



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

Desarrollo y caracterización de nuevas membranas híbridas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible.

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

PRESENTA

M en C. MINERVA MONROY BARRETO



TUTOR: Dra Josefina de Gyves Marciniak

AÑO: 2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

## **JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dra. Luz Elena Vera Ávila</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</b>
<b>VOCAL</b>	<b>Dr. Ulises Cano Castillo</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe</b>

### **LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO**

**Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.**

**Grupo de Materiales Compuestos y Electroactivos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. CSIC. Madrid, España.**

### **ASESOR**

**Dra. Josefina de Gyves Marciniak**

### **SUSTENTANTE**

**M. en C. Minerva Monroy Barreto**

---

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC. Madrid, España.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para estudios de doctorado durante el periodo de (2006 – 2010) y la beca mixta para estancia en el extranjero (Enero 2008 – Junio 2008).

Asimismo, se agradece el apoyo económico de los siguientes proyectos: DGAPA-UNAM (proyectos PAPIIT IN102508, IN211405), CONACYT (proyectos 47417 y 81313) y MEC ENE2007-62791/ALT.

A la Dra. Josefina de Gyves, directora del proyecto de tesis.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por las aportaciones realizadas a este trabajo.

A la Dra. Carmen del Río, quien dirigió el trabajo durante la estancia de investigación realizada en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Al Dr. José M. Saniger Blesa y al Dr. Luis Felipe del Castillo quienes formaron parte del comité tutorial y fueron guía de este proyecto.

A la M. en C. Nuria Esturau Escofet de la USAI-FQ-UNAM por los análisis de RMN.

---

A la Q. Margarita Portilla Bauza y Q. Elvia Reynoso Herrera de la USAI-FQ-UNAM por la realización de algunos análisis térmicos.

Al M en C. José G. Bañuelos Muñetón del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (UNAM) por los análisis de microscopía de fuerza atómica realizados.

A los M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo y M. Antonio Vera Ramírez de la UAM-Iztapalapa por los análisis de RMN.

A Dios, Principio y Fin, Autor de todo bien, mi gratitud.

A mi madre Hilda, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante, pero más que nada, por su amor.

A mi padre, Leopoldo, por todo su amor y apoyo a lo largo de mi preparación académica.

A mis hermanos por su apoyo incondicional, y por la confianza que siempre nos hemos tenido; ¡Gracias!

A todos mis amigos con quienes continúo descubriendo que la amistad es algo más que apoyo, cariño y respeto. Gracias por acompañarme en este logro y ayudarme siempre a ser una mejor persona.

A J. Recillas por su constante apoyo.

A los miembros del jurado quienes a través de la revisión de la presente tesis realizaron grandes observaciones y aportaciones.

---

---

---

## **PRESENTACIÓN EN CONGRESOS**

Parte de los resultados producto del desarrollo de este proyecto, se han presentado en los siguientes eventos:

- Síntesis y caracterización de membranas híbridas conductoras de protones para su aplicación en celdas de combustible. M. Monroy-Barreto, J. de Gyves, QuimiUNAM, México, D.F. Noviembre 18-20, 2009.
- Preparation and characterization of proton conducting membranes for fuel cell applications. M. Monroy-Barreto, J.L. Acosta, C. Del Río, M. C. Ojeda, M. Muñoz, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries, Vila Real, Portugal. Septiembre 13 -17, 2009.
- Membranas híbridas para conducción protónica, M. Monroy, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A. L. Ocampo, M. Muñoz and J. de Gyves, Primer Congreso Nacional de Membranas: Ciencia, Tecnología y Aplicaciones, México, D.F., Abril 23 - 24, 2009

## **ARTÍCULOS**

Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid membranes for proton conduction, M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A. L. Ocampo, M. Muñoz and J. de Gyves, *Journal of Membrane Science*, 344 (2009) 92–100.

Novel proton-conducting polymer inclusion membranes, A. L. Ocampo, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, M. Monroy, P. Roquero and J. de Gyves, *Journal of Membrane Science*, 326 (2009) 382-387.

