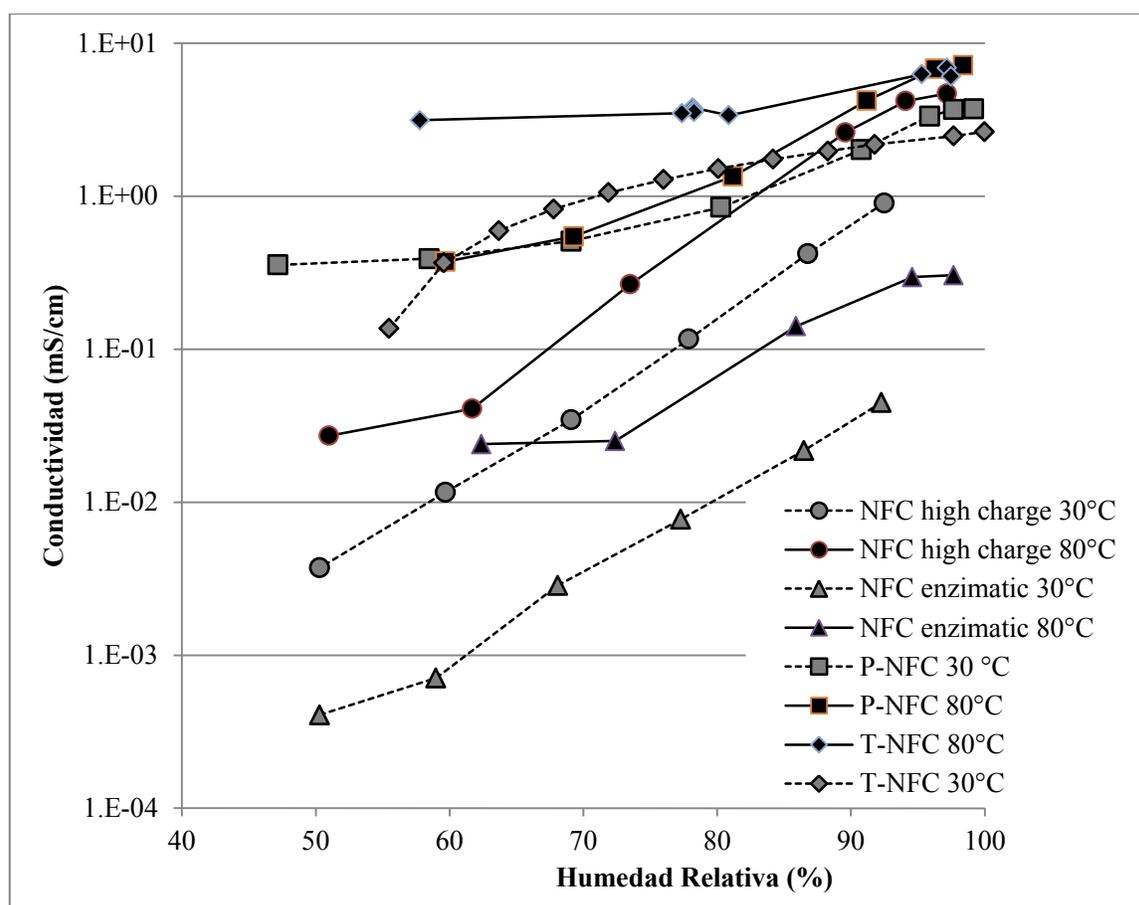
Adicionalmente el equipo permite realizar cambios en la temperatura y humedad relativa dentro de la cámara de análisis, o sea es posible llevar a cabo mediciones bajo condiciones pre programadas.

Al realizar el estudio en el equipo MTS 740 se observaron diversos comportamientos dependiendo del pretratamiento que se le realizaba a la membrana híbrida. En los casos que se mencione una membrana sin pre tratar, la membrana fue simplemente cortada en las medidas apropiadas y colocada entre los electrodos. Un análisis de microscopía infrarroja muestra una banda cerca de  $1650 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos carboxílicos en su forma sódica.

Al realizar los estudios de valores de conductividad dependientes de la temperatura y humedad relativas para las membranas NFC se encontró que, a diferencia de los análisis realizados en la celda electroquímica, las membranas no mostraban valores de conductividad mayores a  $10^{-2}$  S/cm. Sin embargo, al comparar las membranas H<sup>+</sup> NFC con otras membranas T-NFC se encontró que

aquellas que fueron tratadas con ácido al momento de su formación mostraban los mayores valores de conductividad en comparación con membranas carboxiladas en forma sódica (NFC high charge) y membranas de NFC sin modificar (NFC enzymatic).

Aunque los valores de las membranas son bajos al compararlos con el Nafion® 117 (42 mS/cm, 30 °C y 87 mS/cm, 80 °C), éstos muestran una distinción al comparar las membranas de NFC enzimática (la cual no grupos intercambiadores protónicos fuertes) con las membranas T-NFC o las P-NFC (las cuales tienen introducidos sitios iónicos carboxílicos y fosfóricos, respectivamente) lo cual parece indicar que la existencia de sitios iónicos dentro de la celulosa si afecta a la conductividad protónica de las membranas.



**Figura 5.15** Valores de conductividad de las membranas sin pretratamiento a (30 °C (línea punteada) y 80 °C (línea continua) y valores de humedad relativa (50 – 95 % RH). Se presentan resultados para las membranas H<sup>+</sup> NFC, T-NFC, P-NFC y NFC enzimática.

#### 5.4.5.3 Energía de activación de transferencia protónica para las membranas HNFC

Para poder observar este efecto se realizó la determinación de la conductividad de las membranas híbridas de NFC en comparación con una membrana de nanofibras de celulosa a la que no se le añadieron grupos carboxílicos (NFC enzimática). Los resultados (Figura 5.15) mostraron que la existencia de grupos carboxílicos es importante para la conductividad de este tipo de membranas, siendo los valores de las membranas HNFC mayores que las de la NFC enzimática.

El gráfico de Arrhenius de las membranas estudiadas (Figura 5.16) permite determinar la energía de activación del transporte protónico. La energía de activación del transporte protónico indica la cantidad de energía necesaria para poder realizar la transferencia de un protón entre puentes de hidrógeno o sitios iónicos. Al comparar la energía de activación de un electrolito transportador de protones con la energía de activación del agua ( $E_{aw} = 18.41 \text{ kJ/mol}$ )[198] se puede identificar si el sistema tiene contribuciones al paso del protón ( $E_a < E_{aw}$ ) o si el sistema inhibe el paso de los protones a través del bulto de la membrana ( $E_a > E_{aw}$ ). Una menor energía de activación significa que los grupos ácidos dentro de la membrana favorecen una mejor conductividad protónica, observándose este fenómeno en membranas con valores altos de conducción.

Se puede observar que comparando las membranas de celulosa enzimática frente a las membranas de T-NFC la energía de activación es menor (Tabla 5.4) cuando en la membrana existen grupos carboxílicos. Esto nos indica que los grupos carboxílicos son importantes para la conducción protónica, pero de los valores observados ( $19.48 \text{ kJ/mol}$ ) se puede concluir que la conducción no es muy favorecida debido a que la acidez de los grupos carboxílicos no es lo suficientemente alta.

El tratamiento de ácido clorhídrico HCl mejora sustancialmente la conductividad del protón dentro de la membrana T-NFC y las membranas HNFC-PDMS y HNFC-TEOS ( $10.79 \text{ kJ/mol}$ ,  $10.32 \text{ kJ/mol}$  y  $9.44 \text{ kJ/mol}$ , respectivamente) mostrando que el tratamiento con ácido mejora significativamente la capacidad del material de transportar el protón.

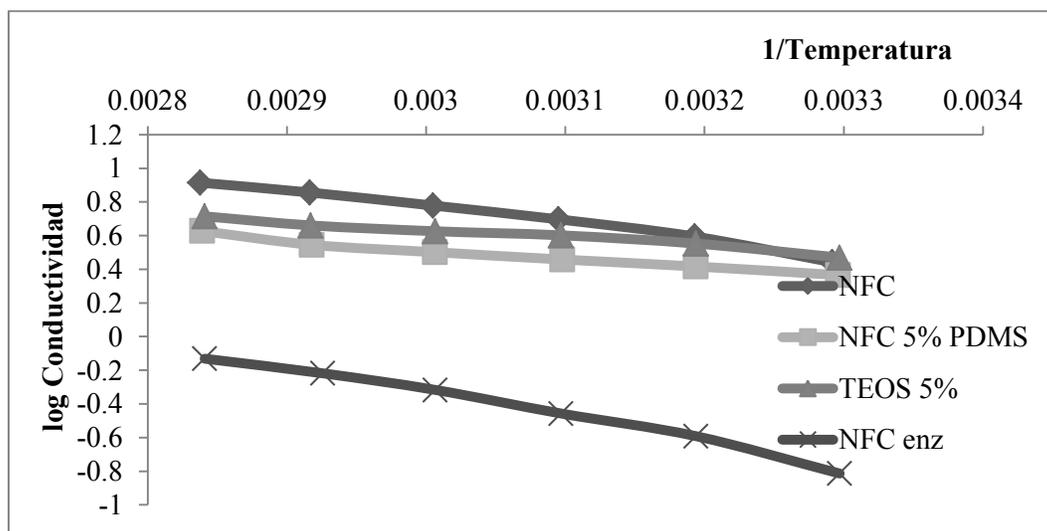


Figura 5.16. Gráfico de Arrhenius de la conductividad para membranas seleccionadas a 95 % RH.

**Tabla 5.4. Energía de activación del transporte protónico para membranas seleccionadas.**

Membrana	Energía de activación del transporte protónico	
	Ea	
Tempo-NFC	19.48	kJ/mol
NFC-enzimática	28.32	kJ/mol
HNFC PDMS 5 % tratada con HCl 1M	10.32	kJ/mol
HNFC TEOS 5 % tratada con HCl 1M	9.44	kJ/mol
H <sub>2</sub> O / agua	18.41	kJ/mol
TNFC tratada con HCl 1x10 <sup>-3</sup> M	11.29	kJ/mol
TNFC tratada con HCl 1 M	10.79	kJ/mol
Nafion® 115	9.34	kJ/mol

#### 5.4.5.4 Conductividad de las membranas HNFC tratadas en medio ácido.

Las diferencias observadas en los valores de conductividad de las membranas al ser analizadas por la celda electroquímica de dos electrodos y por el equipo MTS 740 se atribuyen a que durante el montaje de la celda, para asegurar el contacto eléctrico en la celda de dos electrodos, se utilizan papeles filtro impregnados con ácido clorhídrico. Debido a ello se propuso que los protones adicionales del ácido clorhídrico mejoran la conductividad de las membranas. Por consiguiente, se realizó un pretratamiento en las membranas HNFC con la finalidad de incrementar la carga de protones dentro de ellas, de acuerdo a la disminución observada en la energía de activación entre las membranas (de 19.48 kJ/mol a 10.79 kJ/mol después de la activación). El acondicionamiento de las membranas HNFC se realizó sumergiendo las membranas en HCl 1 M durante 12 h bajo agitación magnética seguida de lavados sucesivos con agua destilada hasta que las aguas de lavado presentaran pH neutro. Las membranas se dejaron secar a temperatura ambiente y se colocaron en el equipo MTS 740 siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

Según lo reportado por Medronho et al[174], la celulosa tiende a ser más soluble, o en todo caso ser más penetrada por el agua, a valores de pH muy altos o bajos debido a la protonación o desprotonación de los hidroxilos; que por sus valores de pKa requieren condiciones extremas. Además del efecto producido por una mayor toma de agua, el ingreso de protones ácidos por la protonación de los hidroxilos debería incrementar la conductividad protónica de las membranas.

Los resultados se muestran en las Figuras 5.17.

Los resultados observados fueron muy diferentes para las membranas cuando se trabajó a 30 °C comparados con los análisis a 80 °C.

Los espectros de impedancia de las membranas HNFC a 30 °C a valores menores de 65 % RH mostraban una intersección con el eje Z', por lo que no pudo determinarse la conductividad a valores de humedad bajos, pero arriba de este valor de RH las membranas se comportan de manera coherente con las membranas híbridas estudiadas anteriormente.

A esta temperatura y RH ~95 % las membranas con una menor carga de polisiloxanos presentan el mayor valor de conductividad. También se pudo observar que las membranas HNFC-PDMS tienen

valores de conductividad superiores a las HNFC-TEOS en todo el rango de humedad relativa que se pudo analizar, obteniéndose un valor máximo para HNFC-PDMS-20 de 69 mS/cm a 100 % de RH a comparación de HNFC-TEOS-20 con un valor de 7.97 mS/cm a las mismas condiciones. En general, las membranas HNFC tienen valores de conductividad a 30 °C menores al Nafion® 117 hasta en un orden de magnitud.

Los resultados de las mediciones de conductividad a 80 °C se comportan de una manera imprevista, en la que se observan valores de conductividad más elevados conforme disminuye el valor de humedad relativa. Aunque no es común en membranas con sitios iónicos anclados, este fenómeno es consistente con membranas dopadas con ácido fosfórico[199,200], las cuales se componen de una matriz polimérica que contiene grupos que forman complejos con ácidos o polímeros ácidos. Si bien la estructura de la celulosa no presenta facilidad para la formación de complejos, las fibras individuales tienen una gran cantidad de grupos hidroxilo que pueden interactuar entre ellos y con las moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno. Estos puentes de hidrógeno pueden ser intercalados por los protones del ácido; habiéndose observado con anterioridad la formación de estructuras O-HCl y O-HCl-H en la adsorción de ácido clorhídrico en hielo[201,202].

La conductividad protónica en este tipo de membranas depende de manera importante de la concentración de ácido dentro de las membranas y la facilidad que tiene el protón del ácido para desplazarse. Debido a ello es posible que a altas temperaturas y bajo contenido de agua (baja humedad relativa), las conductividades de los materiales sean particularmente altas, mientras que a una mayor cantidad de agua dentro de la membrana, la conductividad disminuya a medida que la concentración del ácido lo haga.

En este sentido es difícil concluir respecto al efecto de la red de polisiloxano sobre las propiedades de la membrana para captar el ácido. Sin embargo, los resultados muestran que las membranas HNFC-TEOS tienen conductividades claramente menores a las HNFC-PDMS. Debido a que la red tridimensional de TEOS limita la entrada de agua, es de esperar que tenga el mismo efecto con la entrada de HCl durante la fase de acondicionamiento, dando lugar a una reacción sol-gel entre los silanoles y los carboxilos de la celulosa, lo cual limita la cantidad de sitios carboxílicos que son los principales formadores de los puentes de hidrógeno. Ya que el TEOS tiene más sitios activos (4 en comparación de 2 por cada cadena de 7 dimetilsiloxano) la influencia de la polimerización sobre la disminución de ácido clorhídrico en la membrana debe ser más marcada para las membranas HNFC-TEOS.

La diferencia de comportamiento de estas membranas a 30 °C y a 80 °C, puede deberse a varias razones relacionadas con la estructura de la celulosa y a la energía requerida por el ácido clorhídrico para poder separarse del puente de hidrógeno y poder migrar como un par iónico.

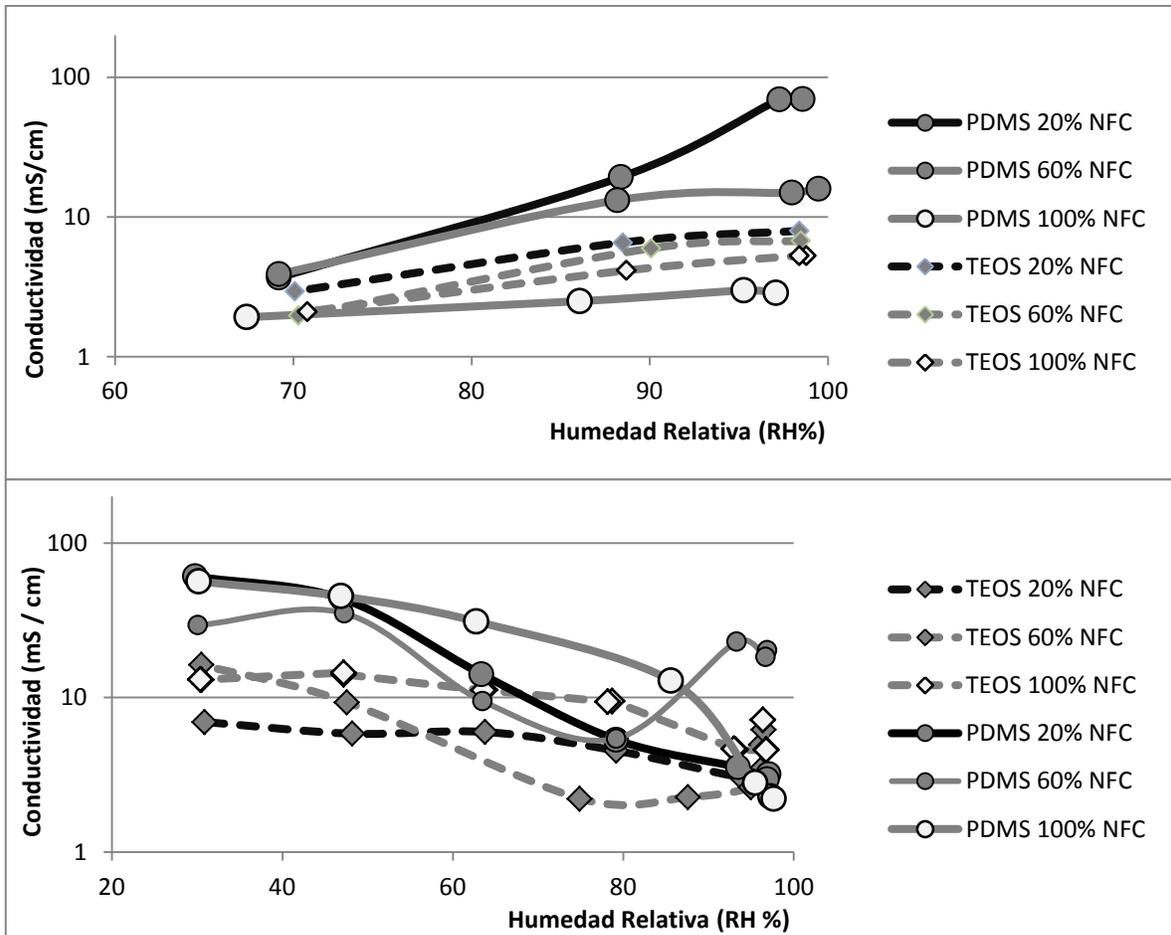
Lindman et al[203] han sugerido que existen cambios conformacionales en la celulosa debido a modificaciones térmicas. Según comparaciones con derivados de la celulosa, ellos proponen que los segmentos O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O pueden cambiar su conformación de un estado menos polar a altas temperaturas, a un estado más polar a bajas temperaturas alrededor del enlace C-C. Así que, conforme la temperatura disminuye las interacciones atractivas con el agua y otras especies polares

se ve favorecida. La disminución de la atracción entre la celulosa y el ácido clorhídrico atrapado dentro de la membrana permite que este pueda moverse con mayor libertad, explicando el aumento de conductividad, además que a altas temperaturas el HCl es más móvil por lo que la membrana se comporta como un electrolito líquido soportado.

Esto no solo debe tener implicaciones en la polaridad de la celulosa sino que también, como Medronho et al[62] sugieren, en el arreglo cristalino de la celulosa. De acuerdo a Miyamoto et al[63,65] es el pareo hidrofóbico debido a la baja polaridad en la zona axial del anillo piranósido el que permite el arreglo en estructuras cristalinas de la celulosa; por lo que un aumento de la polaridad en dirección axial debe disminuir la cristalinidad de la celulosa. El aumento de la cristalinidad de la celulosa por medio de tratamiento térmico ya ha sido observado[204] en medios acuosos[205] y en vapor[206], a temperaturas altas y medianamente altas (50 – 100 °C).

El aumento de cristalinidad conlleva un aumento de la separación de zonas polares y no polares que ha sido propuesto por varios autores. Esta separación clara de dominios hidrofóbicos, hidrofílicos también ha sido observada en otros polímeros con alta conductividad protónica como el Nafion®[25,207] y ha sido utilizada para explicar los mecanismos de conducción protónica que existen en estos materiales.

Bajo este análisis el fenómeno de conductividad a altas temperaturas se ve afectado por la modificación de la estructura cristalina de la celulosa anteriormente descrita, la facilidad de movimiento del HCl al aumentar la labilidad de las interacciones con la celulosa debido al aumento de la temperatura y por la modificación de la concentración de los protones dentro de la membrana debido al ingreso de agua a altos valores de humedad relativa. Las membranas que tienen por lo tanto una mejor conductividad a altas temperaturas (80 °C) y humedades relativas bajas (mayor concentración de H<sup>+</sup>)



**Figura 5.17** Conductividad de las membranas HNFC acidificadas a 30 °C (superior) y 80 °C (inferior) en función del RH (30 – 95 % RH).

### 5.5 PERSPECTIVAS SOBRE LAS MEMBRANAS NFC

El estudio evidenció dos cosas que pueden dar pie a futuras investigaciones.

A) La naturaleza de la interacción entre la parte orgánica y la inorgánica: Si la función de la fase de polisiloxanos es únicamente de relleno de intercalación de las redes, veríamos los mismos efectos en sus propiedades modificados por la hidrofobicidad de cada una de las redes. Sin embargo vemos que la elección entre una cadena de polisiloxanos lineales (PDMS) o monómeros metoxisilanos (TEOS) tiene una importante repercusión en características clave que se presume son resultado de la interacción entre las nanofibras de la celulosa. Esto nos indicaría que los siloxanos pueden interaccionar con las nanofibras a través de enlaces con los grupos hidroxilo formadores de puentes de hidrógeno, formando híbridos de segunda generación.

B) El mecanismo de transporte protónico en las membranas de nanocelulosa: La conductividad protónica en materiales que no han sido pre acondicionados con ácido, refleja un mecanismo de transporte donde la movilidad observada depende de los protones que existen en su estructura interna. Es notable que la celulosa enzimática sin acondicionar haya mostrado una conductividad, que si bien es dos órdenes menor a la del Nafion® ( $\sim 10^{-5}$  mS/cm), indica que existen fenómenos de

transporte dentro de su estructura. Ya que la estructura de la celulosa enzimática solo presenta grupos hidroxilo y metil hidroxilo, esto indica que la conductividad de las nanofibras de celulosa proviene, al menos parcialmente, de los grupos hidroxilo dentro de su estructura. Cuando se añaden grupos ácidos como grupos carboxílicos o fosfóricos a la estructura de celulosa se observa un aumento de la conductividad en al menos un orden de magnitud ( $\sim 10^{-3} - 10^{-4}$  mS/cm).