## CONTENIDO

I. Resumen	1
II. Introducción	5
III. Objetivos	8
1. Objetivo General	8
2. Objetivos Específicos	8
IV. Hipótesis	9
V. Fundamentos teóricos	10
1. Membranas para celdas de combustible	10
1.1 Celdas de combustible (FC) de membranas de intercambio protónico (PEM)	10
1.2 Membranas	12
2. Materiales Híbridos	18
3. Estrategias para el desarrollo de membranas híbridas	21
3.1 Método de bloque de construcción	21
3.2 Formación <i>in situ</i> de los componentes	22
3.2.1 Formación <i>in situ</i> de los materiales inorgánicos	23
3.2.1.1 Proceso sol – gel	24
4. Evaluación del desempeño de una membrana conductora de protones	26
4.1 Conductividad protónica	26
4.1.1 Influencia de la estructura química sobre las propiedades del transporte	27
4.1.2 Medición de la conductividad mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	29
4.1.2.1 Circuitos equivalentes	31
4.2 Contenido de agua	37
4.3 Estabilidad térmica y mecánica	39
4.3.1 Análisis térmico térmico diferencial (DTA)/ calorimetría diferencial de barrido (DSC).	39
4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	40

---



4.3.3	Análisis mecánico dinámico (DMA)	41
5.	Operación d una celda de combustible	43
5.1	Desempeño de una celda de combustible	45
VI.	Parte experimental	48
1.	Reactivos	48
2.	Procedimientos	48
2.1	Síntesis de la fase de silanos	48
2.2	Preparación de las membranas híbridas a base de triacetato de celulosa (TAC).	51
2.3	Sulfonación del copolímero HSBS.	52
2.4	Preparación de membranas a base de HSBSs	53
2.4.1	Preparación de membranas de HSBSs	53
2.4.2	Preparación de membranas híbridas	53
2.5	Estudios de caracterización	54
VII.	Resultados y discusión	59
1.	Caracterización de las redes a base de silicios (fase de silanos).	59
1.1	FTIR	59
1.2	RMN de líquidos	62
1.3	RMN de sólidos	68
2.	Caracterización de membranas híbridas conteniendo: triacetato de celulosa (TAC) como matriz polimérica orgánica, fase de silanos como matriz polimérica inorgánica y ADNS como acarreador de protones.	73
2.1	Determinación de la conductividad de las membranas	74
2.1.1	Influencia de la composición de la membrana sobre la conductividad	75
2.2	Resonancia Magnética Nuclear de sólidos	81
2.3	Capacidad de intercambio iónico	87
2.4	Capacidad de hidratación	88
2.5	Análisis térmico	92
2.5.1	Termogravimetría	92

---

2.5.2	TGA-Masas	93
2.6	Estabilidad	96
2.7	Microscopio de Fuerza Atómica	97
2.7.1	Asimetría de la membrana	98
2.8	Requerimientos de una membrana para su aplicación en una celda de combustible	99
3.	Estudio de la sulfonación del copolímero comercial a base de estireno – butadieno hidrogenado – estireno (HSBS) y la caracterización de los productos obtenidos (HSBSs).	101
3.1	Caracterización del copolímero sulfonado	101
3.1.1	Resultados de las valoraciones ácido-base	102
3.1.2	FTIR-ATR	102
3.1.3	Calorimetría diferencial de barrido	103
3.1.4	TGA-Espectrometría de masas	105
4.	Caracterización de membranas híbridas usando el HSBSs y la fase de silanos previamente sintetizada.	109
4.1	Caracterización estructural de las membranas híbridas	109
4.1.1	FTIR-ATR	109
4.1.2	Caracterización por DSC	110
4.1.3	Determinación del contenido de agua	111
4.1.4	Análisis mecánico dinámico	114
4.1.5	TGA-Masas	118
4.1.6	Microscopía	119
4.2	Evaluación de las membranas en una celda de combustible	121
4.2.1	Curvas de polarización	121
4.2.2	Cronoamperometría	127
VIII.	Conclusiones y perspectivas	131
1.	Conclusiones	131
2.	Perspectivas	133
IX.	Referencias	134