Este comportamiento permite pensar que la conductividad protónica en membranas de nanocelulosa puede ser aumentado por dos posibles caminos. El uso de celulosa nanocristalina en lugar de NFC para la síntesis de las membranas debido a que se encuentra reportado que los nanocristales de celulosa forman una cantidad aún mayor de grupos hidroxilo capaces de formar puentes de hidrógeno por unidad de área que las nanofibras[79] o por la inserción de grupos ácidos más fuertes que el carboxílico (como grupos ácido sulfónico o ácido fosfónico)[208]

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

### 6.1 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE PRIMERA GENERACIÓN. Mezcla de Poliestireno sulfonado y cadenas de polisiloxano

Se lograron sintetizar membranas híbridas conductoras de protones mezclando un polímero SPS 24 % y una fase de siloxanos preparada utilizando PDMS y PDMS en presencia de TEOS o PTMS como entrecruzante a diferentes relaciones molares TEOS:PDMS y PTMS:PDMS. Las membranas HSPS fueron caracterizadas por medio de FTIR,  $^{29}\text{Si}$ -HPEDEC-MAS NMR,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS NMR, además de análisis elemental, térmicos y de porosimetría. Los resultados de  $^{29}\text{Si}$  NMR indican que existe un mayor número de cadenas de polisiloxano cortas ( $n < 10$ ) presentes en las membranas HSPS cuando se utiliza un entrecruzante, la relación de las áreas de las señales de silicios  $D^2$  permite estimar la magnitud del efecto de entrecruzamiento cuando TEOS o PTMS son utilizados en la red de polisiloxano. Una relación directa entre el incremento de la fase de siloxanos en las membranas y la reducción de la toma de agua fue observada. La introducción de PDMS sin entrecruzante (HSPSØ-10, HSPSØ-20, HSPSØ-30) en la matriz de SPS decrece la naturaleza hidrofílica del material híbrido, haciendo que su hinchamiento sea menor debido a la reducción de cargas iónicas por unidad de masa. Esta disminución es más evidente para las membranas HSPST y HSPSP con la misma cantidad de SP independientemente de la relación entrecruzante:PDMS debido a los efectos limitantes de la estructura tridimensional de la red de polisiloxanos. Para las membranas estudiadas, se observó que un incremento de la IEC se relaciona con un incremento en la toma de agua. Los resultados demostraron que a 95% RH y arriba de 50 °C, la conductividad protónica de las membranas SPS, HSPSØ y HSPSP son mayores que la membrana de Nafion® 117, pero las membranas HSPST tuvieron menores valores de conductividad. A las dos temperaturas determinadas, la membrana HSPSP-20-5 tuvo la mayor conductividad, llegando a un valor de 200  $\text{mS cm}^{-1}$  a 80 °C y 95 % RH, comparada con el Nafion® que obtuvo un valor de 88  $\text{mS cm}^{-1}$  a las mismas condiciones. Los estudios térmicos demostraron que las membranas HSPS son térmicamente estables hasta 350 °C, incrementándose su temperatura de transición vítrea cuando se añade la fase de polisiloxanos con entrecruzante TEOS o PTMS. La microestructura de las membranas se analizó utilizando SEM y SECM. Las micrografías de SEM en la superficie y la sección transversal mostraron una buena miscibilidad entre el poliestireno y la fase de siloxanos, al no observarse separación de fases ni siquiera en las membranas con mayor carga de siloxanos. Los estudios de SECM permitieron analizar la actividad de la conductividad protónica a través de la membrana. La membrana HSPSØ-20 con cadenas lineales presenta una combinación de zonas de alta y baja conductividad. La membrana HSPSPT-20-10 con una red compacta mostro una superficie de actividad homogénea pero con menor actividad en relación a la de poliestireno. La membrana HSPSP-20-10 mostró extensas zonas de baja conductividad y áreas consolidadas de muy alta conductividad, indicando un arreglo entre la fase conductoras polares y la fase no conductora no polar, el cual ha sido reportado para materiales híbridos donde existen grupos aromáticos en ambas fases. El estudio del área superficial y microporosidad en las membranas híbridas demostró el efecto del entrecruzamiento en la fase de polisiloxanos cuando contiene un entrecruzante, siendo mayor la contracción para la membrana conteniendo TEOS que para la que contiene PTMS.

Este estudio evidenció la modificación que ocurre en las propiedades conductoras de una membrana de poliestireno sulfonado al introducir una fase de polisiloxanos a base de PDMS que puede o no contener un entrecruzante siloxano TEOS o PTMS.

La introducción de la fase de polisiloxanos afecta negativamente la toma de agua y la capacidad de intercambio iónico, siendo este efecto proporcional a la cantidad de fase de siloxanos que contienen las membranas. En general, las membranas híbridas presentan mejores propiedades de conductividad, estabilidad térmica y temperatura de transición vítrea que las membranas de poliestireno.

Las membranas HSPSØ presentan cadenas largas de PDMS dentro de la estructura de poliestireno, lo cual ayuda a disminuir ligeramente la cantidad de agua que toma, pero aumenta la relación de agua libre dentro de las membranas. La inclusión de estas cadenas ayuda a mejorar la conductividad de las membranas comparadas con las de poliestireno sulfonado, obteniendo valores superiores a las de Nafion®. Sin embargo, la inclusión de las cadenas siloxano afecta la estructura de las cadenas poliméricas lo cual disminuye la transición vítrea de las membranas cuando se añade una alta cantidad de fase de polisiloxanos ( $\geq 20\%$ ). Los estudios de micro estructura no muestran una separación de fases pero tampoco ninguna interacción entre el poliestireno y los polisiloxanos.

Las membranas HSPST presentan la mayor cantidad de cadenas cortas de PDMS debido al entrecruzamiento del TEOS, disminuyendo de manera importante la toma de agua en las membranas e incrementando su estabilidad térmica. A pesar de tener una capacidad de intercambio iónico mayor comparado a las membranas HSPSØ y similar a las HSPSP, la conductividad es menor a todas las membranas estudiadas incluyendo a la membrana SPS. Una posible explicación se encuentra al observar la modificación al área superficial y es reforzado con las observaciones de la microestructura, en la cual se nota que la estructura tridimensional debida al entrecruzamiento del TEOS aprisiona las cadenas de polisiloxano cerrando los canales de agua e impidiendo el rearrreglo interno necesario para la conducción a bajos valores de RH.

Las membranas HSPSP mostraron un efecto similar en la reducción del tamaño de cadena de PDMS, pero debido a la existencia de grupos fenilo y a su menor grado de entrecruzamiento no fue tan marcada como en las membranas HSPST. La toma de agua es menor a las membranas SPS y HSPSØ, pero la conductividad protónica es alta en comparación cuando la cantidad de fase de siloxanos es pequeña (10 y 20). En este caso es más evidente la influencia de la relación entrecruzante:PDMS al observarse que la membrana que contiene una mayor cantidad de PTMS (HSPSP-20-5) tiene la mayor conductividad de las membranas observadas ( $200 \text{ mS cm}^{-1}$ ). Los estudios de microscopia electroquímica de barrido demostraron que existe un arreglo interno en los dominios conductores de la membrana en su superficie, lo cual concuerda con estudios que sugieren que la existencia de grupos aromáticos en las fases orgánica e inorgánica de materiales híbridos permite la interacción  $\pi$ - $\pi$  que mejora la micro estructura de los materiales. Esto, junto con el incremento en la estabilidad térmica, señala que estas membranas son las mejores candidatas para su aplicación en celdas de combustible.

## **6.2 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN: Copolímero híbrido entre poliestireno y polisiloxano utilizando un agente de acoplamiento silano.**

Se logró sintetizar un copolímero híbrido por medio de la copolimerización del monómero estireno y el agente de acoplamiento silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (TMPS) utilizando una reacción por radicales libres y BPO como iniciador. Debido a que la sulfonación del copolímero no se logró realizar de una manera satisfactoria y que los intentos de sulfonar las membranas formadas con el material (Sty-TMPS) resultó en películas no homogéneas, se optó por producir membranas introduciendo el copolímero P(Sty-TMPS) en una matriz de poliestireno sulfonado previamente preparada de grado de sulfonación de 19% (SPS-19) las cuales fueron denominadas como membranas H2SPS. También se prepararon exitosamente membranas a base de H2SPS conteniendo un agente entrecruzante, TEOS o PTMS.

El copolímero obtenido fue caracterizado por FTIR,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS NMR y  $^{29}\text{Si}$ -HPEDEC-MAS NMR. Los resultados de FTIR y  $^{13}\text{C}$  NMR mostraron la copolimerización entre el estireno y el agente de acoplamiento. Los análisis por  $^{29}\text{Si}$  NMR mostraron que los grupos silanoles del copolímero no se hidrolizan totalmente, formando preferentemente estructuras siloxano  $\text{T}^2$ .

Al estudiar las propiedades de toma de agua, IEC y conductividad se observó que la introducción del copolímero (Sty-TMPS) se relaciona con una disminución en la capacidad de intercambio iónico y en consecuencia con la reducción de la toma de agua y la conductividad tanto a 30 °C como a 80 °C. Estudios de microestructura por medio de SEM revelaron que existen irregularidades dentro de la membrana. Estas irregularidades contribuyen a disminuir la capacidad de intercambio protónico al producir fracturas en la continuidad de los canales de conducción protónica a través del material híbrido.

Se observó que el copolímero híbrido (Sty-TMPS) en las membranas H2PS integra homogéneamente el componente de poliestireno con las redes de polisiloxano a través del agente de acoplamiento TMPS. Así mismo se observó que la homogeneidad entre este copolímero y el poliestireno sulfonado era mejor que al intentar integrar solo el siloxano como se hizo para las membranas HSPS. Sin embargo, no se observó una mejora en la conductividad de las membranas híbridas como se pudo observar en la sinergia producida en las membranas de primera generación. Como comparación la mejor membrana obtenida fue la de poliestireno sulfonado (~ 70 mS/cm a 80 °C y 95 % RH) seguida de la membrana H2SPS-10 (~ 65 mS/cm a 80 °C y 95 % RH), más bajos que los obtenidos para Nafion® en las mismas condiciones (~ 87 mS/cm).

Para poder concluir adecuadamente respecto a la hipótesis propuesta, es necesario realizar una investigación más extensa sobre la inserción de los grupos sulfónicos conductores directamente en la matriz de las membranas híbridas para determinar con precisión si los efectos observados en la conductividad de las membranas son debidos a la disminución de la capacidad de intercambio iónico por el poliestireno no sulfonado adicional o a la fase de siloxanos.

Muchos estudios se han realizado sobre materiales híbridos y la gran mayoría de los autores se han enfrentado a problemáticas similares al intentar copolimerizar dos redes simultáneamente. Es por ello que la mayoría de los trabajos que se presentan en la literatura sobre híbridos de clase II se

refieren a materiales tipo Bloque (Ver Introducción Apartado 1.6) donde en lugar de integrar dos polímeros solo se integran de manera covalente grupos orgánicos iónicos a una cadena inorgánica o se entrecruzan las cadenas orgánicas por entrecruzantes con grupos inorgánicos. La mayoría de estos trabajos muestran resultados prometedores para controlar la toma de agua de las membranas y mantener la conductividad de estas a temperaturas elevadas y un porcentaje de humedad relativa bajo (< 50%). Sin embargo en estas membranas es común que se tengan bajas conductividades si el esqueleto principal es inorgánico[131], o que tengan problemas de estabilidad química[209]. Una alternativa que ha dado éxito ha sido el injerto de monómeros binarios (p-estiriltrimetoxisilano) en películas de tetrafluoroetileno[33,210], obteniéndose conductividades superiores al Nafion® a elevadas temperaturas (~ 0.15 mS/cm a 100 °C), empero estas membranas no solucionan la problemática de encontrar una alternativa a los materiales perfluorados.

### **6.3 MEMBRANAS HÍBRIDAS A BASE DE NANOFIBRAS DE CELULOSA Y UNA RED DE POLISILOXANOS: Introducción de polisiloxanos en membranas de nanofibras de celulosa carboxilada utilizando un catalizador ácido.**

Se lograron sintetizar membranas híbridas a base de nanofibras de celulosa y los precursores silanoles polidimetilsiloxano (PDMS) y tetraetoxisilano (TEOS) por un proceso de síntesis *in situ* de la red de polisiloxanos en presencia de catalizador ácido. Las membranas HNFC fueron caracterizadas química y estructuralmente por las técnicas de espectroscopia de FTIR, SEM y EDS, además de análisis de transparencia óptica, hidrofiliidad y propiedades de barrera. Los resultados de la caracterización estructural indican la combinación exitosa de la fase de siloxanos y las nanofibras de celulosa. Las pruebas de EDS parecen indicar que la integración del precursor PDMS no es total y parte del reactivo se pierde durante o posterior a la síntesis de la membrana, mientras que en el caso del TEOS la mayor parte se encuentra dentro de la membrana. También indican una integración homogénea, sin la aparición de costras o acumulaciones de silicio, aún a altas cargas de polisiloxanos.

Es factible que la integración de las cadenas de polisiloxanos a la matriz de nanocelulosa se deba a la formación de puentes de hidrógeno Si-O-H-O-C[170] y que los tratamientos ácidos durante la preparación de las membranas formen acoplamiento celulosa-siloxanos. Otra posible explicación de la homogeneidad de las membranas híbridas se encuentra en la estructura anfífilica de las fibras de celulosa[174]. Las cadenas de polisiloxano hidrofóbicas se dispersan en las zonas axiales de las cadenas de celulosa donde los hidrógenos de las cadenas de carbono favorecen un acoplamiento hidrofóbico[62]. La combinación de ambos fenómenos actúa simultáneamente para favorecer la integración de los grupos siloxano dentro de la matriz de nanocelulosa. Es muy probable que las cadenas hidrofóbicas de PDMS que solo tienen dos sustituyentes Si-O se encuentren principalmente ancladas por acoplamiento con la zona hidrofóbica de la cadena de celulosa, mientras que los grupos del TEOS con cuatro sustituyentes Si-O se encuentren interactuando con los grupos C-OH de la celulosa por puente de hidrógeno o enlaces covalentes, mientras que han formado una red de polisiloxanos por autocodensación[173].

Las pruebas de transparencia óptica realizada a las membranas híbridas indican que las membranas pierden transparencia debido al proceso de síntesis, donde la adición de ácido produce un colapso de las fibras. La introducción de PDMS a las membranas parece intensificar este efecto, aumentando la dispersión de la luz conforme aumenta la cantidad de PDMS en la membrana. Esto

puede corresponder a una disminución de la distancia entre las fibras al ser recubiertas o intercaladas con las cadenas lineales de PDMS. La adición de TEOS por el contrario, aumenta la transparencia óptica a una  $\lambda=550$  nm, lo cual puede ser debido a una reducción en la aparición de mesoporos en el bulto de la membrana, lo que reduce la dispersión de la luz a través de la membrana.

Se observó un incremento del ángulo de contacto de las membranas de T-NFC prístinas en las membranas HNFC-PDMS, el cual se puede deber a los grupos metilo provenientes de las cadenas de dimetilsiloxano y a un incremento de la rugosidad en la superficie de la membrana. En las membranas de HNFC-TEOS la modificación del ángulo de contacto es menos pronunciada, hasta altas concentraciones, lo cual es probable que se deba a la aparición de nanoestructuras de TEOS en la superficie del material.

La hidrofiliidad de las membranas híbridas es menor comparada con las membranas sin modificar de T-NFC. Pruebas de toma de agua demostraron que se hidratan menos al aumentar la carga de fase de siloxanos dentro de las membranas, siendo este efecto más notorio en las membranas HNFC-TEOS que en las membranas HNFC-PDMS. La disminución de la hidrofiliidad de los materiales también parece estar en relación con la propuesta de la aparición de poros hidrofóbicos en las películas, lo que se relacionaría con el aumento en el WVTR y MVTR de las membranas híbridas, ya que los estudios de porosidad no muestran una diferencia significativa en la porosidad de las membranas híbridas a altos valores de carga de polisiloxanos.

Las pruebas de conductividad realizadas para las membranas HNFC mostraron resultados interesantes que nos indican parte del comportamiento de transporte protónico dentro de las membranas de nanofibras. Aunque los estudios preliminares con una celda electroquímica de dos electrodos mostraron resultados de conductividad similares a los valores del Nafion® 117 ( $\sim 10^{-2}$  S/cm) las pruebas realizadas cuando no había presencia de ácido en la celda mostraron valores de conductividad por debajo de los valores reportados para las membranas comerciales ( $\sim 10^{-3}$  S/cm). Pruebas realizadas con membranas de NFC enzimática, T-NFC y NFC fosforilada demostraron que la existencia de grupos ácidos (carboxílicos o fosfóricos) mejora la conductividad de la membrana de manera significativa; pero incluso la membrana que no contenía grupos ácidos (NFC enzimática) mostró un comportamiento similar al de polímeros conductores protónicos con grupos ácidos fijos. Este resultado pareciera indicar que hay más en la conducción protónica que los sitios ácidos fijos, posiblemente una interacción de formación de puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo que la celulosa posee en abundancia.

Con el fin de profundizar en este sentido, se activaron las membranas por un tratamiento con ácido clorhídrico al 10 %, lo que mejoró sustancialmente sus propiedades conductoras. La conductividad de estas membranas incluso a bajas concentraciones de carga de siloxanos parece ser menor a la de la NFC, pero el ser tratada con ácido clorhídrico le permite obtener valores superiores (96 mS/cm para HNFC-PDMS-20 comparado con 42 S/cm del Nafion® a 30 °C y 95 % RH). Sin embargo, a temperaturas de 80 °C, su comportamiento pasa de ser similar al de un conductor iónico sólido a un conductor líquido soportado, teniendo mejor conductividad a bajos valores de RH % el cual va disminuyendo conforme aumenta la humedad de la cámara de prueba. Se propuso que el fenómeno de conductividad a altas temperaturas puede ser atribuido a una variedad de fenómenos que actúan

al mismo tiempo; la labilidad de las interacciones HCl-celulosa así como la modificación de la estructura cristalina de la celulosa, lo que conlleva un aumento de la separación de zonas polares y no polares, debido al aumento de la temperatura y la modificación de la concentración de los protones dentro de la membrana debido al ingreso de agua a altos valores de humedad relativa. Los mejores valores obtenidos son de las membranas HNFC-PDMS (50 – 68 mS/cm a 80 °C y 30 % RH). La estabilidad del ácido clorhídrico dentro de la membrana puede deberse a que la celulosa es capaz de retener al ácido clorhídrico de manera análoga a un complejante (como se ha observado en casos de ácido clorhídrico enlazado con hielo[201]). Es posible que el ácido clorhídrico actúe como un intercambiador iónico fijo a bajas temperaturas y que a altas temperaturas se libere y actúe como un acarreador ácido disuelto en un medio líquido (el agua dentro de la membrana).

En general este estudio sugiere que se forma una interacción entre las nanofibras de celulosa y las cadenas de polisiloxanos. El PDMS parece ser capaz de reducir la hidrofiliidad de las nanofibras pero a cambio de colapsar la estructura individual de las nanofibras. Si esto es producido por un aglomeramiento de las fibras o por un recubrimiento de las cadenas de PDMS sobre las fibras, no es posible determinarlo con los estudios realizados. Sin embargo, esto tiene un efecto negativo en sus propiedades ópticas y de barrera al agua y al metanol. El TEOS parece tener una interacción debido a la estructura de la red de polisiloxanos, lo que causa que las fibras se mantengan separadas, aunque afecta negativamente sus propiedades de toma de agua y de barrera. Así mismo parece que interfiere con los fenómenos de transporte de protones que ocurren dentro de la membrana de celulosa, produciendo que la conductividad de las membranas sea significativamente menor que la conductividad de las membranas híbridas de PDMS.

Antes de poder concluir sobre la naturaleza de la interacción entre las nanofibras de celulosa es necesario realizar análisis adicionales. La estructura de las fibras debida al recubrimiento por parte de los polisiloxanos, puede verse por medio de determinaciones con TEM o micrografías SEM con una mejor resolución de las obtenidas. Análisis de RMN <sup>29</sup>Si permitirían observar la aparición de los enlaces Si-O-C si existen interacciones covalentes entre el siloxano y las nanofibras. Finalmente un análisis termogravimétrico permitiría ver un notable incremento en la temperatura de degradación el cual ha sido reportado para materiales híbridos con enlaces covalentes en su estructura.

#### **6.4 Limitaciones del trabajo**

El presente trabajo presenta evidencias de la influencia que tiene la microestructura de los materiales en las propiedades de conductividad protónica de las membranas y relacionó dichas modificaciones con las interacciones entre los componentes orgánicos e inorgánicos de los materiales híbridos. Sin embargo aún es posible profundizar en respecto a la identificación de las interacciones por medio de análisis térmicos, RMN en dos dimensiones o espectroscopia de fotoemisión de rayos X, las cuales nos permitirían puntualizar la naturaleza del enlace entre los componentes de la membrana.

Es importante analizar a profundidad las modificaciones debidas a la red de siloxanos en la cantidad e interacción de aguas enlazadas, el estudio de las posibles redes tridimensionales formadas por el siloxano e interacciones adicionales como la interacción  $\pi - \pi$  propuesta entre el PTMS y el

estireno. Un mayor conocimiento de estos fenómenos nos permitirá confirmar muchas de las proposiciones que se hacen en este trabajo y en artículos relacionados.

También se presentaron las dificultades de trabajar con el material híbrido (Sty-TMPS), las cuales no fue posible solucionar de una manera óptima. Esto añade variables que no habían sido contempladas en el planteamiento de las hipótesis de trabajo para las membranas híbridas de segunda generación y complica el identificar la contribución específica del componente inorgánico en las propiedades observadas de las membranas H2SPS. Para poder ser más puntual en esta parte del análisis resulta indispensable poder sulfonar el copolímero híbrido y obtener membranas conductoras homogéneas únicamente con este material.

Por último queda recalcar que aún hay mucho campo de análisis de las propiedades de conducción protónica de la nanocelulosa. Aunque el trabajo se centra en nanofibras de celulosa se ha reportado que algunas de sus propiedades se ven mejoradas al utilizar solo la parte cristalina de las fibras como nanocristales de celulosa; y es posible que también la conducción protónica se vea modificada por utilizar membranas de nanocristales frente a las membranas de nanofibras. También, la sustitución en la nanocelulosa de grupos intercambiadores iónicos más fuertes como sulfónicos incrementará las propiedades de conductividad observadas en las membranas.

## **6.5 Contribución y perspectivas de la tesis**

En concreto el trabajo aporta al entendimiento de la forma en que la inserción de la fase de polisiloxanos modifica la microestructura del poliestireno, lo cual a su vez modifica muchas de las propiedades de las membranas. En especial el aumento de la conductividad debido a la sinergia entre las redes inorgánicas conteniendo feniltrimetoxisilano y el poliestireno sulfonado no ha sido reportada hasta el conocimiento del autor, y se propuso, apoyado por los análisis de SECM, que esto se debe a una mejor separación de los dominios hidrofóbico e hidrofílico en el interior de la membrana.

A pesar de que no se logró obtener el material híbrido sulfonado de segunda generación se han presentado las ventajas de utilizar este tipo de materiales, tales como una mejor estabilidad frente a solventes y la mejor homogeneidad resultante de enlazar covalentemente los componentes orgánicos e inorgánicos del material. Otros métodos de síntesis que no fueron probados durante este trabajo podrían producir mejores materiales apoyándose en las observaciones mostradas durante la síntesis del material (Sty-TMPS).

Adicionalmente, el trabajo estudia y evidencia las propiedades de conductividad protónica de la nanocelulosa, dando pasos en una aplicación de este tipo de materiales solo superficialmente estudiada hasta el momento. La integración de los polisiloxanos dentro de la matriz de nanocelulosa mostró que ayuda a controlar la hidratación, presentándose como alternativa para restringir el problema de toma de agua que muy probablemente se observará en membranas con grupos iónicos más ácidos.

## **ANEXO I. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS.**

La caracterización de materiales juega un importante papel en el estudio de las propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas de nuevos materiales sintetizados.

### **1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)[211]**

Las técnicas espectroscópicas estudian la interacción entre la materia y la radiación electromagnética. De todo el espectro electromagnético los fotones con energías dentro del rango del infra-rojo interactúan con las vibraciones y la rotación moleculares, las cuales dependen de la estructura atómica del material. Debido a esto la técnica FTIR es una técnica utilizada comúnmente para determinar las propiedades estructurales de la materia.

Uno de los métodos principales para la absorción de espectros en el rango de infrarrojo es el llamado reflexión total atenuada (ATR). El principio de este método está basado en la reflexión total interna en un prisma que está en contacto con la muestra que se va a medir. Materiales comunes para prismas de ATR son ZnSe, diamante, Ge y Si. La elección del cristal depende en el rango espectral y la compatibilidad química con la muestra. Dependiendo del tipo de diamante utilizado la profundidad de penetración en la muestra es del orden de 0.5 – 2  $\mu\text{m}$ , mejorando cuando se utilizan muestras líquidas debido a un mejor contacto con el prisma. Al usar muestras sólidas es común el uso de sistemas de presión para forzar la muestra contra el cristal para un mejor contacto. Una de las aplicaciones mejor conocidas es la identificación o la confirmación de la presencia de sustancias en una muestra. Los modos vibracionales de las moléculas de una sustancia son únicos, lo que sirve como una huella distintiva de cada sustancia. El procedimiento usual al identificar una muestra por FTIR es comparar el espectro experimental con una base de datos que contiene espectros de muchas sustancias conocidas.

#### **Ventajas y limitaciones de la espectroscopía infrarroja**

Los experimentos de IR son fáciles de realizar comparativamente con otras técnicas de caracterización. La técnica es no destructiva, poca cantidad de muestra es requerida y existe una gran cantidad de material de referencia para identificar cualitativamente los enlaces y sustancias químicas. La fuerte capacidad de interacción que la mayoría de los materiales exhiben en el rango de IR permite una alta sensibilidad del analito aún en cantidades traza dentro de la muestra.

En el lado negativo, el análisis cuantitativo requiere una calibración demandante. Existen enlaces químicos que pueden sobreponerse en las mediciones lo que dificulta las determinaciones en mezclas complejas.

### **2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)[212]**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear es una poderosa técnica de análisis en ciencia de materiales, especialmente para la caracterización e investigación de la estructura molecular. La RMN tiene como principio la carga y spin de los núcleos atómicos. Si un campo magnético externo es aplicado, una transferencia de energía se hace posible entre el estado base del átomo a un nivel energético superior. Esta transferencia de energía toma lugar a una longitud de onda correspondiente a una frecuencia de radio y cuando el spin regresa a su estado basal emite energía en la misma frecuencia, la cual es registrada y procesada para formar el espectro de RMN.

La viabilidad de la espectrometría RMN depende de las características del núcleo, y es posible con casi cualquier elemento de la tabla periódica. Sin embargo es común que solo ciertos isótopos de un elemento son sensibles a la técnica. Al realizar un análisis, el espectrómetro debe ser enfocado a un núcleo en particular y la sensibilidad de la técnica a dicho núcleo dependerá de su sensibilidad y la abundancia natural del isótopo.

Como una técnica de análisis de materiales, la técnica puede ser utilizada en muestras líquidas o sólidas. En su modalidad de líquidos es generalmente usada para determinar la estructura de los precursores, mientras que la estructura de los productos terminados generalmente se determina por medio de RMN de sólidos. En química la espectroscopía de RMN se utiliza para estudiar agregados en materiales cristalinos y amorfos, materiales compuestos y cúmulos a microescala.

### **Ventajas y limitaciones de la resonancia magnética nuclear**

Debido a la sensibilidad de la técnica a las interacciones que sufren los átomos analizados, se puede obtener una gran cantidad de información de los ángulos, distancias y enlaces químicos a partir de los parámetros moleculares obtenidos de los experimentos realizados. Con la ayuda de cálculos avanzados y bases de datos experimentales permiten determinar adecuadamente la estructura molecular de muchos compuestos.

Dentro de las desventajas de la técnica, una de las principales es que la medición se realiza sobre un núcleo a la vez (exceptuando técnicas especializadas) lo que puede incrementar el tiempo de medición para muestras poli elementales. Además ciertos isótopos son tan poco sensibles que requieren de tiempos muy largos de análisis para poder tener una resolución adecuada. Finalmente el poder de resolución de la RMN es mucho menor que otros experimentos espectroscópicos, lo que produce que las señales individuales de materiales complejos se sobrepongan y sean difíciles de identificar.

## **3. Análisis térmico[213]**

### **Análisis termo gravimétricos. (TGA)**

El análisis termo gravimétrico es una técnica en que la masa de una sustancia es monitoreada como una función de la temperatura o tiempo conforme la muestra es sometida a un programa controlado de temperaturas en una atmósfera controlada.

Un TGA consiste en una capsula de muestra que se apoya en una balanza de precisión la cual ayudará a monitorear la masa de la muestra durante el experimento. La capsula se encuentra dentro de un horno y es calentada o enfriada mientras que un el gas elegido controla el ambiente dentro de la cámara. Este gas puede ser inerte o reactivo, y es expulsado después de fluir sobre la muestra.

De acuerdo a la temperatura y magnitud de la pérdida se pueden identificar pérdidas de agua, solvente, plastificante, así como reacciones de decarboxilización, pirolisis, oxidación y descomposición. Por los residuos encontrados y la temperatura máxima del análisis se pueden determinar residuos metálicos, rellenos inorgánicos o residuos de cenizas. Aunque estas y otras

aplicaciones de cuantificación son realizadas por medio de calentamiento, existe alguna información experimental que puede ser obtenida por enfriamiento.

### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de temperatura de una muestra comparada con una referencia, la cual es causada por los eventos térmicos en el material. Esta diferencia de temperaturas se grafica en función del tiempo. Los cambios en la muestra se encuentran asociados con transiciones de fase o procesos tales como fusión, cristalización, transiciones de fase sólida, transiciones vítreas, sorciones o el curado.

El principio básico de la técnica se basa en que cuando en un material lleva a cabo una transformación física como una transición de fase, la muestra requiere mayor o menor cantidad de calor para mantener la misma temperatura en comparación con la referencia. La cantidad de calor que fluye a la muestra depende si el proceso es exotérmico o endotérmico. Al observar la diferencia entre el flujo de calor entre la muestra y la referencia, la DSC es capaz de determinar cuantitativamente la cantidad de calor absorbido o liberado durante dicha transición. Adicionalmente el DSC permite observar cambios físicos más sutiles como las transiciones vítreas.

La técnica es utilizada en múltiples aplicaciones, ya sea como prueba de calidad de rutina y como herramienta de investigación. La DSC es ampliamente utilizada para determinar transiciones térmicas o puntos de fundición de polímeros y materiales. Aunque la técnica no permite identificar composiciones únicas, si permite complementar otras técnicas espectroscópicas debido a que las propiedades térmicas de los compuestos puros son características de ellos.

### **Ventajas y limitaciones de las técnicas de análisis térmico.**

Las técnicas de análisis térmico presentan las ventajas de requerir una mínima cantidad de material debido a sus bajos niveles de detección. También requiere de una preparación mínima y es muy sencilla de utilizar, dando datos precisos y confiables.

Por otro lado es una técnica destructiva que puede involucrar una gran cantidad de tiempo en el análisis. Adicionalmente se encuentra limitada a muestras sólidas o inicialmente sólidas y ya que el análisis térmico suele depender de muchos factores, no suelen ser útiles para análisis cualitativos si no se tiene conocimiento previo de la estructura del material.

## **4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)[214]**

Entre las varias técnicas electroquímicas, la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) ocupa un lugar especial en el análisis de las propiedades de los materiales debido a que su respuesta depende de una función de la frecuencia de potencial. Puede ser utilizada para investigar las dinámicas de cargas enlazadas y móviles en el bulto o la región interfacial de cualquier clase de material sólido o líquido, formando una celda experimental consistente de un sistema electrodo-material. Mientras que las técnicas electroquímicas clásicas presentan mediciones de corriente, cargas eléctricas o potenciales de electrodo en función del tiempo, la EIS evalúa la velocidad con que cambia las regiones polarizadas de un material cuando se aplica un voltaje alternante.

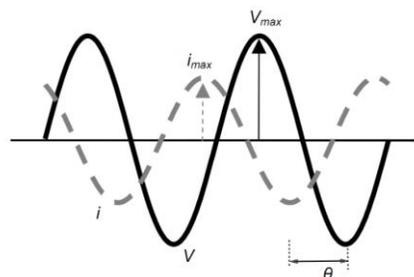
La EIS ha sido utilizada como una herramienta de diagnóstico para la evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales y los ensamblajes en la celda de combustible, debido a la habilidad de separar las respuestas de impedancia de los varios procesos de transporte que ocurren en su interior. Generalmente en las regiones de alta frecuencia ( $> 100$  Hz) se refleja el transporte de carga en la capa del catalizador, mientras que en las regiones de baja frecuencia ( $< 0.01$  Hz) se presentan los fenómenos de transporte de masa en la capa de catalizador y en la membrana. Estos fenómenos de transporte son importantes en el diseño de las celdas y determinar sus condiciones de operación.

Estos modelos matemáticos difieren fundamentalmente en el nivel de complejidad con que tratan el sistema electrodo-membrana, siendo uno de los más utilizados el análisis por circuitos equivalentes.

Así pues la impedancia electroquímica se ha vuelto una herramienta de investigación de las propiedades electroquímicas de estos sistemas y los materiales usados en las PEM debido a la conexión directa que existe entre comportamiento del sistema real y la respuesta resultante. Para poder separar cada uno de estos procesos de la complejidad del análisis es necesario un modelo matemático. Uno de los modelos más utilizados corresponde al modelo de circuitos equivalentes, debido a que la respuesta eléctrica puede ser representada por medio de componentes eléctricos, con los cuales el investigador puede formar una representación aproximada del proceso físico que está tomando lugar dentro de la celda.

### **Principios de la impedancia electroquímica de barrido.**

Los experimentos de barrido electrónico de impedancia consisten en aplicar una pequeña perturbación de voltaje alterno (AC) cercano a un valor de potencial estacionario, midiendo la corriente resultante junto con el ángulo de fase. Aunque ésta se puede realizar aplicando de diferentes formas la perturbación eléctrica, la forma más común de realizarle impedancia es aplicando un voltaje o corriente a una sola frecuencia y medir la corriente o voltaje resultante. El cambio de fase  $\theta$  es calculado para poder medir la impedancia. La mayoría de los equipos electroquímicos disponibles en el mercado miden la impedancia como una función de la frecuencia automáticamente.



**Figura I.1. Ondas sinusoidales de voltaje aplicado y corriente recibida en un experimento típico de impedancia electroquímica.**

Es posible hacer un barrido de frecuencias para el voltaje y registrar la corriente alterna obtenida junto con el ángulo de fase. Estos dos datos se utilizan para calcular las impedancias real e

imaginaria. La parte real de la impedancia se asocia con la resistencia pura y la parte imaginaria es asociada con fenómenos de inductancia y capacitancia.

Los gráficos que representan la impedancia real e imaginaria para diferentes frecuencias de perturbación se conocen como espectros de impedancia de Nyquist. Aunque se pueden hacer otros tipos de gráficos, como las gráficas de Bode, donde la magnitud de la impedancia y el ángulo de fase se grafican contra la frecuencia y las gráficas de Cole-Cole, donde el cuadrado de las impedancias real e imaginarias se grafican una contra otra; las gráficas de Nyquist son la forma más común de analizar los datos de impedancia. Sin embargo, en ellas la dependencia a la frecuencia de la impedancia se mantiene oculta. Por esta razón los gráficos de Bode, en que se muestra información explícita de la dependencia de la impedancia a la frecuencia, son comúnmente usados.

### **Respuesta a las perturbaciones en los dominios de tiempo y frecuencia.**

Sí suponemos un sistema eléctrico en el cual existe una respuesta lineal a una señal de voltaje que oscila sinusoidalmente en el tiempo a una frecuencia  $\omega$  se puede representar este voltaje por medio de la Ecuación I.1:

$$v(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ecuación I.1}$$

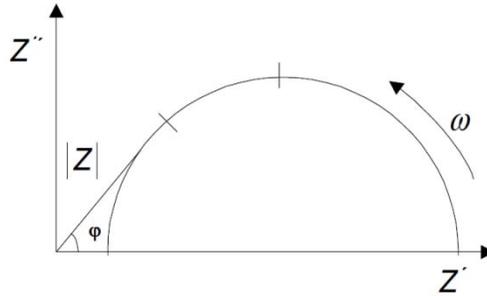
Donde  $V_0$  es el Valor máximo de intensidad de voltaje y  $\omega$  es la frecuencia angular. La corriente eléctrica resultante por lo tanto será también una curva sinusoidal representada por la Ecuación I.2:

$$i(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Ecuación I.2}$$

Donde  $I_0$  es la corriente de intensidad máxima y  $\varphi$  es el ángulo de fase entre el voltaje aplicado y la intensidad de corriente obtenida. La impedancia eléctrica,  $Z(\omega)$ , se define entonces como la relación entre el voltaje aplicado y la corriente eléctrica resultante [ $Z(\omega) = v(t)/i(t)$ ]. Resulta por lo tanto que la impedancia tiene una magnitud  $[Z]$  y un ángulo de fase  $\varphi$ , por lo tanto es una magnitud vectorial que se puede representar por un número imaginario como se observa en la Ecuación I.3:

$$Z(\omega) = |Z| \cos(\varphi) + |Z| \sin(\varphi) = Z_{real} + jZ_{img} \quad \text{Ecuación I.3}$$

Asimismo esto puede presentarse en el plano complejo, lo cual es utilizado al hacer representaciones de la impedancia en los diagramas de Nyquist. En este tipo de gráficos el eje de las X representa la parte real y el eje de la y la parte imaginaria. Por convención los valores negativos del eje de la y se presentan como la Figura I.2. Cada uno de los puntos en la gráfica representa la impedancia compleja a la frecuencia en la cual fue medida.



**Figura I.2 Diagrama de Nyquist donde se indican los ejes de Z real ( $Z'$ ) y Z imaginaria ( $Z''$ ). Incluye la representación de la impedancia como un vector con magnitud  $|Z|$  y un ángulo  $\varphi$  dependiente de la frecuencia  $\omega$ .**

Para poder traducir los valores obtenidos de la medida de impedancias hacia los fenómenos electroquímicos en el ensamblaje electrodo membrana es necesario realizar modelos matemáticos u que de alguna manera involucren la respuesta electrónica con fenómenos físicos fácilmente explicables. El método más comúnmente utilizado es el análisis basado en circuitos equivalentes.

#### **Análisis basado en circuitos equivalentes**

El análisis de circuitos equivalentes se basa en traducir los procesos de transporte a hipotéticos circuitos eléctricos, consistentes de elementos con propiedades eléctricas bien definidas. Los valores que se obtienen para los componentes individuales de estos circuitos se obtienen al ajustar la impedancia efectiva del circuito formado con los datos experimentales.

Aunque es muy útil y sencillo de aplicar tiene varias limitantes entre las cuales encuentra que ciertos fenómenos fisicoquímicos pueden no comportarse como los componentes ideales electrónicos que los representan, así como el serio problema de que se ha observado que diferentes arreglos electrónicos pueden presentar la misma imagen de impedancia al representarlos en un diagrama de Nyquist. Debido a ello es necesario conocer con antelación cuáles son los fenómenos electroquímicos que ocurren dentro de nuestro sistema y adecuar los circuitos que estamos probando a las predicciones realizadas.

#### **Circuitos elementales**

##### **Resistores**

La impedancias de un resistor puro es independiente de la frecuencia de la perturbación de la señal de corriente alterna, por lo tanto su magnitud corresponde a la parte real de la impedancia mientras que el valor de la parte imaginaria es cero (Ecuación I.4)

$$Z_R(\omega) = R \qquad \text{Ecuación I.4}$$

En el modelo de circuitos equivalentes la resistencia se utilizan para modelar tres principales fenómenos: la resistencia óhmica, la resistencia del electrolito y la resistencia la transferencia de carga.

Resistencia óhmica.

La resistencia óhmica es aquella resistencia que se mantiene constante sin importar las modificaciones de temperatura o humedad dentro de la celda. Está es debida a las conexiones, materiales conductores y defectos estructurales en el sistema en el que se está midiendo por lo cual es fácilmente caracterizada.

Resistencia del electrolito

La resistencia del electrolito  $R_M$  de la resistencia que presenta la membrana cuando la corriente pasa a través de ella y es proporcional a la resistividad de la membrana y al ancho de esta como se observa en la Ecuación I.5.

$$R_M = \rho\delta \quad \text{Ecuación I.5}$$

En materiales poliméricos que no son eléctricamente conductores pero que pueden permitir la migración de especies químicas, como las membranas de conducción protónica, la transferencia de corriente se encuentra limitada por el transporte de las especies químicas con carga a través del bulto de ellas. Debido a esto se puede asumir de la resistencia del electrolito es equivalente a la resistencia del paso de las especies a través de la membrana.

Resistencia a la transferencia de carga

La resistencia la transferencia de carga o resistencia la polarización se refiere a la pérdida de energía cuando un electrón pasa de la superficie del electrodo a la membrana o viceversa. Esta resistencia produce un sobre potencial, que conforme se incrementa hace que la resistencia disminuya.

### Capacitores

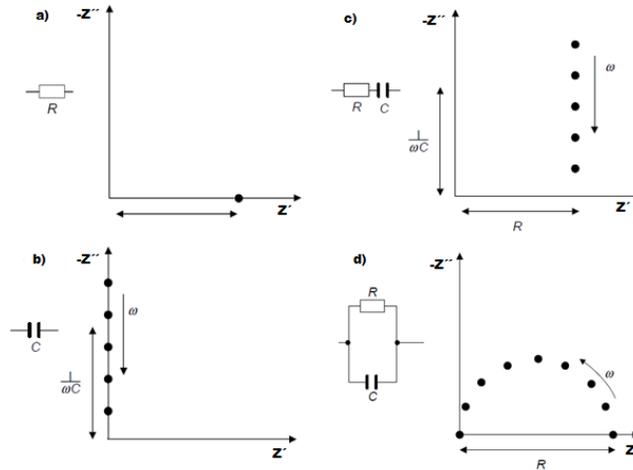
La capacitancia ser representada por una carga eléctrica dividida por la caída de voltaje a través del capacitador. La impedancia de un capacitador está dada por la Ecuación I.6:

$$Z_c(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Ecuación I.6}$$

La representación de un capacitor puro tiene un componente a través del eje imaginario negativo y ningún componente a través del eje real.

Capacitancia de doble capa

Una capacitancia de doble capa se forma el interfaz entre el electrodo y la membrana debido a la dificultad de la corriente eléctrica a pasar a través del interface. Como resultado existe una acumulación de carga lo cual hace que se comporte como un capacitor.



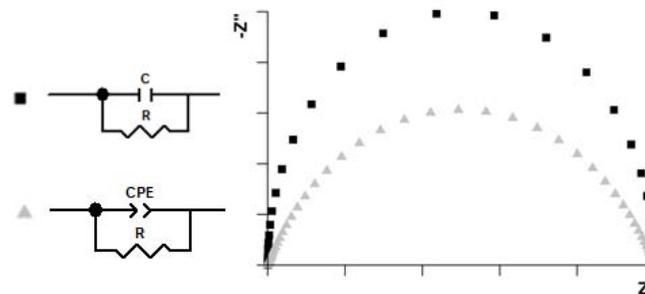
**Figura I.3. Diagrama de Nyquist para la respuesta de impedancia de los elementos a) Resistor ideal, b) Capacitor ideal, así como los circuitos formados por c) Resistor – Capacitor en serie y d) Resistor – Capacitor en paralelo.**

**Elementos distributivos**

En electroquímica no siempre es posible describir la respuesta de un sistema con una combinación de capacitores y resistores puros, por lo que a veces se requiere utilizar elementos distributivos para modelar estos comportamientos. Al usar el modelo de circuitos equivalentes en celdas de combustible se utilizan principalmente elemento de fase constante (CPE) y la impedancia de Warburg (W).

**Elemento de fase constante**

Existen ciertos sistemas electroquímicos que no corresponden a un capacitor puro o a un resistor puro, sino que parecen tener un comportamiento intermedio, para estos sistemas se designó un componente conocido como elemento de fase constante (CPE). El CPE generalmente se asocia a fenómenos como inhomogeneidad en el sistema electrodo membrana, una variación en el ancho de la membrana o a una difusión de uniforme de corriente análoga a una línea de transmisión RC inhomogéneamente distribuida. En el gráfico de Nyquist el diagrama de un resistor en paralelo con un capacitor debería ser un semicírculo con el centro en el eje de las x, cuando el centro del semicírculo se observa por debajo del eje se puede asumir cambio se debe a que en realidad el circuito se compone de un resistor en paralelo con un CPE.