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura V- 1. Esquema de la operación de una celda de combustible tipo PEM. ....	10
Figura V- 2. Esquema de una monocelda para una celda de combustible. ....	12
Figura V- 3. Estructura química del Nafion, x, y y z representan composiciones molares. ....	13
Figura V- 4. Interacciones típicas en materiales híbridos y su fuerza relativa. ....	19
Figura V- 5. Diferentes tipos de materiales híbridos. ....	20
Figura V- 6. Efecto de las condiciones de catálisis ácida y básica sobre los productos obtenidos por el proceso sol – gel. ....	23
Figura V- 7. Proceso sol – gel. ....	25
Figura V- 8. Mecanismos de reacción propuestos para catálisis ácida y básica. ....	26
Figura V- 9. Representación del mecanismo de vehículo y de Grotthus. ....	27
Figura V- 10. Representación esquemática de la microestructura del Nafion y de la Polieterecetona sulfonada (SPEEK). Se ilustra la separación hidrofóbica/hidrofílica menos pronunciada en el SPEEK con respecto al Nafion. ....	28
Figura V- 11. Ejemplo de circuito eléctrico equivalente de Randles y Ershler. ....	29
Figura V- 12. Espectro de impedancia faradaica presentado en la forma de Grafico de Nyquist. <sup>66</sup> .....	31
Figura V- 13. Elementos pasivos que funcionan como componentes de un circuito eléctrico.....	31
Figura V- 14. Combinación de elementos en serie (a) y en paralelo (b). ....	34
Figura V- 15. Diagrama del fasor mostrando las relaciones entre impedancia compleja, magnitud y ángulo de fase.....	35
Figura V- 16. Mecanismos de transporte de agua dentro de una membrana en una celda de combustible. ....	38
Figura V- 17. Termograma de DSC típico de un polímero.....	40
Figura V- 18. Termograma de un compuesto elastomérico.....	41
Figura V- 19. Principio básico de la operación de un DMA, una tensión es aplicada a la muestra y la deformación sinusoidal resultante es medida. La tensión y la deformación están fuera de fase.....	42
Figura V- 20. Pasos principales en la generación electroquímica de electricidad en una celda de combustible: (1) transporte de los reactantes; (2) reacción electroquímica; (3) conducción electrónica y iónica; (4) remoción del producto. ....	44
Figura V- 21. Curva de polarización. ....	46

Figura VII- 1. Esquema de la formación de (a) cadenas y (b) anillos por monómeros bifuncionales.....	60
Figura VII- 2. Espectros de FTIR de: (1) FS(TEOS) y (2) FS(FTMeOSi) preparando las fases de silanos a (A) temperatura ambiente y (B), (C), (D), (E) a 50 °C con diferentes tiempos de reacción.....	61
Figura VII- 3. Seguimiento de la evolución de las fases de silanos a 50°C, $A_{1013}/A_{1056}$ .....	62
Figura VII- 4. Espectros de $^1\text{H}$ a)TEOS y b)FTMeOSi.....	63
Figura VII- 5. Espectros de $^{29}\text{Si}$ : a)TEOS b)FTMeOSi.....	64
Figura VII- 6. Espectros de resonancia de la mezcla en estado líquido de silanos usando TEOS como agente entrecruzante: a) $^1\text{H}$ y b) $^{29}\text{Si}$ .....	66
Figura VII- 7. Espectro de resonancia de a) $^1\text{H}$ , b) $^{29}\text{Si}$ de la mezcla de silanos en disolución usando FTMeOSi como agente entrecruzante.....	68
Figura VII- 8. Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ de sólidos de fases de silanos preparadas con los agentes entrecruzantes a) TEOS y b) FTMeOSi. *:bandas laterales de rotación.....	70
Figura VII- 9. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ de las especies de TEOS en una mezcla de reacción entre el TEOS y un dimetilsiloxano.....	71
Figura VII- 10. Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ de sólidos de fases de silanos preparadas con los agentes entrecruzantes a) TEOS y b) FTMeOSi.....	72
Figura VII- 11 Estructura química del ácido dinonil naftalen sulfónico.....	74
Figura VII- 12. Gráficos de Nyquist para membranas hidratadas durante 16 días usando TAC, ADNS y FS(TEOS) preparadas a temperatura ambiente (•) y a 50 °C durante 15 minutos (▲), y 60 minutos (▼).....	75
Figura VII- 13. Composición de las membranas híbridas preparadas en este trabajo con (A) FS(TEOS) y con (B) FS(FTMeOSi).....	76
Figura VII- 14. Gráficos de Nyquist y circuito equivalente usado en este trabajo para simular el comportamiento de impedancia electroquímica de las membranas blanco preparadas con FS(TEOS) (T-f, tabla VII-1) ▪ y FS(FTMeOSi) (P-b, tabla VII-2) •. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los ajustes usando el circuito equivalente mostrado en la figura.....	78
Figura VII- 15. Gráfico de Nyquist y circuito equivalente usado para ajustar y simular el comportamiento electroquímico de las membranas hidratadas que contienen FS(TEOS) y cantidades variables de ADNS (T-a ▪ y T-l ◻) y FS(FTMeOSi) y cantidades variables de ADNS (P-a • P-h ◻). La respuesta de impedancia de la membrana de Nafion 115, ▲, se muestra con fines comparativos.....	79
Figura VII- 16. Valores de los circuitos equivalentes en función del % de ADNS en las membranas preparadas con FS(TEOS).....	80