**Figura I.4. Diagrama de Nyquist para la respuesta de impedancia de los circuitos formados por ■) Resistor – Capacitor en paralelo y ▲) Resistor – CPE en paralelo.**

La impedancia de un CPE se obtiene con la Ecuación I.7:

$$Z_{CPE}(\omega) = q^{-1}(j\omega)^{-n} \quad \text{Ecuación I.7}$$

Donde  $n$  es el factor que indica cambio de fase. Si este valor se aproximaba a 1 el CPE empezara a tener el comportamiento de un capacitor ideal, mientras que si se aproximaba a cero el CPE se empezará comportar como una resistencia ideal.  $q$  es un factor proporcional con valores numéricos.

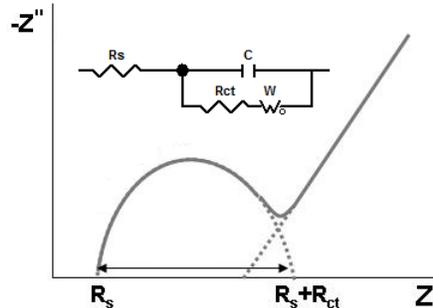
### **Impedancia de Warburg**

La impedancia de Warburg está relacionada con la limitación transferencia de masa por difusión en un sistema electroquímico. Puede ser difícil de reconocer debido a que casi siempre está asociada con una resistencia la transferencia de carga o una capacitancia de doble capa. La impedancia de este elemento se describe con la Ecuación I.8:

$$Z_W = \sigma\omega^{-0.5} - j(\sigma\omega^{-0.5}) \quad \text{Ecuación I.8}$$

Donde  $\sigma$  es la resistencia a la difusión.

La impedancia de Warburg puede ser difícil de reconocer debido a que casi siempre está asociada con una resistencia la transferencia de carga o una capacitancia de doble capa, se identifica como una línea de 45° en el tráfico de Nyquist seguida de un semicírculo.



**Figura I.5. Diagrama de Nyquist para la respuesta de impedancia de un circuitos formado un resistor en serie con un circuito RC conteniendo un componente de Warburg**

### **Circuitos equivalentes para una celda de combustible y para el sistema electrodo-membrana**

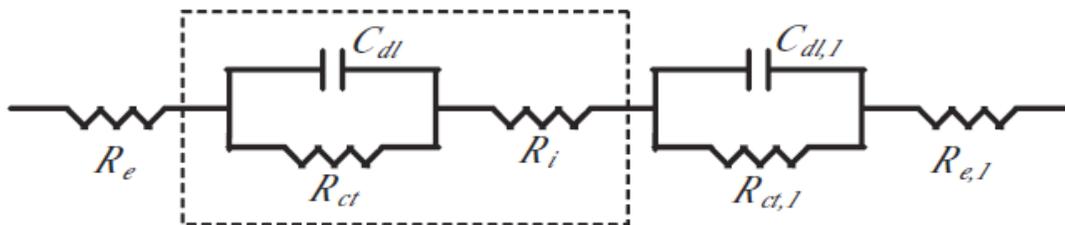
En cualquier situación de modelaje uno primero debe especificar las condiciones físicas a considerar. Qué tipos de electrodos se asumen y cuáles son las condiciones apropiadas de la interfase electrodo material.

Tal vez el mayor problema del modelo debe de ser lo suficientemente general para incluir todos los fenómenos de interés; que en este caso incluyen la resistencia a la conducción iónica de las membranas, la interfase electrodo membrana, en las reacciones que pueden ocurrir en la superficie de electrodo, los fenómenos de sorción-desorción de los gases en el electrodo y los fenómenos ocurridos en conexiones y cables.

Desafortunadamente este problema general no es fácilmente solucionable debido a la gran cantidad de variables que serían obtenidas. Por lo tanto el uso de aproximaciones de idealizaciones es necesario para poder reducir los modelos de tal manera que nos permitan estudiar el componente específico de interés dentro de la celda.

El modelo más utilizado para representar los fenómenos dentro de una celda de combustible está basado en la celda de Randles. Este circuito incluye una resistencia de un electrolito, la cual corresponde a la resistencia de la membrana; la cual está en línea con un circuito consistente en un capacitor de doble capa y una resistencia la transferencia de carga en paralelo, las cuales representan al electrodo y la interfaz electrodo membrana. A este circuito también se le conoce como un circuito de media celda.

El gráfico de Nyquist para una celda de Randles corresponde un semicírculo. La resistencia de la membrana se puede encontrar con el valor obtenido por la intersección a altas frecuencias en el eje de las x, mientras que el valor de la intersección a bajas frecuencias es la suma de la resistencia a la polarización y la resistencia de la membrana.



**Figura I.6. Circuito equivalente para una PEMFC. La parte punteada corresponde al circuito de una media celda. Ri = Resistencia iónica, Re = Resistencia electrónica, Rct = Resistencia a la transferencia de carga, Cdl = Capacitancia de la doble capa.**

Sin embargo, en la mayoría de los casos no se puede obtener experimentalmente una media celda de manera sencilla, ya que esto requeriría colocar un electrodo de referencia directamente en contacto con la membrana, por lo cual se utiliza el diagrama de celda completa el cual consiste en la unión de dos circuitos de media celda. Ya que las conexiones eléctricas no pueden ser despreciadas en la medición de impedancia éstas también deben de indicarse, por lo cual el circuito que va de la siguiente manera (Figura I.6).

Donde  $R_e$  representan las resistencias a la corriente eléctrica debidas a los electrodos y sus conexiones,  $R_{ct}$  representan la resistencias debidas a la transferencia de carga en el electrodo,  $C_{dl}$  la capacitancia de la doble capa y  $R_i$  la resistencia de la membrana.

Utilizando este circuito equivalente y los resultados de la medición de la impedancia se puede determinar conductividad iónica de la membrana con la ayuda de programas computacionales que realizan un ajuste del modelo de circuitos equivalentes a los valores obtenidos experimentalmente.

### **Ventajas y limitaciones de la espectroscopía de impedancia**

La técnica de impedancia representa una buena herramienta de diagnóstico debido a su capacidad de responder a los varios procesos de transporte que ocurren dentro del material, simultáneamente. No es destructiva y muchos equipos están diseñados para poder determinar el cambio de la respuesta de impedancia a modificaciones ambientales como temperatura, humedad relativa o gases reactivos.

Sin embargo, la interpretación de la impedancia requiere de modelos matemáticos adecuados al sistema que se está trabajando. Ya que la EIS da una gran cantidad de información es necesario caracterizar los sistemas electroquímicos complejos por medio de otras técnicas, antes de realizar el análisis. El uso de un modelo defectuoso o que no tome en cuenta procesos clave en la distribución de cargas eléctricas en el material puede conducir a resultados erróneos.

### **5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)[215,216]**

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones enfocado para generar una variedad de señales en la superficie de especímenes sólidos. La señal que deriva de las interacciones entre muestra-electrones revelan información en la muestra como morfología externa, composición química, estructura cristalina y orientación de los materiales que hacen la muestra. Las áreas de medición pueden ser magnificadas desde 20x hasta 30,000 x con las técnicas convencionales y hasta valores muy superiores con técnicas de análisis especiales. El análisis SEM también es capaz de realizar análisis de zonas localizadas en la muestra para determinar la composición química cuantitativa y semi-cuantitativamente (utilizando espectroscopia de rayos X de energía dispersante).

La técnica de SEM se utiliza rutinariamente para general imágenes de alta resolución de objetos de tamaños nanométricos y menores. En esta técnica el área a examinar es irradiada por un fino haz de electrones con el cual se realiza un barrido en la superficie de la muestra para formar imágenes. El tipo de señales producidas por la interacción del haz de electrones incluye electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos y otros fotones de varias energías. En particular las señales de los electrones secundarios y retrodispersados son de gran interés debido a que éstos provienen de diferencias en la topología de la superficie. La emisión de electrones secundarios permite obtener imágenes con una resolución del tamaño aproximado del haz de electrones, y el contraste entre electrones secundarios y retrodispersados permite determinar un campo de profundidad.

### **Ventajas y limitaciones de la microscopía electrónica de barrido**

La técnica de SEM es crítica en todos los campos que requieren de caracterización de materiales sólidos. A pesar de lo complicado del fenómeno implicado en sus fundamentos, es relativamente fácil de utilizar y la mayoría de los equipos cuentan con interfaces intuitivas. La aplicación de la técnica requiere de una cantidad mínima de muestra y la adquisición de la imagen es rápida (< 5 min).

A pesar de todas sus ventajas, solo puede ser utilizado en muestras sólidas que quepan en la cámara del microscopio (cerca de 10 cm de largo por 40 mm de espesor). Debido a que el haz de electrones

puede dispersarse en el aire, requiere de vacío del orden de  $10^{-6}$  torr, por lo que las muestras deben de ser estables en esta condición. Esto excluye muestras húmedas y aquellas que contengan líquidos que puedan volatilizarse en el vacío. Finalmente, dependiendo de las propiedades conductoras de la muestra, puede ocurrir que sea necesario recubrir el material con oro o grafito para ser estudiados en un equipo de SEM.

## **ANEXO II. Distribuidores comerciales de poliestireno, nanocelulosa y polisiloxanos.**

Una parte importante de toda investigación científica es la obtención de los materiales precursores. Aunque en un laboratorio de investigación es preferible sintetizar los propios materiales a partir de reactivos primordiales, en ocasiones por razones de tiempo o por métodos de síntesis complicados se prefiere recurrir a distribuidores internacionales o locales.

A continuación se enlistan varios posibles distribuidores de las matrices utilizadas en el presente trabajo.

### **II.1 Poliestireno**

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del monómero estireno. Las aplicaciones principales del son la fabricación de envases mediante extrusión-termoformado, y de objetos diversos mediante moldeo por inyección. También se emplea como aislante térmico en construcción y para formar coquillas de protección en los embalajes de objetos frágiles para protegerlos.

Debido a los múltiples usos, la mayor parte de los productores industriales se dedican a elaborarlo en uno de cuatro tipos principales, los cuales dependen de procesos de producción: el PS cristal o GPPS (del inglés: General Purpose Polystyrene), que es transparente, rígido y quebradizo; el poliestireno de alto impacto o HIPS (del inglés: High Impact Polystyrene), resistente al impacto y opaco blanquecino, el poliestireno expandido o EPS (del inglés: Expandable Polystyrene), muy ligero, y el poliestireno extruido, similar al expandido pero más denso e impermeable. Sin embargo estas formas no permiten su utilización para los objetivos planeados en este trabajo, por lo que es preferible conseguirlo de productores especializados en materiales para investigación y laboratorios.

**Tabla II.1 Distribuidores de poliestireno a nivel nacional**

<b>A. Schulman</b>	Venta de resinas modificadas para aplicaciones específicas.
<b>ACLO KAMA Co</b>	Producción de resinas plásticas para aplicaciones industriales.
<b>Bamberger Polymers</b>	Distribuidor de resinas plásticas prístinas para moldeo y extrusión
<b>BASF</b>	Venta de productos químicos a nivel industrial
<b>DOW</b>	Producción de precursores y polímeros a nivel industrial y laboratorio.
<b>Polykem</b>	Proveedor de servicios, materia prima y productos terminados para la industria.
<b>Resirene</b>	Empresa Mexicana del grupo Kou dedicada a resinas plásticas y derivados.
<b>RTP Co.</b>	Venta y diseño de termoplásticos diseñados para aplicaciones específicas
<b>Styruleon Mexicana</b>	Unida a la empresa INEOS, uno de los principales productores de poliestireno a nivel internacional
<b>Trujillo Plastics</b>	Servicios de recolección y reciclado de polímeros orgánicos en México

## II.2 Nanocelulosa y derivados

La nanocelulosa es un término que se refiere a la celulosa nanoestructurada. Esto puede referirse a nanofibras de celulosa, nanocristales de celulosa o nanocelulosa bacterial.

La estructura de la nanocelulosa depende principalmente del método de preparación y los procesos a los que esta es sometida. Aunque la infraestructura necesaria para producirla no es extraordinaria para los estándares actuales, los procesos para obtenerla son relativamente recientes y energéticamente demandantes, por lo cual aún no existen muchas empresas que la fabriquen y distribuyan globalmente.

**Tabla II.2 Principales distribuidores de nanocelulosa a nivel internacional**

<b>American Process Inc</b>	U.S.A.	Desarrollan tecnologías ecológicamente amigables, incluyendo investigaciones sobre biomasa y reciclamiento
<b>Asahi Kasei Corporation</b>	Japón	Consorcio que incluye entre sus empresas una dedicada a la investigación y desarrollo de materiales basados en fibras naturales
<b>CelluComp Ltd.</b>	Escocia	Desarrolla productos de alto rendimiento con recursos renovables.
<b>Daicel Corporation</b>	Japón	Construye sistemas de manufactura y aplica tecnologías recientes para construir materiales con nuevas propiedades.
<b>Innventia AB</b>	Suecia	Grupo dedicado a la investigación y aplicación de procesos basados en biomateriales
<b>Nippon Paper Industries Co., Ltd.</b>	Japón	Grupo especializado en papeles especializados para múltiples usos.
<b>VTT Group</b>	Suiza	Empresa especializada en precursores para todo tipo de industrias.

## III.3 Precursores siloxanos

El siloxano es un grupo funcional con enlaces químicos Si-O-Si. Los siloxanos precursores incluyen los oligómeros hidroxilos  $\text{HOSi(OR)}_x$  y los hidruros de silicio  $\text{OSiH}_x$ . Los siloxanos también incluyen compuestos poliméricos que contienen centros de silicio separados por un átomo de oxígeno y por lo tanto son el esqueleto de siliconas como el polidimetilsiloxano.

Con todas las diferentes características de los siloxanos, se tienen una multitud de aplicaciones. sus propiedades plásticas los hacen susceptibles de ser utilizados en muchas aplicaciones como en material médico, membranas, aislantes eléctricos, adhesivos, transferencia de calos y fluidos dieléctricos.

**Tabla II.3 Distribuidores de polisiloxano o precursores a nivel nacional**

<b>Chem Sil</b>	Productores de Silicones y químicos especializados
<b>Dow Corning México</b>	Venta de precursores y aditivos de siloxano
<b>Evonik</b>	Distribuidores de siloxano en México
<b>Lipoquímica</b>	Productores de siloxano y silicones, así como entrecruzantes y reactivos de sílica
<b>TIBCHEMCORP Mexicana</b>	Proveedores de siloxano orgánico modificado
<b>Univar de México</b>	Distribuidores de materias primas y químicos especializados

## Research article

Received: 2 July 2015,

Accepted: 24 August 2015,

Published online in Wiley Online Library

(wileyonlinelibrary.com) DOI: 10.1002/pat.3685

# Crosslinking effects on hybrid organic–inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane

León Guillermo Mendoza-Reyes<sup>a</sup>, Alejandro Gutiérrez-Sánchez<sup>a</sup>,  
Juan Carlos Ruiz-Segura<sup>a</sup>, Minerva Monroy-Barreto<sup>b</sup>, Julio César Aguilar<sup>a</sup>,  
Eduardo Rodríguez de San Miguel<sup>a</sup> and Josefina de Gyves<sup>a\*</sup>



New hybrid semi-interpenetrating proton-conducting membranes were obtained using sulfonated polystyrene (SPS) and inorganic–organic polysiloxane phases with the aim of improving the mechanical and thermal characteristics of the pristine polymer and to study the effects of crosslinking in the latter phase in several of their properties, mainly proton conductivity. Siloxane phases were prepared using poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and PDMS with tetraethoxysilane (TEOS) or phenyltrimethoxysilane (PTMS) as crosslinking agents. To study the crosslinking effect, membranes were prepared with different TEOS:PDMS and PTMS:PDMS mole ratios. The films obtained were characterized by FTIR, <sup>29</sup>Si-HPDEC MAS-NMR, <sup>13</sup>C-CP-MAS NMR, elemental and thermal analyses. Certain properties, such as water uptake (WU), ion exchange capacity (IEC) and the state of the water, were determined. The proton conductivity was measured at different temperatures (30°C and 80°C) and relative humidities (50–95%). The water content of the hybrid membranes declined significantly, compared with the SPS membranes, depending on the nature and amount of siloxane phase added. Nonetheless, the conductivity values remained relatively high (>100 mS cm<sup>-1</sup> at 80°C and 95% RH) when compared to Nafion®117 presumably because of the formation of well developed proton channels, which makes them potentially promising as proton exchange membranes for fuel cells. These membranes proved to be thermally stable up to 350°C. Scanning electron microscopy (SEM) and scanning electrochemical microscopy (SECM) were used to characterize the hybrid membranes microstructures; the latter provided contrast for the conductive domains. Copyright © 2015 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this paper.

**Keywords:** crosslinking effects; proton-conducting hybrid membranes; sulfonated polystyrene; polysiloxane; characterization

## INTRODUCTION

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), both for hydrogen and methanol, have attracted the attention of research groups for more than five decades mainly because they are promising candidates for clean and renewable power sources. To date, the most common commercial product used as a proton exchange membrane is Nafion®, a perfluorosulfonic acid-based material that is known to present good conductivity properties in the presence of water. Nonetheless, to operate efficiently, these membranes are restricted to certain conditions of temperature and humidity. Furthermore, because of the low glass transition temperature (T<sub>g</sub>) that they present, their application is restricted to temperatures below 100°C. These limitations and the high production costs stimulate research into new proton conducting membranes,<sup>[1]</sup> such as those based on metal or metal oxide–nanocomposite polymer proton electrolytes,<sup>[2,3]</sup> sulfonated aromatic polymers<sup>[4–8]</sup> and hybrid organic–inorganic proton conducting materials.<sup>[9–12]</sup>

Membranes based on sulfonated aromatic hydrocarbon ionomers have shown promising results as an interesting option

for new chemically durable materials mainly in terms of proton conductivity, reactant permeability and mechanical properties. It is a common feature in these materials that conductivity increases as the sulfonation degree (SD) increases, and although membranes with high conductivity values are obtained (which could find application in PEMFCs), the increase in the introduction of hydrophilic —SO<sub>3</sub>H groups renders materials with high water uptake and progressive deterioration of the mechanical

\* Correspondence to: Josefina de Gyves, Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México  
E-mail: degyves@unam.mx

a L. G. Mendoza-Reyes, A. Gutiérrez-Sánchez, J. C. Ruiz-Segura, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves  
Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

b M. Monroy-Barreto  
Unidad de Servicios Analíticos de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 México D.F., México

properties because of swelling effects. A possible way to control excessive swelling in a membrane is by covalent or physical crosslinking.<sup>[13]</sup> Physical crosslinking can be accomplished by combining an ionomeric polymer with another polymer, giving rise to different types of blends that are identified according to the nature of the interaction (van der Waals, dipole, hydrogen bond and acid–base) responsible for the entanglement of the polymers. Hybrid materials formed by organic and inorganic components, obtained both by covalent and physical crosslinking,<sup>[14–16]</sup> are very attractive for membrane synthesis because they can combine basic properties of organic and inorganic materials, resulting in an improved type of membrane with significant potential because these materials show a positive synergistic effect when compared with the single materials used separately.<sup>[10,17,18]</sup> Organic materials have important limitations associated with mechanical, chemical and thermal stability; however, the flexibility and low cost of polymers make them highly interesting for many applications. Although inorganic materials do not usually form films, some other desirable membrane properties, such as mechanical or thermal resistances, are ensured by the inorganic network formed throughout the material. Finally, another interesting feature of hybrid organic–inorganic materials is the possibility of developing polymeric membranes by combining hydrophilic/ hydrophobic chemical structures for better microphase separation of non-polar and ionic moieties with the aim of enhancing proton conduction. Consequently, many recent developments are focused on new membrane systems based on hybrid organic–inorganic materials.

In this work, we present the synthesis of hybrid semi-interpenetrating organic–inorganic membranes based on sulfonated polystyrene (SPS) and a siloxane phase (SP) and the effects of crosslinking in the latter phase for several of their properties, mainly proton conductivity. The SP was prepared using poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and PDMS in the presence of tetraethoxysilane (TEOS) or phenyltrimethoxysilane (PTMS) as crosslinking agents. To study the crosslinking effect, membranes were prepared with different TEOS:PDMS and PTMS:PDMS mole ratios. The resulting membranes were structurally characterized by FTIR, <sup>29</sup>Si-HPDEC MAS-NMR and <sup>13</sup>C-CP MAS-NMR, elemental and thermal analysis. Certain properties of the membranes, such as the water uptake (WU), ion exchange capacity (IEC), state of the water present as bound (non-freezable bound,  $\lambda_b$ ) and free water (freezable,  $\lambda_f$ ), and proton conductivity at different temperatures (30 and 80°C) and relative humidities (50–95%), were determined to study the effect of the nature and amount of the SP introduced into the SPS polymer. Finally, scanning electron microscopy (SEM) and scanning electrochemical microscopy (SECM) were used to characterize the hybrid membrane microstructures, the latter providing contrast for the conductive domains. Throughout the work a Nafion® 117 membrane was used as reference.

## EXPERIMENTAL

### Reagents

For the preparation of the proton-transport hybrid membranes, polystyrene (PS, Average  $M_w$  192,000; Aldrich) was used as the organic polymer and poly(dimethylsiloxane), hydroxy terminated (PDMS, Average Mn 550, Aldrich) as the organic–inorganic polymer; TEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 98%, Sigma-Aldrich) and PTMS (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 97%, ABCR) were used as crosslinking agents. Sulfuric

acid (95–98%, Sigma-Aldrich), acetic anhydride (99.5%, J.T. Baker), dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 99.5%, Sigma-Aldrich) and isopropanol (99.7% AnalytKa) were used for the sulfonation of PS. Chloroform (99.09%, J.T. Baker) and ethanol (99.5% AnalytKa) were used as solvents for membrane casting. Nafion 117 solution (~5% in a mixture of low aliphatic alcohols and water, Aldrich) was used for the preparation of a reference membrane.

### Synthesis of SPS

The sulfonation of polystyrene was performed according to a procedure analogous to that reported by N. Carretta *et al.*<sup>[4]</sup> A known weight (20 g) of PS was dissolved in 100 ml of dichloromethane in a three-neck round flask (funnel, reflux condenser and nitrogen entrances) equipped with a mechanical stirrer. The solution was purged for 15 min under nitrogen and heated to 40°C under reflux after which the sulfonation reagent was added. This reagent was prepared separately by pouring 15 ml of glacial acetic acid in dichloromethane in an ice bath, followed by the slow addition of given volumes of concentrated sulfuric acid under nitrogen atmosphere. The reaction was heated at 40°C for 5 hr before adding 30 ml of isopropanol.

The SPS was precipitated in distilled water and washed several times with cold water. The viscous mixture was then dried in an oven at 80°C for 5 days and then grounded into a powder using a Spex 8000 mixer mill with tungsten carbide vials. The dry polymer was washed several times with water and then treated with 1 F hydrochloric acid to achieve full protonation. Finally, the powder was washed until pH=7, dried and stored in a desiccator.

### Preparation of silicon networks (SP)

To form polymeric networks with different structures and crosslinking degrees, several SPs were prepared using PDMS as received and by reaction of PDMS with two crosslinkers, TEOS or PTMS. Different mole ratios of crosslinker:PDMS were used: 1:5, 1:10 and 1:20. Once the components were mixed, the solution was kept under agitation for 20 min, after which it was added to the SPS.

### Membrane characterization

All membranes were kept in water before characterization until a constant weight was achieved, unless otherwise indicated. The analyses were performed at least in duplicate.

#### FTIR-ATR

Attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR/FTIR) spectra were collected in the 4000–650 cm<sup>-1</sup> range using a Perkin Elmer Spectrum GX spectrometer coupled to a diamond ATR device (DuraSampl IR II SensIR Technologies). The spectra were recorded using 25 scans at 4 cm<sup>-1</sup> resolution with the Spectrum QUANT v4.51 software.

#### <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si-NMR

Solid <sup>13</sup>C Cross Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (CP-MAS NMR) and <sup>29</sup>Si High Performance Decoupling Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (HPDEC-MAS NMR) spectra of the hybrid membranes were

obtained with an NMR Bruker Avance-II 300 spectrometer operating at 8 and 5 kHz, respectively.

<sup>29</sup>Si-NMR spectra of SP components (PDMS, TEOS and PTMS) were recorded with a Varian Unity Inova 400-MHz VNMRs spectrometer employing 79.46-MHz frequency. Chemical shift spectra were quoted with respect to TMS as an internal reference.

#### Water content

The water content in the membranes is defined as the weight difference between the hydrated membrane ( $W_{wet}$ ) and the dry membrane ( $W_{dry}$ ).<sup>[19]</sup> Two different determinations were carried out, one for the hydration curves and one for the water content at equilibrium. To determine the hydration curves a previously weighed dried membrane sample was immersed in distilled water during fixed time intervals and the change in weight was recorded. This experiment was performed until a constant membrane weight was achieved. To obtain the water uptake (WU), the constant-weight hydrated membrane was dried at 80°C for 24 hr or until constant weight and eqn (1) applied.

$$WU(\%) = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \times 100 \% \quad (1)$$

DSC was used to detect the state and amount of the water absorbed in the hybrid membranes with a Mettler DSCi STAR<sup>e</sup> System. Two different forms of water,<sup>[20]</sup> bound (non-freezable bound,  $\lambda_b$ ) and free (freezable,  $\lambda_f$ ), were determined according to the following procedure: first, wet membrane samples (approximately 10 mg) were hermetically sealed in a sample pan, immediately cooled inside the DSC to -50°C and maintained at that temperature for 3 min. Afterwards, thermograms were recorded from -50°C to 50°C at a heating rate of 10°C min<sup>-1</sup> under a nitrogen atmosphere. The crystallization of water sorbed in the sample was determined from the temperature at the maximum point of the corresponding enthalpy peak. The mass of the freezable water ( $W_f$ ) was obtained using eqn (2):

$$W_f = \frac{Q}{\Delta H_{melting}} \quad (2)$$

where  $\Delta H$  is the melting enthalpy assumed similar to that of pure water ( $\Delta H = 333.5 \text{ J g}^{-1}$ ), and  $Q$  is the heat absorbed during the melting process as calculated from the endothermic peak area.

The water content within the membrane can be expressed as the number of water molecules per sulfonic acid site ( $\lambda$ ) and is calculated using eqn (3).

$$\lambda_i = \frac{W_{i \text{ H}_2\text{O}}}{MW_{\text{H}_2\text{O}} \times IEC_{\text{formal}}} \quad (3)$$

where  $i$  stands for the type of water (total, bound or free),  $W_{i \text{ H}_2\text{O}}$  is the mass of the corresponding type of water per gram of membrane (g),  $MW_{\text{H}_2\text{O}}$  is the molar weight of the water (18 g/mol) and  $IEC$  is the formal ion exchange capacity of the membrane (eq/g).

#### Ion exchange capacity (IEC)

The formal ion exchange capacity (IEC) of the SPS polymeric support was determined from sulfur elemental analysis for which a LECO CHNS-932 analyzer was used and calculated according to eqn (4).<sup>[21]</sup>

$$IEC_{\text{formal}} = \frac{\%S_{(EA)} \times 10}{MW_{\text{sulfur}}} \quad (4)$$

The experimental IEC was determined by direct acid-base titration using phenolphthalein as the indicator. The materials and membranes in H<sup>+</sup> form were placed in 3F sodium chloride for 24 hr to release all H<sup>+</sup> ions. The protons in dissolution were titrated with 0.05 F sodium hydroxide in the presence of the sample. The amount of H<sup>+</sup> in the membrane was determined to be the quantity of OH<sup>-</sup> ions used at the end-point of the corresponding titration (eqn (5)):

$$IEC_{\text{experimental}} = \frac{\text{Normality}_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{W_{\text{dry}}} \quad (5)$$

#### Proton conductivity

The proton conductivity was measured by AC impedance using a Solartron 1260 impedance analyzer in tandem with a 740-MTS Membrane Test System (Scribner Associates) to control the temperature and relative humidity of the membrane samples. The experimental data were acquired using Zplot and Zview software. The measurements were performed on potentiostatic mode over the frequency of 10<sup>6</sup> to 1 Hz with voltage amplitude of 15 mV. The pressure used between the electrodes was 1.92 MPa. In the 740-MTS, membranes were pretreated by purging under nitrogen at 30°C during 20 min and then at 95% relative humidity during 120 min. The RH variation step program was performed at 30°C and 80°C from 95 to 50% in six steps (95, 90, 80, 70, 60 and 50), each with a duration of 30 min. The proton conductivity of the membrane was obtained using eqn (6):

$$\sigma(T, RH) = \frac{L}{R(T, RH) \times A_{\text{effective}}} \quad (6)$$

where  $\sigma(T, RH)$  is the electric conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ ) of the membrane at a given temperature and relative humidity,  $L$  is the membrane thickness (cm),  $R(T, RH)$  is the measured membrane resistance ( $\Omega$ ) at the given temperature and relative humidity and  $A_{\text{effective}}$  is the exposed geometric area of the electrode ( $0.5 \text{ cm}^2$ ).

#### Thermal stability

Thermal stability was studied in a thermo analyzer (Mettler Toledo TGA/sDTA 851<sup>e</sup>) using the STAR<sup>e</sup> TGA V.11 software. Samples (approximately 10 mg) were heated at 10°C min<sup>-1</sup> to 800°C under an air atmosphere.

#### SEM

For the acquisition of the SEM images, the fully hydrated membranes were kept at room temperature for 72 hr. The samples were observed by the technique of back scattered electrons using a JEOL JSM-7000F microscope (GB, LEI, 2.0 keV). A sample slice and surface samples were prepared by gluing a small section of the membranes to sample holders with conducting carbon. EDX qualitative microanalyses of the samples for Si, S and F were obtained using an Interactive Spectral Interpretation System (ISIS) Oxford model.

## SECM

SECM has been successfully applied to examine several interfaces,<sup>[22]</sup> including membrane–solution interfaces.<sup>[23,24]</sup> Based on the work of T. Kallio *et al.*,<sup>[25]</sup> a membrane cell was used to trace proton transport across the hybrid membranes prepared. A platinum tip (disk, 12.5- $\mu\text{m}$  radius, RG  $\sim$ 3—RG is the ratio between the microdisk electrode radius and the total electrode radius—CHInstruments) and a Ag/AgCl electrode acting simultaneously as the reference and counter electrodes were placed in the upper cell compartment, which was filled with a 5 mM hydrochloric acid/ 0.1 F potassium chloride aqueous solution. The bottom half cell was filled with 0.1 F potassium chloride. A SECM 920C (CHInstruments) was used to map square regions ( $62.5 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ ) at ca. 10  $\mu\text{m}$  above the surface of the membrane samples, at a speed of 500  $\mu\text{m sec}^{-1}$ , while setting the tip potential at  $-0.9\text{V}$  versus Ag/AgCl, reaching a mass transport limited current ( $i_{t,\infty}$ ) for proton reduction. The scans were performed in duplicate at least to confirm the results.

## RESULTS AND DISCUSSION

### SPS material preparation

Based on the procedure described above, samples of SPS with four SDs were obtained (Table 1). The elemental analysis results were used to calculate the formal IEC and SD. IEC was also determined experimentally by the acid–base titration procedure described above. Materials with a relatively high SD show that a higher hydrophilicity that consequently leads to an elevated interaction with water, producing more flexible membranes as hydration increases. Conversely, materials with low SD are characterized by low proton conductivity. Sulfonated materials with high SD did not allow the formation of hybrid membranes because of a poor miscibility with the SP. For these reasons, the SPS of 22% SD was chosen for characterization and subsequent preparation of the hybrid membranes.

### Hybrid membrane (HM) preparation

Hybrid SPS (HSP) membranes were prepared following the phase inversion solvent evaporation method using chloroform–ethanol mixtures. An appropriate amount of SPS was dissolved in a mixture of chloroform:ethanol (70:30) to obtain a 2% w/v solution. The solvent casting procedure consisted of adding known amounts of SP into the polymer–solvent mixture, stirring for 30 min until a homogeneous solution was obtained and pouring into Teflon Petri dishes, allowing the solvent to evaporate for

16 hr inside a glove box. The resulting membranes were dry peeled and further dried first in an oven at 80°C for 1 hr and then under vacuum at room temperature. This treatment was repeated until a constant membrane weight (3 times) was achieved.

HMs with 10, 20 and 30 w/w% of SP were prepared. Correspondingly, in this work, HSPS membranes containing SP without crosslinker were prepared and identified as HSPS0-10, HSPS0-20 and HSPS0-30. HMs containing TEOS are identified as HSPST-10, HSPST-20 and HSPST-30. HMs containing PTMS are called HSPSP-10, HSPSP-20 and HSPSP-30. Additionally, to study the effect of the amount of the crosslinking agent, HMs containing 20% of SP both with TEOS and PTMS were prepared using three different crosslinker:PDMS ratios (1:5, 1:10 and 1:20). These membranes are identified as HSPST-20-5, HSPST-20-10, HSPST-20-20 and HSPSP-20-5, HSPSP-20-10 and HSPSP-20-20, respectively. Membranes of pure SPS without SP and Nafion 117® were also prepared.

### Membrane characterization

#### FTIR-ATR and NMR characterization

FTIR-ATR spectra of the prepared hybrid membranes were obtained to identify the most important peaks of the precursors (SI, Figure S1). FTIR-ATR spectra of PS, SPS and SP showed typical characteristic bands.<sup>[26,27]</sup> For the SPS two distinctive signals were observed: the displacement and bending of the hydrogen of the aromatic ring at 756 and 697  $\text{cm}^{-1}$  and the para-substitution of the aromatic ring, which was confirmed by a group of signals between 1250 and 1000  $\text{cm}^{-1}$  because of the stretching and bending of the O=S and O–S bonds.

The SP presented two signals of almost equal intensity in the 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$  region because of the Si–O vibration, indicating the existence of linear siloxane chains because cyclic siloxanes only show one strong band. Another strong signal at 1260  $\text{cm}^{-1}$  because of the synchronized umbrella modes of the  $\text{CH}_3$  on the main chain is also observed. The crosslinking between PDMS and TEOS or PTMS was observed by the disappearance of the ethoxy and methoxy signals approximately 1090  $\text{cm}^{-1}$ , which corresponds to the Si–O–C vibrating tension.

There were no further modifications in the spectra of the SPS and the SP precursors (PDMS, TEOS and PTMS), indicating the absence of covalent bonds between the organic and inorganic phases.

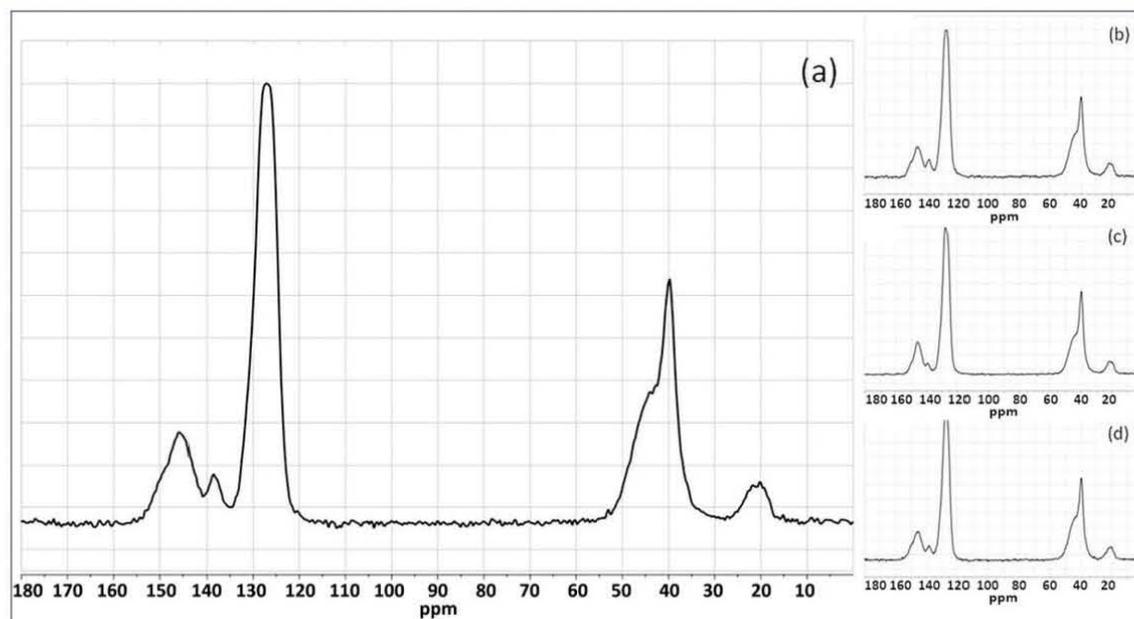
In the solid  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of SPS, all of the previously reported signals were observed (Fig. 1a).<sup>[28]</sup> The same signals were obtained for the hybrid membranes (HSPS0-20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10) (Fig. 1b–1d), where the particular signal for the quaternary carbon, originated after sulfonation, is observed as in SPS at 138 ppm. In the spectra of the hybrid membranes, the absence of signals corresponding to methoxy or ethoxy groups indicates complete hydrolysis of the SP (Fig. 1b–1d).<sup>[29]</sup>

For  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra in the liquid phase were obtained for the SP components used as received. For PDMS, TEOS and PTMS signals were observed at  $-21$  ppm,  $-78$  ppm and  $-54$  ppm, respectively, which are assigned to  $D_{\text{Q}}^2$ ,  $Q_0^0$  ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ )<sup>[30]</sup> and  $T_0^0$   $\text{PhSi}(\text{OME})_3$ .<sup>[31]</sup> The  $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS NMR spectrum for the hybrid membrane containing only PDMS (Fig. 2a) shows a unique sharp signal at  $-24.0$  ppm corresponding to long PDMS linear chains with  $n \gg 10$  ( $D_{\text{Q}}^2$ ,  $n \gg 10$ ).<sup>[29,32]</sup> The  $^{29}\text{Si}$  NMR spectra of the hybrid

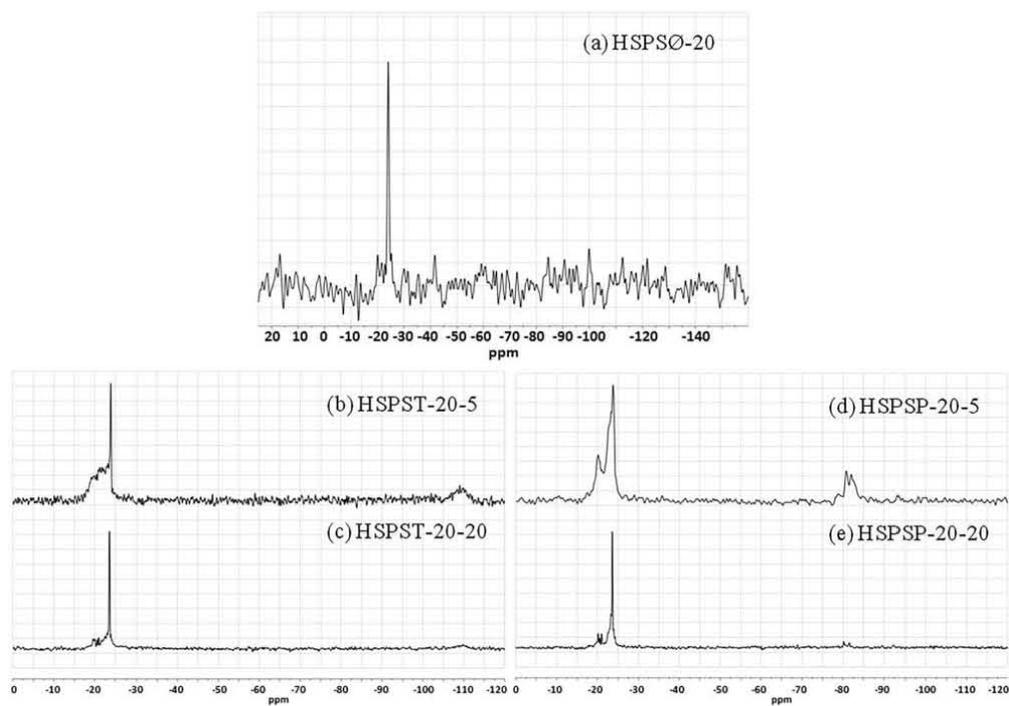
**Table 1.** Properties of SPS obtained

% S	IEC formal <sup>a</sup> meq/g	IEC experimental <sup>b</sup> meq/g	Sulfonation degree <sup>c</sup> (SD %)
3.24 $\pm$ 0.2	1.01 $\pm$ 0.1	0.95 $\pm$ 0.2	11.4 $\pm$ 0.4
5.80 $\pm$ 0.3	1.82 $\pm$ 0.1	1.87 $\pm$ 0.1	22.0 $\pm$ 0.1
6.83 $\pm$ 0.2	2.14 $\pm$ 0.1	2.07 $\pm$ 0.2	26.9 $\pm$ 0.3
8.95 $\pm$ 0.8	2.8 $\pm$ 0.6	ND	37.7 $\pm$ 1.4

<sup>a</sup>IEC calculated from % S.  
<sup>b</sup>IEC determined by acid–base titration.  
<sup>c</sup>Calculated using formal IEC.  
 ND not determined.



**Figure 1.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra of the SPS organic matrix (a) and hybrid membranes HSPSØ-20 (b), HSPST-20-10 (c) and HSPSP-20-10 (d).



**Figure 2.**  $^{29}\text{Si}$  HPDEC-MAS NMR spectra of the hybrid membranes prepared without crosslinker (a) and containing TEOS (b, c) or PTMS (d, e) in different crosslinker:PDMS molar ratios.

membranes containing TEOS and PTMS in different mole ratios are shown in Fig. 2b–e, where broad chemical shift ranges were observed from –15 to –27 ppm. The signals observed in this wide chemical shift range are because of the presence of PDMS chains with different lengths ( $D_{\text{total}}^2$ ). Signals located downfield from –24 ppm indicate shorter PDMS chains,<sup>[32]</sup> mainly because of the co-condensation with the crosslinker monomers. In the HSPST-20 and HSPSP-20 membrane spectra the chemical shifts of the crosslinkers (TEOS and PTMS)  $Q_0^4$  found at –108 ppm and –80 ppm are attributed to  $Q_0^4$  (Si(OSi)<sub>4</sub>)<sup>[33]</sup> and  $T_0^3$  (PhSi(OSi)<sub>3</sub>)<sup>[34]</sup> units, respectively, indicating complete condensation.

Values of the  $D_{n >> 10}^2/D_{\text{total}}^2$  ratio were calculated as the relative areas of  $D_{n >> 10}^2$  and  $D_{\text{total}}^2$  (Table 2). The HSPST membranes show lower ratio values than HSPSP membranes, indicating a larger number of short chains when TEOS is used as the crosslinker. Within the same group of membranes for both TEOS and PTMS, as the crosslinker:PDMS molar ratio decreases, the  $D_{n >> 10}^2/D_{\text{total}}^2$  ratio increases. The differences observed in the  $D_{n >> 10}^2/D_{\text{total}}^2$  ratio values for the HSPST and HSPSP membranes may be explained on the basis that TEOS has a functionality of 4 and PTMS of 3. These results may give an estimation of the magnitude of crosslinking within the polysiloxane network.

#### Water uptake, IEC and conductivity

Water uptake, formal IEC and conductivity values for Nafion 117, SPS 22% and the prepared hybrid membranes are given in Table 3. Water uptake in the hybrid membranes is dependent mainly on the density of sulfonic sites, the ionic clusters and the hydrophilic nature of the material. As shown in Table 3, a direct relationship between the increasing amount of PDMS in the membranes and the reduction in water uptake was observed. From the data, it is clear that the introduction of the PDMS SP without crosslinker (HSPSØ-10, HSPSØ-20 and HSPSØ-30 membranes) into the SPS matrix decreases the hydrophilic nature of the hybrid material, making it less prone to swelling because of the reduction of ionic charges by mass unit.<sup>[35]</sup> The decrease in water uptake is even more noticeable for the HSPST and HSPSP membranes with the same amount of SP independent of the crosslinker:PDMS molar ratio most likely because of an additional constraining effect in the polystyrene chains. These observations are in agreement with those reported by Kalaw *et al.*<sup>[9]</sup> for 3-trihydroxysilyl-1-propane sulfonic acid/ bis[(3-methyl-dimethoxy-silyl)propyl]-propylene oxide hybrid membranes.