---

Figura VII- 17. Valores de los circuitos equivalentes en función del % de ADNS en las membranas preparadas con FS(FTMeOSi). .....	81
Figura VII- 18. Espectros de RMN <sup>29</sup> Si de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(TEOS) y b)membrana "a" + ADNS.....	82
Figura VII- 19. Espectros de RMN <sup>29</sup> Si de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(FTMeOSi) b)membrana "a" + ADNS. ....	84
Figura VII- 20. Espectros de RMN <sup>13</sup> C de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(TEOS) b)membrana "a" + ADNS.....	85
Figura VII- 21. Espectros de RMN <sup>13</sup> C de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(FTMeOSi) b)membrana "a" + ADNS. ....	87
Figura VII- 22. Curva de DSC obtenida para la membrana híbrida (composición, T-g) en función del contenido de agua. ....	89
Figura VII- 23. Curva de DSC obtenida para la membrana híbrida a base de FS(FTMeOSi) (composición, P-e). ....	90
Figura VII- 24. Capacidad de hidratación (símbolos llenos) y valores de resistencia (símbolos vacíos) como una función del tiempo de dos membranas híbridas, T-g (cuadrados) y P-e (círculos), de acuerdo a la composición dada en figura VII-13.....	92
Figura VII- 25. Curvas termogravimétricas de (A) TAC + FS(TEOS) y (B) TAC + FS(TEOS) + ADNS.....	93
Figura VII- 26. Curvas termogravimétricas de (A) TAC + FS(TEOS) + ADNS y (B) TAC + FS(FTMeOSi) + ADNS con sus respectivas derivadas (a) y (b).....	94
Figura VII- 27. Mecanismo de formación del ácido acético.....	94
Figura VII- 28. Productos de descomposición obtenidos de las membranas híbridas.....	96
Figura VII- 29. Estabilidad de las membranas mediante la determinación de conductividad de las membranas en función del tiempo.....	96
Figura VII- 30. Micrografía de membranas preparadas con ambas fases de silanos, vista en 3 dimensiones.....	98
Figura VII- 31. Comparación de los espectros de Infrarrojo obtenidos para las películas de copolímero HSBS antes y después de la sulfonación. ....	103
Figura VII- 32. Curvas DSC para el copolímero sin (HSBS) y sulfonado (HSBSs). 1er barrido de calentamiento. ....	104
Figura VII- 33. Curvas DSC para el copolímero sin (HSBS) y sulfonado (HSBSs). Segundo barrido de calentamiento.....	105
Figura VII- 34. TGA-Masas, para el HSBS. En el gráfico se muestran las pérdidas de peso y los fragmentos (m/z) mas significativos en función de la temperatura. ....	106