Concerning IEC, the introduction of the siloxane network has a direct effect in the reduction of this property in hybrid materials even when hydroxy groups are present in the siloxane network because these hydroxy moieties are not acidic enough to provide free protons inside the membrane structure.<sup>[36,37,19]</sup> Generally, the IEC increases as the water uptake increases, as

**Table 2.** <sup>29</sup>Si  $D_{n >> 10}^2$  signal shift and  $D_{n >> 10}^2/D_{\text{total}}^2$  area ratios for the polysiloxane network of HSPS membranes

Membrane	Shift $D_{n >> 10}^2$	Area ratio $D_{n >> 10}^2/D_{\text{total}}^2$
HSPSØ-20	–24.0 ppm	1.000
HSPST-20-5	–23.9 ppm	0.206
HSPST-20-20	–24.0 ppm	0.544
HSPSP-20-5	–23.2 ppm	0.551
HSPSP-20-20	–23.6 ppm	0.808

**Table 3.** Macroscopic properties for HSPS membranes (water uptake, ion exchange capacity and conductivity at 95% RH for 30° and 80°C)

Membrane	WU % (±1.5%)	IEC (meq/g)	Conductivity at 95% RH (mS/cm)	
			30°C	80°C
Nafion 117	20.9	0.95	42.0	87.6
SPS 22.0%	98.0	1.88	32.7	111.9
HSPSØ-10	94.6	1.82	44.1	165.3
HSPSØ-20	77.7	1.58	50.6	155.1
HSPSØ-30	70.8	1.49	42.7	137.16
HSPST-10-10	73.5	1.72	35.2	98.3
HSPST-20-5	70.0	1.79	N.D.*	
HSPST-20-10	73.0	1.81	23.4	72.4
HSPST-20-20	71.0	1.81	17.9	70.2
HSPST-30-10	63.5	1.50	20.7	50.94
HSPSP-10-10	75.7	1.70	54.2	165.1
HSPSP-20-5	71.0	1.82	83.2	200.3
HSPSP-20-10	72.6	1.77	52.8	144.9
HSPSP-20-20	70.2	1.78	37.8	109.1
HSPSP-30-10	66.8	1.53	46.2	106.9

\*N.D. not determined.

observed in Table 3. On comparing the HSPSØ membranes with those containing the same amount of SP with either TEOS or PTMS, it is observed that the former have a lower IEC. A possible explanation can be found in the polymerization reaction because, when a PDMS chain polymerizes, it loses one water molecule, which is a fairly low mass amount compared with the loss of alcohol molecules that occurs when a crosslinker polymerizes. This difference is even more noticeable for TEOS, which loses four ethoxy groups, than for PTMS, which loses three methoxy groups. Accordingly, the average IEC of the HSPSØ-20 membranes (1.58 meq/g) is lower than for the HSPSP-20-10 (1.79 meq/g) and HSPST-20-10 (1.81 meq/g).

Table 4 summarizes the state of water in Nafion 117, SPS and a selected group of HSPS membranes. In hydrophilic polymers, the water behavior may be because of the effect of the confinement

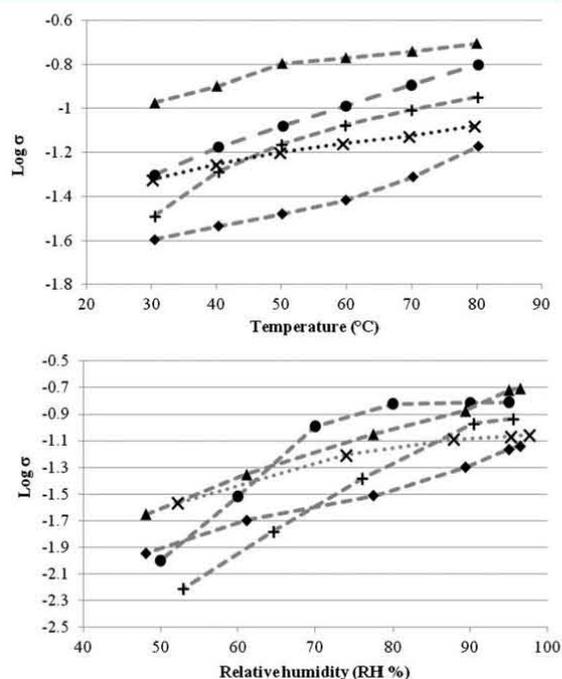
**Table 4.** State of water as total number of water molecules per ionic site ( $\lambda_t$ ), number of freezable water molecules per ionic sites ( $\lambda_f$ ), number of bound water molecules per ionic site ( $\lambda_b$ ) and degree of bound water ( $\chi^b$ )

Membrane	$\lambda_t$ mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /mol <sub>SO<sub>3</sub>H</sub>	$\lambda_f$	$\lambda_b$	$\chi^b$ ( $\lambda_b/\lambda_t$ )
Nafion 117	12.0(11.3 <sup>38</sup> )	0.7	11.3	94.2%
SPS 22.0%	29.0	0.2	28.8	99.3%
HSPSØ-10	28.9	0.9	28.0	97.0%
HSPSØ-20	27.3	1.2	26.1	95.7%
HSPSØ-30	26.4	2.8	23.6	89.3%
HSPST-10-10	22.1	1.6	20.4	92.5%
HSPST-20-10	22.3	1.6	20.7	92.7%
HSPST-30-10	23.5	1.6	21.9	93.1%
HSPSP-10-10	22.7	0.8	21.9	96.3%
HSPSP-20-10	22.8	0.7	22.1	96.9%
HSPSP-30-10	24.3	0.5	23.8	98.1%

of water clusters by polymer chains or the strong interactions of the water molecules with the polar groups present in the polymer either directly or through other water molecules. At low water contents, all of the sorbed water molecules are non-freezable. As the water content increases, water enters the polymer and exists within the polymer structure as freezable water.<sup>[20]</sup> In hydrophobic polymers, because of the intrinsic properties, absorbed water is usually very low. However, the presence of polar groups, such as sulfonic groups within the matrix may favor absorption of water either as bulk-like water or non-freezable (i.e. perfluorinated ionomer membranes). In the study of the different types of water in the HSPS membranes, it was observed that absorbed water is mainly in the form of non-freezable bound water because the major component is SPS, a hydrophilic polymer. As the amount of SP without crosslinker in the matrix increases (HSPS0-10, HSPS0-20 and HSPS0-30 membranes), the non-freezable bound water decreases because of the hydrophobic nature of PDMS. For membranes with the same quantity of SP, the value of  $\lambda_b$  is higher for HSPS0 than for HSPSP and HSPST, reflecting the reduction in the free space available near the polar group sites. This difference is reduced as the amount of SP increases. In the case of the membranes with 30% of SP, the difference is hardly perceptible.

As both the water uptake and ion exchange capacity have an important influence in the proton conductivity of the membranes, those with a higher water uptake and IEC will present higher conductivity.<sup>[39]</sup> The results in Table 3 show that, at high relative humidities (>90%) and low temperatures (30°C), the variation in conductivity values for the hybrid membranes seems to depend exclusively on the nature of the polysiloxane network and the crosslinking agent that it contains. In this way, there is a decrease in the conductivity of the HSPST-20 membranes compared with that of HSPS0-20 and HSPSP-20 membranes. This effect is more evident when the measurements are performed at high temperatures (80°C) where variations are also observed for the different crosslinker:PDMS ratios used in the polysiloxane phase. For the membranes containing only PDMS, the proton conductivity increases at low loadings (HSPS0-10, 160 mS cm<sup>-1</sup>) with respect to the SPS membrane (110 mS cm<sup>-1</sup>), but this increase is poorer at higher loadings of PDMS.

The proton conductivities of selected HSPS, Nafion 117 and pristine polymer SPS membranes were measured at 95% RH and plotted as functions of the temperature (Fig. 3a). The proton conductivities increased with increasing temperature for all membranes. Above 50°C, membranes showed proton conductivities higher than Nafion 117 with the exception of the HSPST-20-10. At all temperatures, the HSPSP-20-5 had the highest proton conductivity, reaching a value of 200 mS cm<sup>-1</sup> at 80°C compared with the Nafion 88 mS cm<sup>-1</sup> at this same temperature. It has been proposed for other similar materials<sup>[40]</sup> that the introduction of aromatic rings in the inorganic phase enhances the internal structural organization of the resulting hybrid polymer, which in turn results in a better separation of ionic and hydrophobic domains of the polymer, improving the conductivity of the membrane through the formation of proton conducting channels with a higher definition. In our case, this trend is more noticeable as the amount of phenyl groups in the siloxane network is increased in such a way that the HSPSP-20-5 membranes present the highest conductivity of all of the studied membranes. It has also been noted that, when this interaction occurs, the sulfonic groups are kept in a close approach so they can have an important participation in the proton transport



**Figure 3.** Log  $\sigma$  as a function of: temperature at 95% RH (a) and relative humidity at 80°C (b) for studied membranes NafionR 117 (x, dotted line), SPS (+, dashed line), HSPSO-20 (●), HSPST-20-10 (◆) and HSPSP-20-5 (▲).

across the membrane.<sup>[41]</sup> Something similar may be happening in the HSPS0-20 membrane, which presents better conductivity than the pristine SPS membrane but not as good as the HSPSP-20-5. The linear polydimethylsiloxane chains may provide the membrane with a more stable backbone structure, which could be reflected in a higher proton conductivity. In contrast, the HSPST-20 membrane presents a lower conductivity, most likely because of the effect of the heavy crosslinking.

The dependence of the conductivity on the relative humidity is indicative of the water retention capacity of the membranes at a given temperature (Fig. 3b). Almost all membranes showed a marked decline in the conductivity with decreasing RH value. The conductivity of the HSPSP-20-5 membrane, reaches values above Nafion 117 at 50% RH (~20 mS cm<sup>-1</sup>), whereas the HSPS0-20 membranes maintain their conductivities between 95 and 70% RH. Below 70% RH, SPS and HSPS0-20 membranes showed the highest humidity dependence at 80°C, while HSPSP-20-5 and Nafion 117 presented a very similar behavior for all the % RH studied. A possible explanation of this occurrence could be related to the way in which water interacts inside the polymer. It has been well established that the water molecules that contribute in higher amount to the proton conducting phenomenon are the ones that interact directly with the sulfonic sites and that at higher % RH it is easier for this water to form the clusters needed for defined water channels. Organic sulfonated polymers generally present high water uptake values at high % RH forming water clusters around the sulfonic ionic sites. As the amount of water in the polymer increases, these clusters tend to communicate to form water channels where proton conduction can occur.<sup>[42]</sup> When the available water diminishes (low

RH), the water in these channels is reduced up to the point where conduction can no longer occur. The capacity to preserve these water channels at low RH values is related to the uniform distribution of the ionic sites within the structure of the material.<sup>[43]</sup> In the case of the HSPSØ membranes studied, the presence of inorganic chains in the form of a linear semi-interpenetrating network allows the polymeric chains to rest more or less flexible for ionic site aggregation. If the ionic sites are sufficiently disperse, conducting channels can be formed where clusters communicate using a smaller amount of water. In the membranes with an SP containing a crosslinker, the tridimensional networks prevent movements of the chains; thus, upon losing water, they cannot reorganize, and the water inside the membrane is found in isolated clusters.

#### Thermal analysis

TGA curves for the thermal degradation of selected HSPS-20 membranes are shown in Fig. 4. For all membranes, degradation occurs in three steps. Residual water evolves between 30 and 150°C (<5%), although bound water and sulfur dioxide are reported<sup>[44]</sup> to evolve over the entire course of the degradation of SPS. The second and most important loss (>60%) occurs between 350 and 450°C and is because of methane and products of the polystyrene ring degradation.<sup>[45,46]</sup> Finally, the loss observed between 500 and 600°C (~30%) combines the evolution of carbon monoxide from the residues of the polymeric backbone, as well as the cleavage of the C—Si bonds of the PDMS, to the evolution of CH<sub>4</sub>.<sup>[47–49]</sup> In the second loss, it was observed that the degradation of the polystyrene rings in the HSPSØ-20 membrane occurs approximately 20°C higher than for the HSPS membranes with crosslinkers, which is most likely because of a stronger interaction among the aromatic groups of SPS and PDMS. In contrast, for the third loss, the degradation of HSPSØ-20 membrane starts before (538°C, 567°C and 578°C for HSPSØ-20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10 respectively), indicating that cleavage of the Si—C bonds of PDMS is easier in the absence of crosslinkers. No modifications were observed because of the crosslinker:PDMS ratio. These results demonstrate excellent thermal stability of the HSPSMs up to 350°C.

#### SEM

The SEM micrographs of surface and cross-section of the HSPSØ-20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10 hybrid membranes (SI, Figure S2a–c) show good miscibility between the polymer and SP with no phase separation even in the high loading membranes.

EDX screening patterns for the surface of SPS hybrid membranes (SI, Figure S2d–i) revealed a homogeneous Si distribution across the entire membrane surface. Considering that, in the HSPSØ membranes, there is no crosslinking within the SP, an open distribution of the linear chains can be observed. In the case of HSPST and HSPSP membranes, the formation of a crosslinked network embedded in the porous matrix of the sulfonated polymer results in a compact distribution.

SEM and EDX studies demonstrated that hybrid membranes prepared without crosslinker had open distributions between the polymer and the SP, while the membranes containing a SP with a crosslinker showed a more closed network of polysiloxane in the bulk of the membrane.

#### SECM surface activity mapping

In Fig. 5, the 250 × 250 µm<sup>2</sup> area maps for membranes HSPSØ-20, HSPST-20-10 and HSPSP-20-10 are shown. As the normalized currents ( $i_t/i_{t,\infty}$ ) decrease, there is a higher rate of proton transport at the membrane-solution interface. The HSPSØ-20 membrane, without crosslinking agent, shows long, relatively active areas ( $0.6 < i_t/i_{t,\infty} < 0.9$ ) across the mapped surface, with some small confined active areas ( $i_t/i_{t,\infty} < 0.6$ ), while membranes containing SP with TEOS show low transport activities over a very homogeneous (in terms of activity) surface, with normalized currents not lower than 0.5. The membranes prepared using SP and PTMS as crosslinking agent, HSPSP-20-10, show several highly localized active sites of approximately 25–50 µm in diameter with normalized currents lower than 0.5, surrounded by areas with normalized currents of approximately 0.6–0.85. The existence of these localized, highly conductive domains that appear to be interconnected by less active surrounding areas may help to increase the overall conductivities of these membranes.

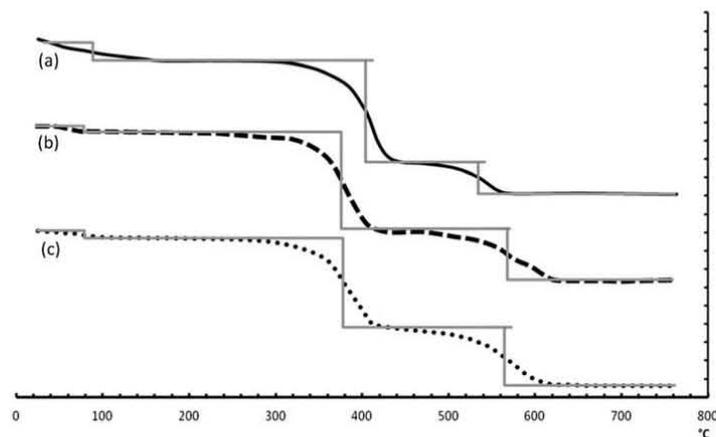
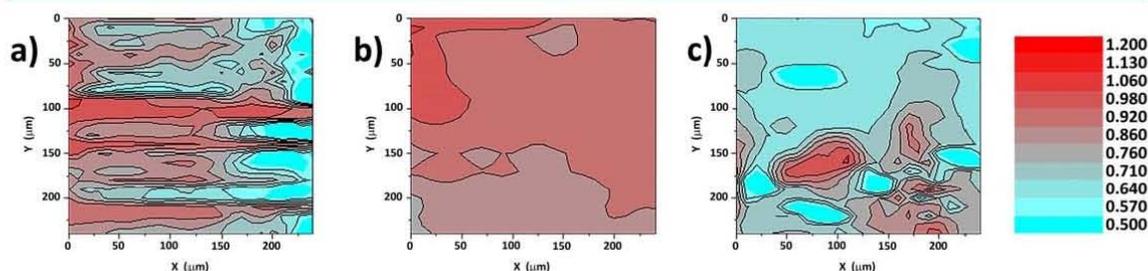


Figure 4. TGA curves for thermal degradation of HSPSØ-20 (a), HSPST-20-10 (b) and HSPSP-20-10 (c) hybrid membranes.



**Figure 5.** SECM surface activity maps for membranes HSPSO-20 (a), HSPST-20-10 (b) and HSPSP-20-10 (c). The color scales represent normalized currents at the Pt tip ( $i_t/i_{t,\infty}$ ). This figure is available in colour online at [wileyonlinelibrary.com/journal/pat](http://wileyonlinelibrary.com/journal/pat)

## CONCLUSIONS

Homogeneous hybrid membranes were successfully obtained with SPS (22%) and a SP prepared using PDMS and PDMS in the presence of TEOS or PTMS as crosslinking agents at different TEOS:PDMS and PTMS:PDMS mole ratios. The HSPS membranes were characterized by FTIR,  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC MAS-NMR,  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS NMR and elemental and thermal analyses.  $^{29}\text{Si}$ -HPDEC MAS-NMR results indicate that a larger number of short chains are present in the HSPS membranes when TEOS is used as crosslinker and allowed an estimation of the magnitude of the crosslinking effect for TEOS and PTMS within the polysiloxane network. A direct relationship between the increasing amount of PDMS in the membranes and the reduction in water uptake was observed. The introduction of the PDMS SP without crosslinker (HSPS0-10, HSPS0-20 and HSPS0-30) in the SPS matrix decreases the hydrophilic nature of the hybrid material, making it less prone to swelling because of the reduction of ionic charges by mass unit. The decrease in the water uptake is even more noticeable for the HSPST and HSPSP membranes with the same amount of SP independent of the crosslinker:PDMS ratio most likely because of an additional constraining effect in the polystyrene chains. For the studied membranes, it was observed that the IEC increased as the water uptake increased. The results showed that at 95% RH and above 50°C, the proton conductivities of the SPS, HSPST-20-10 and HSPSP-20-5 membranes were higher than that of Nafion 117. At all temperatures, the HSPSP-20-5 had the highest proton conductivity, reaching a value of  $200\text{ mS cm}^{-1}$  at 80°C and 95% RH compared with the Nafion  $88\text{ mS cm}^{-1}$  at the same conditions. Thermal studies demonstrate excellent thermal stability of the HSPSMs up to 350°C. The microstructures of the membranes were assessed using SEM and SECM. The SEM micrographs of the surface and cross-section indicated good miscibility between SPS and SP with no phase separation even in the high loading membranes, while SECM studies allowed for the analysis of the activity of the proton conductivity across the membranes. The HSPS0-20 membranes with linear free chains presented a combination of zones with high and low proton activity. The HSPST-20-10 with its compact network showed a very homogeneous surface but with a lower overall activity with respect to that of the SPS. The HSPSP-20-10 membranes showed extended poorly conductive areas, most likely because of the hindrance of the aromatic groups in the siloxane chain, and consolidated areas with very high activities that may be responsible for the overall high conductivities of these membranes.

## Acknowledgements

This work was supported by DGAPA-UNAM (project IN117411) and CONACyT (projects CB-131676 and CB-180110). L. G. Mendoza-Reyes gratefully thanks CONACyT for doctoral scholarship. Gratitude is also expressed to the technical services of the UNAM (Margarita Portilla Bauza, Elvia Reynosa Herrera, R. Iván Puente Lee, Nayeli López Balbiaux, Víctor Lemus and Rosa Isela del Villar Morales USAI-FQ-UNAM) and UAM-Iztapalapa (Atilano Gutiérrez Carrillo and Antonio Vera Ramírez from NMR Laboratory).

## REFERENCES

- [1] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 785–799.
- [2] A. K. Mishra, S. Bose, T. Kuila, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 842–869.
- [3] C. H. Rhee, Y. Kim, J. S. Lee, H. K. Kim, H. Chang, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 1015–1024.
- [4] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, *J. Membr. Sci.* **2000**, *166*, 189–197.
- [5] K. D. Kreuer, *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29–39.
- [6] P. X. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, *J. Membr. Sci.* **2004**, *229*, 95–106.
- [7] B. C. Bae, K. J. Miyatake, M. Watanabe, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2684–2691.
- [8] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1463–1502.
- [9] G. J. D. Kalaw, Z. Yang, I. H. Musselman, D. J. Yang, K. J. Balkus, J. P. Ferraris, *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 3981–4008.
- [10] W. Lee, H. Kim, H. Lee, *J. Membr. Sci.* **2008**, *320*, 78–85.
- [11] J. Ren, S. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, J. Pang, Q. Wang, G. Wang, *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 161–170.
- [12] G. Li, M. Kanezashi, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.* **2011**, *379*, 287–295.
- [13] W. Zhang, C. M. Tang, J. Kerres, *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *22–23*, 209–221.
- [14] Y. Chang, E. Wang, G. Shin, J. Han, P. Mather, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 535–543.
- [15] J. Jang, H. Park, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2074–2083.
- [16] J. Y. Sohn, H. J. Sung, J. Shin, B. S. Ko, J. M. Song, Y. C. Nho, *Macromolecular Research* **2012**, *20(9)*, 912–919.
- [17] M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, S. M. E. de Rodríguez, A. L. Ocampo, M. Muñoz, J. de Gyves, *J. Membr. Sci.* **2009**, *344*, 92–100.
- [18] A. Ghosh, S. Banerjee, *Polym. Adv. Technol.* **2008**, *19*, 1486–1494.
- [19] J. Zhu, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, Y. Zhang, M. Han, H. Lin, M. Li, H. Na, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5803–5810.
- [20] T. L. Kalapos, B. Decker, H. A. Every, H. Ghassemi, T. A. Zawodzinski, Jr., *J. of Power Sources* **2007**, *172(1)*, 14–19.
- [21] A. Navarro, C. del Río, J. L. Acosta, *J. Membr. Sci.* **2007**, *300*, 79–87.
- [22] A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy (Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry Series)*. Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [23] N. Baltes, J. Heinze, *Chemphyschem* **2009**, *10*, 174–179.
- [24] S. Amemiya, A. J. Bard, F. R. F. Fan, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 95–131.
- [25] T. Kallio, C. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 561–565.

- [26] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd edn. John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [27] A. L. Smith, *Spectrochim. Acta.* **1960**, *16*, 87–105.
- [28] C. R. Martins, F. Hallwass, Y. M. B. De Almeida, M. A. De Paoli, *Ann. Magn. Reson.* **2007**, *6*, 46–55.
- [29] J. Brus, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *25*, 17–28.
- [30] Y. Eo, D. Kim, B. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *413*, 409–413.
- [31] J. Méndez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, *J. Non-Cryst. Solids.* **2000**, *261*, 127–136.
- [32] J. Brus, J. Dybal, *Polymer* **1999**, *40*, 6933–6945.
- [33] Y. Komori, H. Nakashima, S. Hayashi, Y. Sugahara, *J. Non-Cryst. Solids.* **2005**, *351*, 97–103.
- [34] H. J. Hah, J. S. Kim, B. J. Jeon, S. M. Koo, Y. E. Lee, *Chem. Commun.* **2003**, *14*, 1712–1713.
- [35] C. Harms, M. Wilhelm, G. Grathwohl, *J. Memb. Sci.* **2011**, *383*, 135–143.
- [36] H. Lin, C. Zhao, W. Ma, K. Shao, H. Li, Y. Zhang, H. Na, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 762–768.
- [37] S. Gao, C. Zhao, H. Na, *J. Power Sources* **2012**, *214*, 285–291.
- [38] T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, T. S. Van, T. E. Spinger, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1040–1047.
- [39] T. J. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodgers, S. Holdcroft, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3255.
- [40] R. Tamaki, K. Samura, Y. Chujo, *Chem. Commun.* **1998**, *10*, 1131–1132.
- [41] T. Jermouni, M. Smaïhi, N. Hovnanian, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1203.
- [42] E. C. Kumbur, M. M. Mench, Fuel Cells - Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Water Management, In: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 2, 1st edn. Elsevier, Amsterdam, **2009**, 828–847.
- [43] Q. Duan, H. Wang, J. Benziger, *J. Memb. Sci.* **2012**, *392–393*, 88–94.
- [44] D. D. Jiang, Q. Yao, M. A. McKinney, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 423–434.
- [45] C. R. Martins, G. Ruggeri, M. A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 797–802.
- [46] P. Pfaffli, A. Zitting, H. Vainio, *Scand. J. Work. Environ. Heal.* **1978**, *4*, 22–27.
- [47] F. B. Madsen, I. Dimitrov, A. E. Daugaard, S. Hvilsted, A. L. Skov, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1700–1707.
- [48] H. D. Akkaş, M. L. Öveçoğlu, M. Tanoğlu, *Key Eng. Mater.* **2004**, *264–268*, 961–964.
- [49] N. Grassie, I. G. Macfarlane, *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 875–884.

## SUPPORTING INFORMATION

Supporting information may be found in the online version of this paper.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Ostwald, Elektrische Eigenschaften halbdurchlässiger Scheidewände, *Z. Phys. Chem.* 6 (1890) 71 – 82.
- [2] F.G. Donnan, The Theory of Membrane Equilibria., *Chem. Rev.* 1 (1924) 73–90. doi:10.1021/cr60001a003.
- [3] L. Michaelis, Contribution to the theory of permeability of membranes for electrolytes, *J. Gen. Physiol.* 8 (1925) 33–59. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0> (accessed December 29, 2014).
- [4] R. Neihof, K. Sollner, The A Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Mosaic Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts and its Experimental Verification. I. An Outline of the Theory and its Quantitativ, *J. Phys. Colloid Chem.* 54 (1950) 157–176. doi:10.1021/j150476a001.
- [5] A.G. Winger, G.W. Bodamer, R. Kunin, Some Electrochemical Properties of New Synthetic Ion Exchange Membranes, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 178. doi:10.1149/1.2781103.
- [6] W. Juda, W.A. McRae, COHERENT ION-EXCHANGE GELS AND MEMBRANES, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1044–1044. doi:10.1021/ja01158a528.
- [7] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 1177–1194. doi:10.1007/s10800-008-9556-9.
- [8] W. Grot, Use of Nafion perfluorosulfonic acid products as separators in electrolytic cells, *Chemie Ing. Tech.* 50 (1978) 299–301. doi:10.1002/cite.330500415.
- [9] P. Resnick, A short history of Nafion®, *Actual. Chim.* 301 (2006) 144–147. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsid=18247325> (accessed December 29, 2014).
- [10] L.G. Mendoza-Reyes, Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de inclusión e híbridadas para conducción protónica, Universidad Nacional Autónoma de México, 2010.
- [11] M.L. Perry, T.F. Fuller, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20th Century, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) S59. doi:10.1149/1.1488651.
- [12] L. Mond, C. Langer, A New Form of Gas Battery, *Proc. R. Soc. London.* 46 (1889) 296–304. doi:10.1098/rspl.1889.0036.
- [13] F.T. Bacon, The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell, *Ind. Eng. Chem.* 52 (1960) 301–303. doi:10.1021/ie50604a027.
- [14] W.T. Grubb, L.W. Niedrach, Batteries with Solid Ion-Exchange Membrane Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 131. doi:10.1149/1.2427622.
- [15] L. Carrette, K. Friedrich, U. Stimming, Fuel cells: principles, types, fuels, and applications, *ChemPhysChem.* (2000) 162–193. [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-7641\(20001215\)1:4%3C162::AID-CPHC162%3E3.0.CO;2-Z/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1439-7641(20001215)1:4%3C162::AID-CPHC162%3E3.0.CO;2-Z/abstract) (accessed February 26, 2014).
- [16] M.A. Scibioh, I.-H. Oh, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H.Y. Ha, Investigation of various ionomer-coated carbon supports for direct methanol fuel cell applications, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2008) 373–385. doi:10.1016/j.apcatb.2007.08.010.
- [17] M. Eikerling, A. Kornyshev, E. Spohr, Proton-conducting polymer electrolyte membranes:

- water and structure in charge, *Fuel Cells I.* (2008) 15–54. doi:10.1007/12.
- [18] U. Beuscher, S.J.C. Cleghorn, W.B. Johnson, Challenges for PEM fuel cell membranes, *Int. J. Energy Res.* 29 (2005) 1103–1112. doi:10.1002/er.1142.
- [19] H. Gasteiger, M. Mathias, FUNDAMENTAL RESEARCH AND DEVELOPMENT CHALLENGES IN POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL TECHNOLOGY, in: M. Murthy (Ed.), *Prot. Conduct. Membr. Fuel Cells III Proc. Int. Symp.*, Electrochemical Society, Pennington, N, J, 2005: pp. 1 – 24. [http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/Mark Mathias GM paper.pdf](http://www.engr.uconn.edu/~jmfent/Mark_Mathias_GM_paper.pdf).
- [20] U.S.A, Fuel Cell Technology Office, 2015 Manufacturing section, (2015) 1 – 14. [http://energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f22/fcto\\_myRDD\\_manufacturing.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2015/06/f22/fcto_myRDD_manufacturing.pdf).
- [21] L. Wang, A parametric study of PEM fuel cell performances, *Int. J. Hydrogen Energy.* 28 (2003) 1263–1272. doi:10.1016/S0360-3199(02)00284-7.
- [22] V. Mishra, F. Yang, R. Pitchumani, Analysis and design of PEM fuel cells, *J. Power Sources.* 141 (2005) 47–64. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.08.051.
- [23] I.D. Wilson, C.F. Poole, *Handbook of Methods and Instrumentation in Separation Science*, Volume 1, Elsevier, 2009. [http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHMISSV0D/viewerType:toc/root\\_slug:handbook-methods-instrumentation/url\\_slug:kt00BYXMG2?b-q=Affinity chromatography&b-group-by=true&b-sort-on=default](http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpHMISSV0D/viewerType:toc/root_slug:handbook-methods-instrumentation/url_slug:kt00BYXMG2?b-q=Affinity%20chromatography&b-group-by=true&b-sort-on=default).
- [24] Selmiye Alkan Gürsel, Lorenz Gubler, Bhuvanesh Gupta, G.G. Scherer, *Fuel Cells I*, *Adv. Polym. Sci.* 215 (2008) 157–217. doi:10.1007/978-3-540-69757-2.
- [25] K. a Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4535–4585. doi:10.1021/cr0207123.
- [26] Q. Zhao, P. Majsztrik, J. Benziger, Diffusion and interfacial transport of water in Nafion, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 2717–2727. doi:10.1021/jp1112125.
- [27] M. Doyle, G. Rajendran, Polymer electrolyte membrane fuel cell systems (PEMFC), Perfluorinated membranes, in: *Handb. Fuel Cells Fundam. Technol. Appl. Vol 3*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 2003: p. 351.
- [28] M. a Hickner, H. Ghassemi, Y.S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)., *Chem. Rev.* 104 (2004) 4587–611. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15669163> (accessed August 11, 2014).
- [29] B. Kipling, General Applications of Perfluorinated Ionomer Membranes, *Am. Chem. Soc.* (1982) 477. doi:10.1021/bk-1982-0180.ch019.
- [30] T. XU, Ion exchange membranes: State of their development and perspective, *J. Memb. Sci.* 263 (2005) 1–29. doi:10.1016/j.memsci.2005.05.002.
- [31] H.P. Gregor, P.F. Bruins, R.M. Kramer, Chloride-sulfate equilibria and transport processes in benzidine-formaldehyde and other anion-permeable membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 10 (1966) 807–811. doi:10.1002/app.1966.070100513.
- [32] T. Kallio, C. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, Proton transport in radiation-grafted membranes for fuel cells as detected by SECM, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 561–565. doi:10.1016/S1388-2481(03)00117-6.
- [33] L. Gubler, N. Prost, S. Gursel, G. Scherer, Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 2849–2860. doi:10.1016/j.ssi.2005.09.045.

- [34] N. Win, M.M. Oo, Preparation of Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *Proc. World Acad. Sci. Eng. Technol.* 48 (2008) 880.
- [35] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly ( styrene ): synthesis , proton conduction and methanol permeation, 166 (2000) 189–197.
- [36] D. Arunbabu, Z. Sanga, K.M. Seenimeera, T. Jana, Emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate: kinetics, monomer reactivity ratios and copolymer properties, *Polym. Int.* 58 (2009) 88–96. doi:10.1002/pi.2497.
- [37] T. Sata, Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport properties of cation-exchange membranes by various polyelectrolytes, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 16 (1978) 1063–1080. doi:10.1002/pol.1978.170160517.
- [38] S.-L. Chen, L. Krishnan, S. Srinivasan, J. Benziger, a. B. Bocarsly, Ion exchange resin/polystyrene sulfonate composite membranes for PEM fuel cells, *J. Memb. Sci.* 243 (2004) 327–333. doi:10.1016/j.memsci.2004.06.037.
- [39] J.-D. Kim, T. Mori, I. Honma, Organic–Inorganic Hybrid Membranes for a PEMFC Operation at Intermediate Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A508. doi:10.1149/1.2162462.
- [40] N. Miyake, J.S. Wainright, R.F. Savinell, Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A898. doi:10.1149/1.1383071.
- [41] C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, C. Sanchez, Design and properties of functional hybrid organic-inorganic membranes for fuel cells., *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 961–1005. doi:10.1039/c0cs00144a.
- [42] S. Cukierman, Et tu, Grotthuss! and other unfinished stories, *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.* 1757 (2006) 876–885. doi:10.1016/j.bbabi.2005.12.001.
- [43] J. Wen, G. Wilkes, Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach, *Chem. Mater.* 4756 (1996) 1667–1681. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9601143> (accessed February 26, 2014).
- [44] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, Hybrid Inorganic–Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides, (2010) 2010–2027.
- [45] Y.E.N. Wei, W.E.I. Wang, D. Jin, D. Yang, L. Tartakovskaya, Synthesis of Sulfonated Polystyrene – Silica Hybrids and, (1996) 1893–1902.
- [46] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature.* 359 (1992) 710–712. doi:10.1038/359710a0.
- [47] N. Rangelova, L. Aleksandrov, T. Angelova, N. Georgieva, R. Müller, Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub> /CMC/Ag hybrids with antibacterial properties., *Carbohydr. Polym.* 101 (2014) 1166–75. doi:10.1016/j.carbpol.2013.10.041.
- [48] A. a. El Hadad, D. Carbonell, V. Barranco, A. Jiménez-Morales, B. Casal, J.C. Galván, Preparation of sol-gel hybrid materials from  $\gamma$ - methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: Study of the hydrolysis and condensation reactions, *Colloid Polym. Sci.* 289 (2011) 1875–1883. doi:10.1007/s00396-011-2504-y.
- [49] K.J. Sanchez Clément, Hybrid materials themed issue, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 588–595. doi:10.1039/c0cs00076k.

- [50] L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.P. Leo, N. Hilal, Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review, *Desalination*. 308 (2013) 15–33. doi:10.1016/j.desal.2010.11.033.
- [51] W. Yuan, H. Wu, B. Zheng, X. Zheng, Z. Jiang, X. Hao, et al., Sorbitol-plasticized chitosan/zeolite hybrid membrane for direct methanol fuel cell, *J. Power Sources*. 172 (2007) 604–612. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.05.040.
- [52] Y. Li, G. He, S. Wang, S. Yu, F. Pan, H. Wu, et al., Recent advances in the fabrication of advanced composite membranes, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 10058. doi:10.1039/c3ta01652h.
- [53] V.G. Parale, D.B. Mahadik, M.S. Kavale, S. a. Mahadik, a. V. Rao, S. Mullens, Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 733–739. doi:10.1007/s10934-012-9648-0.
- [54] M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1309–1319. doi:10.1002/adma.200602328.
- [55] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, G. Rytwo, Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9306. doi:10.1039/c0jm00432d.
- [56] P. Lucas, J. Robin, I. Charles, G. Montpellier, U.M.R. Cnrs-enscm-um-um, U. Montpellier, et al., Silicone-Based Polymer Blends : An Overview of the Materials and Processes, (2007) 111–147. doi:10.1007/12.
- [57] L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet, (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes, *J. Memb. Sci.* 368 (2011) 1–17. doi:10.1016/j.memsci.2010.11.020.
- [58] G. Kikelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2007. doi:10.1002/9783527610495.
- [59] B. Arkles, ed., *Silane coupling agents: Connecting Across Boundaries*, 2006.
- [60] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites.*, 2011. doi:10.1039/c0cs00108b.
- [61] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, et al., Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 5438–5466. doi:10.1002/anie.201001273.
- [62] L. Alves, B.F. Medronho, F.E. Antunes, A. Romano, M.G. Miguel, B. Lindman, On the role of hydrophobic interactions in cellulose dissolution and regeneration: Colloidal aggregates and molecular solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 483 (2015) 257–263. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.03.011.
- [63] H. Miyamoto, C. Yamane, K. Ueda, Molecular dynamics simulation of dehydration in cellulose/water crystals, *Cellulose*. 22 (2015) 2899–2910. doi:10.1007/s10570-015-0716-x.
- [64] B. Medronho, B. Lindman, Competing forces during cellulose dissolution: From solvents to mechanisms, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 19 (2014) 32–40. doi:10.1016/j.cocis.2013.12.001.
- [65] H. Miyamoto, M. Umemura, T. Aoyagi, C. Yamane, K. Ueda, K. Takahashi, Structural reorganization of molecular sheets derived from cellulose II by molecular dynamics simulations, *Carbohydr Res.* 344 (2009) 1085–1094. doi:10.1016/j.carres.2009.03.014.
- [66] J. Sundberg, V. Guccini, K.M.O. Håkansson, G. Salazar-Alvarez, G. Toriz, P. Gatenholm, Controlled molecular reorientation enables strong cellulose fibers regenerated from ionic

- liquid solutions, *Polymer (Guildf)*. 75 (2015) 119–124. doi:10.1016/j.polymer.2015.08.035.
- [67] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. He, 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose, *Macromolecules*. 38 (2005) 8272–8277. doi:10.1021/ma0505676.
- [68] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Dissolution of cellulose with ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974–4975. doi:10.1021/ja025790m [pii].
- [69] M. Kihlman, B.F. Medronho, A.L. Romano, U. Germgård, B. Lindman, Cellulose dissolution in an alkali based solvent: Influence of additives and pretreatments, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 295–303. doi:10.5935/0103-5053.20130038.
- [70] B.J. Jones, M. a Hayes, Surface modification methods for enhanced device efficacy and function., *Methods Mol. Biol.* 339 (2006) 49–56. doi:10.1385/1-59745-076-6:49.
- [71] A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg, Micro-fibrillated cellulose and process for producing it., Patent No CH 648071 A5, 1985.
- [72] A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: Properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 37 (1983) 815–827.
- [73] F.W. Herrick, R.L. Casebier, K.J. Hamilton, K.R. Sandberg, Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 37 (1983) 797–813.
- [74] A. Alemdar, M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1664–1671. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.029.
- [75] A. Dufresne, M.R. Vignon, Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils, *Macromolecules*. 31 (1998) 2693–2696. doi:10.1021/ma971532b.
- [76] E. Dinand, H. Chanzy, R.M. Vignon, Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp, *Food Hydrocoll.* 13 (1999) 275–283. doi:10.1016/S0268-005X(98)00084-8.
- [77] A. Alemdar, M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1664–1671. doi:10.1016/j.biortech.2007.04.029.
- [78] D. Bhattacharya, L.T. Germinario, W.T. Winter, Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse, *Carbohydr. Polym.* 73 (2008) 371–377. doi:10.1016/j.carbpol.2007.12.005.
- [79] G. Siqueira, S. Tapin-Lingua, J. Bras, D. da Silva Perez, A. Dufresne, Mechanical properties of natural rubber nanocomposites reinforced with cellulosic nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers, *Cellulose*. 18 (2011) 57–65. doi:10.1007/s10570-010-9463-1.
- [80] a. N. Nakagaito, H. Yano, The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 78 (2004) 547–552. doi:10.1007/s00339-003-2453-5.
- [81] S. Iwamoto, A.N. Nakagaito, H. Yano, Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites, *Appl. Phys. A*. 89 (2007) 461–466. doi:10.1007/s00339-007-4175-6.
- [82] K. Uetani, H. Yano, Nanofibrillation of wood pulp using a high-speed blender, *Biomacromolecules*. 12 (2011) 348–353. doi:10.1021/bm101103p.

- [83] K.L. Spence, R. a. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods, *Cellulose*. 18 (2011) 1097–1111. doi:10.1007/s10570-011-9533-z.
- [84] M. Pääkko, M. Ankerfors, H. Kosonen, a. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, et al., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 1934–1941. doi:10.1021/bm061215p.
- [85] P. Tingaut, T. Zimmermann, F. Lopez-Suevos, Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose, *Biomacromolecules*. 11 (2010) 454–464. doi:10.1021/bm901186u.
- [86] J.L. Minor, R.H. Atalla, Strength Loss in Recycled Fibers and Methods of Restoration, *MRS Proc.* 266 (2011) 215. doi:10.1557/PROC-266-215.
- [87] T. Saito, Y. Nishiyama, J.-L. Putaux, M. Vignon, A. Isogai, Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose., *Biomacromolecules*. 7 (2006) 1687–91. doi:10.1021/bm060154s.
- [88] T. Saito, A. Isogai, TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions, *Biomacromolecules*. 5 (2004) 1983–1989. doi:10.1021/bm0497769.
- [89] Y. Habibi, H. Chanzy, M.R. Vignon, TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers, *Cellulose*. 13 (2006) 679–687. doi:10.1007/s10570-006-9075-y.
- [90] K. Syverud, P. Stenius, Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*. 16 (2009) 75–85. doi:10.1007/s10570-008-9244-2.
- [91] M. Henriksson, G. Henriksson, L. a. Berglund, T. Lindström, An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434–3441. doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
- [92] J. Vartiainen, T. Pöhler, K. Sirola, L. Pylkkänen, H. Alenius, J. Hokkinen, et al., Health and environmental safety aspects of friction grinding and spray drying of microfibrillated cellulose, *Cellulose*. 18 (2011) 775–786. doi:10.1007/s10570-011-9501-7.
- [93] K.L. Spence, R.A. Venditti, O.J. Rojas, J.J. Pawlak, M.A. Hubbe, Water vapor barrier properties of coated and filled microfibrillated cellulose composite films, *BioResources*. 6 (2011) 4370–4388. doi:10.15376/biores.6.4.4370-4388.
- [94] C. Aulin, M. Gällstedt, T. Lindström, Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings, *Cellulose*. 17 (2010) 559–574. doi:10.1007/s10570-009-9393-y.
- [95] K. Khanari, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, K. Paso, P. Stenius, Reduction of water wettability of nanofibrillated cellulose by adsorption of cationic surfactants, *Cellulose*. 18 (2011) 257–270. doi:10.1007/s10570-010-9482-y.
- [96] K.L. Spence, R. a. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications, *Cellulose*. 17 (2010) 835–848. doi:10.1007/s10570-010-9424-8.
- [97] S. Belbekhouche, J. Bras, G. Siqueira, C. Chappey, L. Lebrun, B. Khelifi, et al., Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films,

- Carbohydr. Polym. 83 (2011) 1740–1748. doi:10.1016/j.carbpol.2010.10.036.
- [98] M. Henriksson, L.A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino, Cellulose nanopaper structures of high toughness., *Biomacromolecules*. 9 (2008) 1579–85. doi:10.1021/bm800038n.
- [99] S. Tunç, O. Duman, Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 414–424. doi:10.1016/j.clay.2010.01.016.
- [100] C.D. Delhom, L. a. White-Ghoorahoo, S.S. Pang, Development and characterization of cellulose/clay nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 41 (2010) 475–481. doi:10.1016/j.compositesb.2009.10.007.
- [101] T. Nypelö, H. Pynnönen, M. Österberg, J. Paltakari, J. Laine, Interactions between inorganic nanoparticles and cellulose nanofibrils, *Cellulose*. 19 (2012) 779–792. doi:10.1007/s10570-012-9656-x.
- [102] H. Fukuzumi, T. Saito, T. Iwata, Y. Kumamoto, A. Isogai, Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation., *Biomacromolecules*. 10 (2009) 162–5. doi:10.1021/bm801065u.
- [103] S. Spoljaric, A. Salminen, N.D. Luong, P. Lahtinen, J. Vartiainen, Nanofibrillated Cellulose , Poly ( vinyl alcohol ), Montmorillonite Clay Hybrid Nanocomposites With Superior Barrier and Thermomechanical Properties, (2013). doi:10.1002/pc.
- [104] M. Hubbe, O. Rojas, L. Lucia, M. Sain, Cellulosic nanocomposites: a review, *BioResources*. 3 (2008) 929–980. [http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_03\\_3\\_0929\\_Hubbe\\_RLS\\_Cellulosic\\_Nanocomposites\\_Rev](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_03_3_0929_Hubbe_RLS_Cellulosic_Nanocomposites_Rev) (accessed January 4, 2015).
- [105] M. Henriksson, L.A. Berglund, Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007) 2817–2824. doi:10.1002/app.26946.
- [106] S. Iwamoto, a. N. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi, Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers, *Appl. Phys. A*. 81 (2005) 1109–1112. doi:10.1007/s00339-005-3316-z.
- [107] T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, et al., Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions, *Biomacromolecules*. 10 (2009) 1992–1996. doi:10.1021/bm900414t.
- [108] J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes, W. Gindl, Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites, *Cellulose*. 14 (2007) 419–425. doi:10.1007/s10570-007-9131-2.
- [109] A.J. Svagan, M.A.S.A. Samir, L.A. Berglund, Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness., *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2556–63. doi:10.1021/bm0703160.
- [110] A.N. Nakagaito, H. Yano, Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers, *Cellulose*. 15 (2007) 323–331. doi:10.1007/s10570-007-9168-2.
- [111] Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa, M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku, et al., Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/epoxy resin nanocomposites., *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2976–8. doi:10.1021/bm7004998.

- [112] P. Tingaut, R. Hauert, T. Zimmermann, Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16066. doi:10.1039/c1jm11620g.
- [113] A.N. Frone, S. Berlioz, J.-F. Chailan, D.M. Panaitescu, D. Donescu, Cellulose fiber-reinforced polylactic acid, *Polym. Compos.* 32 (2011) 976–985. doi:10.1002/pc.21116.
- [114] J. Lu, P. Askeland, L.T. Drzal, Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 1285–1296. doi:10.1016/j.polymer.2008.01.028.
- [115] E.H. Qua, P.R. Hornsby, H.S.S. Sharma, G. Lyons, Preparation and characterisation of cellulose nanofibres, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6029–6045. doi:10.1007/s10853-011-5565-x.
- [116] K. V. Ramana, K. Ganesan, L. Singh, Pervaporation performance of a composite bacterial cellulose membrane: Dehydration of binary aqueous-organic mixtures, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 22 (2006) 547–552. doi:10.1007/s11274-005-9069-1.
- [117] G. Jiang, J. Zhang, J. Qiao, Y. Jiang, H. Zarrin, Z. Chen, et al., Bacterial nanocellulose/Nafion composite membranes for low temperature polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 273 (2015) 697–706. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.145.
- [118] G. Jiang, J. Qiao, F. Hong, Application of phosphoric acid and phytic acid-doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9182–9192. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.195.
- [119] C.W. Lin, S.S. Liang, S.W. Chen, J.T. Lai, Sorption and transport properties of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-grafted bacterial cellulose membranes for fuel cell application, *J. Power Sources.* 232 (2013) 297–305. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.047.
- [120] T.D.O. Gadim, A.G.P.R. Figueiredo, N.C. Rosero-Navarro, C. Vilela, J.A.F. Gamelas, A. Barros-Timmons, et al., Nanostructured bacterial cellulose-poly(4-styrene sulfonic acid) composite membranes with high storage modulus and protonic conductivity., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014) 7864–75. doi:10.1021/am501191t.
- [121] B.R. Evans, H.M. O'Neill, V.P. Malyvanh, I. Lee, J. Woodward, Palladium-bacterial cellulose membranes for fuel cells, *Biosens. Bioelectron.* 18 (2003) 917–923. doi:10.1016/S0956-5663(02)00212-9.
- [122] A. Navarro, C. del Río, J.L. Acosta, Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS). Microstructural and electrical characterizations, *J. Memb. Sci.* 300 (2007) 79–87. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.009.
- [123] J. Zhu, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, Y. Zhang, et al., Hybrid proton conducting membranes based on sulfonated cross-linked polysiloxane network for direct methanol fuel cell, *J. Power Sources.* 196 (2011) 5803–5810. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.021.
- [124] Z.H. Ping, Q.T. Nguyen, S.M. Chen, J.Q. Zhou, Y.D. Ding, States of water in different hydrophilic polymers Ð DSC and FTIR studies, 42 (2001).
- [125] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 3rd ed., John Wiley & Sons, England, 2005.
- [126] A.L. Smith, Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds, *Spectrochim. Acta.* 16 (1960) 87–105. doi:10.1016/0371-1951(60)80074-4.
- [127] Y.G. Egiazarov, L.S. Kravchuk, V.Z. Radkevich, A.A. Ivko, S.E. Bogushevich, Influence of Exchangeable Cation on Dehydration and Thermal Stability of FIBAN K-1 Fibrous Sulfonic Cation Exchanger, *Russ. J. Appl. Chem.* 75 (2002) 34–38. doi:10.1023/A:1015552403741.

- [128] J. Brus, J. Dybal, Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl ( diethoxy ) silane studied by  $^{29}\text{Si}$  NMR and ab initio calculations of  $^{29}\text{Si}$  NMR chemical shifts, 40 (1999) 6933–6945.
- [129] D.C. Montgomery, Design and Analysis of Experiments (7th Edition), John Wiley & Sons, 2000. doi:10.1002/bate.200007150.
- [130] S.L.C. Ferreira, W.N.L. Dos Santos, C.M. Quintella, B.B. Neto, J.M. Bosque-Sendra, Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry-review., *Talanta*. 63 (2004) 1061–7. doi:10.1016/j.talanta.2004.01.015.
- [131] C. Harms, M. Wilhelm, G. Grathwohl, Influence of PDMS chain length on proton conductivity in polysiloxane based membranes for HT-PEMFC application, *J. Memb. Sci.* 383 (2011) 135–143. doi:10.1016/j.memsci.2011.08.049.
- [132] G.J.D. Kalaw, Z. Yang, I.H. Musselman, D.-J. Yang, K.J. Balkus, J.P. Ferraris, Novel Polysilsesquioxane Hybrid Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Applications, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 3981–4008. doi:10.1080/01496390802414684.
- [133] W.F. Chen, P.L. Kuo, Covalently cross-linked perfluorosulfonated membranes with polysiloxane framework, *Macromolecules*. 40 (2007) 1987–1994. doi:10.1021/ma062512p.
- [134] H. Lin, C. Zhao, W. Ma, K. Shao, H. Li, Y. Zhang, et al., Novel hybrid polymer electrolyte membranes prepared by a silane-cross-linking technique for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*. 195 (2010) 762–768. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.020.
- [135] S. Gao, C. Zhao, H. Na, Chemically stable hybrid polymer electrolyte membranes prepared by silane-crosslinking and thiol-ene click chemistry, *J. Power Sources*. 214 (2012) 285–291. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.04.060.
- [136] C.J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure, *J. Non. Cryst. Solids*. 100 (1988) 31–50. doi:10.1016/0022-3093(88)90005-1.
- [137] M. Eikerling, a. a. Kornyshev, a. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, S. Walbran, Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 3646–3662. doi:10.1021/jp003182s.
- [138] K. Kreuer, On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Memb. Sci.* 185 (2001) 29–39. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800006323> (accessed December 5, 2013).
- [139] K. Kreuer, On the complexity of proton conduction phenomena, *Solid State Ionics*. 136-137 (2000) 149–160. doi:10.1016/S0167-2738(00)00301-5.
- [140] T.J. Peckham, J. Schmeisser, M. Rodgers, S. Holdcroft, Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3255. doi:10.1039/b702339a.
- [141] S.J. Paddison, The modeling of molecular structure and ion transport in sulfonic acid based ionomer membranes, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 4 (2001) 197–207.
- [142] K. Kreuer, Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state?, *Solid State Ionics*. 94 (1997) 55–62. doi:10.1016/S0167-2738(96)00608-X.
- [143] P. Choi, N.H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1548. doi:10.1149/1.1945668.
- [144] M. Eikerling, A.A. Kornyshev, Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane, *J. Electroanal. Chem.* 502 (2001) 1–14. doi:10.1016/S0022-0728(00)00368-5.

- [145] R. Tamaki, K. Samura, Y. Chujo, Synthesis of polystyrene and silica gel polymer hybrids via  $\pi$ - $\pi$  interactions, *Chem. Commun.* (1998) 1131–1132. doi:10.1039/a708948a.
- [146] T. Jermouni, M. Smaïhi, N. Hovnanian, Hydrolysis and initial polycondensation of phenyltrimethoxysilane and diphenyldimethoxysilane, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1203. doi:10.1039/jm9950501203.
- [147] P. Costamagna, S. Srinivasan, Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects, *J. Power Sources.* 102 (2001) 253–269. doi:10.1016/S0378-7753(01)00808-4.
- [148] Q. Duan, H. Wang, J. Benziger, Transport of liquid water through Nafion membranes, *J. Memb. Sci.* 392-393 (2012) 88–94. doi:10.1016/j.memsci.2011.12.004.
- [149] D.D. Jiang, Q. Yao, M. a. McKinney, C. a. Wilkie, TGA/FTIR studies on the thermal degradation of some polymeric sulfonic and phosphonic acids and their sodium salts, *Polym. Degrad. Stab.* 63 (1999) 423–434. doi:10.1016/S0141-3910(98)00123-2.
- [150] C.R. Martins, G. Ruggeri, M. a. De Paoli, Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 797–802. doi:10.1590/S0103-50532003000500015.
- [151] P. Pfaffli, A. Zitting, H. Vainio, Thermal degradation products of homopolymer polystyrene in air, *Scand. J. Work. Environ. Heal.* 4 (1978) 22–27. doi:10.5271/sjweh.2744.
- [152] F.B. Madsen, I. Dimitrov, A.E. Daugaard, S. Hvilsted, A.L. Skov, Novel cross-linkers for PDMS networks for controlled and well distributed grafting of functionalities by click chemistry, *Polym. Chem.* 4 (2013) 1700–1707. doi:10.1039/c2py20966g.
- [153] N. Grassie, I.G. Macfarlane, The thermal degradation of polysiloxanes—I. Poly(dimethylsiloxane), *Eur. Polym. J.* 14 (1978) 875–884. doi:10.1016/0014-3057(78)90084-8.
- [154] J. Fouassier, J. Lalevée, Photochemical Production of Interpenetrating Polymer Networks; Simultaneous Initiation of Radical and Cationic Polymerization Reactions, *Polymers (Basel).* 6 (2014) 2588–2610. doi:10.3390/polym6102588.
- [155] Y. a Elabd, E. Napadensky, Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities, *Polymer (Guildf).* 45 (2004) 3037–3043. doi:10.1016/j.polymer.2004.02.061.
- [156] G. Hsiue, W. Kuo, Y. Huang, R. Jeng, Microstructural and morphological characteristics of PS – SiO<sub>2</sub> nanocomposites, 41 (2000) 2813–2825.
- [157] H. Yang, Q.T. Nguyen, Y. Ding, Y. Long, Z. Ping, Investigation of poly(dimethyl siloxane) (PDMS)-solvent interactions by DSC, *J. Memb. Sci.* 164 (2000) 37–43. doi:10.1016/S0376-7388(99)00187-8.
- [158] J.N. Lee, C. Park, G.M. Whitesides, Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6544–6554. doi:10.1021/ac0346712.
- [159] M.-S. Jun, Y.-W. Choi, J.-D. Kim, Solvent casting effects of sulfonated poly(ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Memb. Sci.* 396 (2012) 32–37. doi:10.1016/j.memsci.2011.12.008.
- [160] Y. Abe, Y. Honda, T. Gunji, Preparation and properties of silicon-containing polymer hybrids from 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane, *Appl. Organomet. Chem.* 12 (1998) 749–753. doi:10.1002/(SICI)1099-0739(199810/11)12:10/11<749::AID-AOC782>3.0.CO;2-2.
- [161] L. Wågberg, G. Decher, M. Norgren, T. Lindström, M. Ankerfors, K. Axnäs, The build-up

- of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes., *Langmuir*. 24 (2008) 784–95. doi:10.1021/la702481v.
- [162] Y. Xie, C. a. S. Hill, Z. Xiao, H. Miltz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 806–819. doi:10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [163] Y. Habibi, Key advances in the chemical modification of nanocelluloses., *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 1519–42. doi:10.1039/c3cs60204d.
- [164] J.-M. Raquez, Y. Murena, A.-L. Goffin, Y. Habibi, B. Ruelle, F. DeBuyl, et al., Surface-modification of cellulose nanowhiskers and their use as nanoreinforcers into polylactide: A sustainably-integrated approach, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2012) 544–549. doi:10.1016/j.compscitech.2011.11.017.
- [165] Y. Xie, C. Hill, D. Sun, Z. Jalaludin, Q. Wang, C. Mai, AGING (HYDROLYSIS AND CONDENSATION) BEHAVIOUR OF ORGANOFUNCTIONAL SILANES IN THE AQUEOUS SOLUTION ON THEIR PENETRABILITY INTO, *BioResources*. 6 (2011) 2323–2338. [http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_06\\_3\\_2323\\_Xie\\_HSJWM\\_Dynamic\\_Aging\\_Penetrability\\_Silanes\\_Wood](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_2323_Xie_HSJWM_Dynamic_Aging_Penetrability_Silanes_Wood) (accessed January 5, 2015).
- [166] M. Lavorgna, L. Mascia, G. Mensitieri, M. Gilbert, G. Scherillo, B. Palomba, Hybridization of Nafion membranes by the infusion of functionalized siloxane precursors, *J. Memb. Sci.* 294 (2007) 159–168. doi:10.1016/j.memsci.2007.02.032.
- [167] American Society for Testing and Materials, ASTM E96/E96M-10 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission, 2010. doi:10.1520/E0096\_E0096M-10.
- [168] J. Brus, Solid-state NMR study of phase separation and order of water molecules and silanol groups in polysiloxane networks, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 25 (2002) 17–28. doi:10.1023/A:1016032809131.
- [169] J. Méndez-Vivar, A. Mendoza-Bandala, Spectroscopic study on the early stages of the polymerization of hybrid TEOS–RSi (OR')<sub>3</sub> sols, *J. Non. Cryst. Solids*. 261 (2000) 127–136. doi:10.1016/S0022-3093(99)00605-5.
- [170] M. Castellano, a. Gandini, P. Fabbri, M.N. Belgacem, Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur?, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 505–511. doi:10.1016/j.jcis.2003.09.044.
- [171] M.H. Schneider, K.I. Brebner, Wood-polymer combinations : The chemical modification of wood by alkoxy silane coupling agents, *Wood Sci. Technol.* 19 (1985) 67–73. doi:10.1007/BF00354754.
- [172] M. Bucker, C. Jäger, D. Pfeifer, B. Unger, Evidence of Si–O–C bonds in cellulosic materials modified by sol–gel-derived silica, *Wood Sci. Technol.* 48 (2014) 1033–1047. doi:10.1007/s00226-014-0657-9.
- [173] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, a. P. Duarte, a. Ben Salah, a. Gandini, Modification of cellulosic fibres with functionalised silanes: Development of surface properties, *Int. J. Adhes. Adhes.* 24 (2004) 43–54. doi:10.1016/S0143-7496(03)00099-X.
- [174] B. Medronho, A. Romano, M.G. Miguel, L. Stigsson, B. Lindman, Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions, *Cellulose*. 19 (2012) 581–587. doi:10.1007/s10570-011-9644-6.
- [175] M. Rundlöf, M. Karlsson, L. Wågberg, E. Poptoshev, M. Rutland, P. Claesson, Application of the JKR Method to the Measurement of Adhesion to Langmuir-Blodgett Cellulose

- Surfaces., *J. Colloid Interface Sci.* 230 (2000) 441–447. doi:10.1006/jcis.2000.7108.
- [176] M. Eriksson, S.M. Notley, L. Wågberg, Cellulose thin films: Degree of cellulose ordering and its influence on adhesion, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 912–919. doi:10.1021/bm061164w.
- [177] M. Eita, H. Arwin, H. Granberg, L. Wågberg, Addition of silica nanoparticles to tailor the mechanical properties of nanofibrillated cellulose thin films., *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 566–72. doi:10.1016/j.jcis.2011.07.085.
- [178] C. Schütz, J. Sort, Z. Bacsik, V. Oliynyk, E. Pellicer, A. Fall, et al., Hard and transparent films formed by nanocellulose-TiO<sub>2</sub> nanoparticle hybrids., *PLoS One*. 7 (2012) e45828. doi:10.1371/journal.pone.0045828.
- [179] S. Boufi, H. Kaddami, A. Dufresne, Mechanical Performance and Transparency of Nanocellulose Reinforced Polymer Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 560–568. doi:10.1002/mame.201300232.
- [180] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, Functional inorganic nanofillers for transparent polymers, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1454. doi:10.1039/b608177k.
- [181] R. Kohler, R. Alex, R. Brielmann, B. Ausperger, A New Kinetic Model for Water Sorption Isotherms of Cellulosic Materials, *Macromol. Symp.* 244 (2006) 89–96. doi:10.1002/masy.200651208.
- [182] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method, *Cellulose*. 19 (2012) 91–102. doi:10.1007/s10570-011-9630-z.
- [183] G.N. Christensen, Sorption and swelling within wood cell walls, *Nature, Lond.* 213 (1967) 782–784.
- [184] S. Singha, T. Jana, Structure and Properties of Polybenzimidazole/Silica Nanocomposite Electrolyte Membrane: Influence of Organic/Inorganic Interface, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 21286–21296. doi:10.1021/am506260j.
- [185] Z. Zhang, P. Tingaut, D. Rentsch, T. Zimmermann, G. Sèbe, Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network, *ChemSusChem*. 8 (2015) 2681–2690. doi:10.1002/cssc.201500525.
- [186] Z. W. a, W. Zisman, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, *Contact Angle, Wettability, Adhes.* 43 (1964) 1–51. doi:doi:10.1021/ba-1964-0043.ch001\n10.1021/ba-1964-0043.ch001.
- [187] C. Yamane, T. Aoyagi, M. Ago, K. Sato, K. Okajima, T. Takahashi, Two Different Surface Properties of Regenerated Cellulose due to Structural Anisotropy, *Polym. J.* 38 (2006) 819–826. doi:10.1295/polymj.PJ2005187.
- [188] D.J. Gardner, G.S. Oporto, R. Mills, M.A.S.A. Samir, Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose, *J. Adhes. Sci. Technol.* 22 (2008) 545–567. doi:10.1163/156856108X295509.
- [189] M. Andresen, L.-S. Johansson, B.S. Tanem, P. Stenius, Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose, *Cellulose*. 13 (2006) 665–677. doi:10.1007/s10570-006-9072-1.
- [190] J. Song, O.J. Rojas, Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials : A Review, 28 (2013).
- [191] B. Ding, C. Li, Y. Hotta, J. Kim, O. Kuwaki, S. Shiratori, Conversion of an electrospun nanofibrous cellulose acetate mat from a super-hydrophilic to super-hydrophobic surface, *Nanotechnology*. 17 (2006) 4332–4339. doi:10.1088/0957-4484/17/17/009.

- [192] S.I. Huang, Y.J. Shen, H. Chen, Study on the hydrophobic surfaces prepared by two-step sol-gel process, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7040–7046. doi:10.1016/j.apsusc.2009.03.037.
- [193] G.Y. Bae, B.G. Min, Y.G. Jeong, S.C. Lee, J.H. Jang, G.H. Koo, Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 170–175. doi:10.1016/j.jcis.2009.04.066.
- [194] T.T.T. Ho, T. Zimmermann, W.R. Caseri, Composites of Cationic Nano fibrillated Cellulose and Layered Silicates : Water Vapor Barrier and Mechanical Properties, (2012).
- [195] S.S. Nair, J. Zhu, Y. Deng, A.J. Ragauskas, High performance green barriers based on nanocellulose, *Sustain. Chem. Process.* 2 (2014) 1–7. doi:10.1186/s40508-014-0023-0.
- [196] B. Hägg, L. Deng, Membranes in Gas Separation, in: *Handb. Membr. Sep. Chem. Pharm. Food, Biotechnol. Appl.*, 1st ed., CRC Press, Boca Raton, 2008: pp. 146 – 150.
- [197] Y. Hu, V. Topolkaev, a. Hiltner, E. Baer, Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1624–1633. doi:10.1002/app.1593.
- [198] Z. Luz, S. Meiboom, The Activation Energies of Proton Transfer Reactions in Water, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 4768–4769. doi:10.1021/ja01076a008.
- [199] J.S. Wainright, Acid-Doped Polybenzimidazoles: A New Polymer Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L121. doi:10.1149/1.2044337.
- [200] L. Qingfeng, H. a. Hjuler, N.J. Bjerrum, Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: Physicochemical characterization and fuel cell applications, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 773–779. doi:10.1023/A:1017558523354.
- [201] J.P. Devlin, M. Fárník, M. a. Suhm, V. Buch, Comparative FTIR spectroscopy of HX adsorbed on solid water: Ragout-jet water clusters vs ice nanocrystal arrays, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 955–958. doi:10.1021/jp044212k.
- [202] J.P. Devlin, V. Buch \*, Ice Nanoparticles and Ice Adsorbate Interactions: FTIR Spectroscopy and Computer Simulations, in: *Water Confin. Geom.*, 2010: p. 425. doi:10.1007/978-3-662-05231-0\_18.
- [203] B. Lindman, G. Karlström, Nonionic polymers and surfactants: Temperature anomalies revisited, *Comptes Rendus Chim.* 12 (2009) 121–128. doi:10.1016/j.crci.2008.06.017.
- [204] P.J. Weimer, J.M. Hackney, a. D. French, Effects of chemical treatments and heating on the crystallinity of celluloses and their implications for evaluating the effect of crystallinity on cellulose biodegradation, *Biotechnol. Bioeng.* 48 (1995) 169–178. doi:10.1002/bit.260480211.
- [205] A. Isogai, Y. Akishima, F. Onabe, M. Usuda, Structural changes of amorphous cellulose by thermal and hydrothermal treatments, *Sen-I Gakkaishi.* 47 (1991) 573–579. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0026014019&partnerID=tZOtx3y1>.
- [206] M. Tanahashi, K. Tamabuchi, T. Goto, T. Aoki, M. Karina, T. Higuchi, Characterization of steam-exploded wood. II. Chemical changes of wood components by steam explosion., *Wood Res.* 75 (1988) 1–12.
- [207] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1463–1502. doi:10.1016/S0079-6700(00)00032-0.
- [208] M. Schuster, T. Rager, a. Noda, K.D. Kreuer, J. Maier, About the choice of the protogenic group in PEM separator materials for intermediate temperature, low humidity operation: A critical comparison of sulfonic acid, phosphonic acid and imidazole functionalized model

- compounds, *Fuel Cells*. 5 (2005) 355–365. doi:10.1002/fuce.200400059.
- [209] A.K. Mishra, S. Bose, T. Kuila, N.H. Kim, J.H. Lee, Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 842–869. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.11.002.
- [210] J. Chen, M. Asano, Y. Maekawa, M. Yoshida, Polymer electrolyte hybrid membranes prepared by radiation grafting of p-styryltrimethoxysilane into poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) films, *J. Memb. Sci.* 296 (2007) 77–82. doi:10.1016/j.memsci.2007.03.017.
- [211] M. Sardela, *Practical Materials Characterization*, Springer Science, New York, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-9281-8.
- [212] J.C.C. Chan, *Solid State NMR*, Springer, New York, 2012. doi:10.1007/978-3-642-24803-0.
- [213] B. Wunderlich, *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer Science, 2005. doi:10.1007/b137476.
- [214] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, in: A. Lasia (Ed.), *Mod. Asp. Electrochem.*, Springer Science, New York, 2002: pp. 143–248. doi:10.1007/0-306-46916-2\_2.
- [215] S. Amemiya, A.J. Bard, F.-R.F. Fan, M. V Mirkin, P.R. Unwin, Scanning electrochemical microscopy., *Annu. Rev. Anal. Chem. (Palo Alto. Calif)*. 1 (2008) 95–131. doi:10.1146/annurev.anchem.1.031207.112938.
- [216] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2da ed, Springer-Verlag, Heidelberg, Alemania, 1998. doi:10.2307/1218609.