---

---

Figura VII- 35. TGA-Masas, para el HSBSs. En el gráfico se muestran las pérdidas de peso y los fragmentos (m/z) mas significativos en función de la temperatura. ....	107
Figura VII- 36. Espectros FTIR obtenidos de la membrana de HSBSs y de las membranas híbridas preparadas con fase de silanos usando TEOS y FTMeOSi. ....	110
Figura VII- 37. Comparación de las curvas DSC obtenidas para el copolímero sulfonado (HSBSs) y las membranas híbridas preparadas con las fase de silanos usando (a) TEOS y (b) FTMeOSi como agentes entrecruzantes.....	111
Figura VII- 38. Curva de DSC obtenida para la membrana de HSBSs. ....	112
Figura VII- 39. Tan $\delta$ en función de la temperatura para las membranas preparadas con FS(TEOS).....	115
Figura VII- 40. Tan $\delta$ en función de la temperatura para las membranas preparadas con FS(FTMeOSi).....	115
Figura VII- 41. Modulo de almacenamiento para las membranas (a) HFST y (b) HFSF.....	117
Figura VII- 42. Principales productos de degradación de las membranas híbridas preparadas con ambas fases de silanos, en función de la temperatura. ....	119
Figura VII- 43. Micrografía de la superficie y de la sección transversal de una membrana preparada con FS(TEOS). ....	119
Figura VII- 44. Micrografía de la superficie y de la sección transversal de una membrana preparada con FS(FTMeOSi).....	120
Figura VII- 45. Análisis químico EDAX, de la superficie y de un corte transversal de las membranas híbridas a base del copolímero HSBS. ....	120
Figura VII- 46. Curvas de polarización de la membrana de Nafion. ....	122
Figura VII- 47. Curva de polarización de la membrana de HSBSs. ....	123
Figura VII- 48. Curvas de polarización de las membranas preparadas con un 10 % FS(TEOS). ....	124
Figura VII- 49. Curvas de polarización de las membranas preparadas con un 10 % FS(FTMeOSi). ....	125
Figura VII- 50. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para membranas híbridas preparadas con FS(TEOS) a 2 diferentes temperaturas. ....	128
Figura VII- 51. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para membranas híbridas preparadas con FS(FTMeOSi) a 3 diferentes temperaturas. ....	129
Figura VII- 52. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para la membrana HSBSs y las membranas híbridas preparadas con ambas FSs a 70 °C.....	130

---

---

**LISTA DE TABLAS**

Tabla V- 1. Impedancia de los elementos pasivos.....	33
Tabla VII- 1 Valores de conductividad para las membranas preparadas con FS(TEOS). ....	76
Tabla VII- 2 Valores de conductividad para las membranas preparadas con FS(FTMeOSi). ....	77
Tabla VII- 3. Capacidades de Intercambio iónico (IEC) teóricas y experimentales para las membranas híbridas usando FS(TEOS) o FS(FTMeOSi), CTA y ADNS como acarreador protónico. ....	88
Tabla VII- 4. Contenido de agua en las membranas híbridas.....	91
Tabla VII- 5. Parámetros de rugosidad de las membranas. ....	99
Tabla VII- 6. Propiedades de los copolímeros sulfonados.....	101
Tabla VII- 7. Diferentes tipos de agua en las membranas y su contenido. ....	112
Tabla VII- 8. Análisis de DMA para las membranas de HSBS. ....	116
Tabla VII- 9. Densidades máximas de potencia experimentales para las membranas preparadas. ....	125
Tabla VII- 10. Valores obtenidos de la cronoamperometría para membranas híbridas.....	128

## SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Amperio
ADNS	Ácido dinonilnaftalen sulfónico
AE	Análisis elemental
ATR	Reflectancia total atenuada
BUT	Polibutadieno
C	Capacitancia
C	Capacitor
CPE	Elemento de fase constante
DCDMSi	Diclorodimetilsilano
DMA	Análisis mecánico dinámico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
DVB	Divinilbenceno
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
EDAX	Espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
EST	Poliestireno
F	Faraday
FC(s)	Celda(s) de Combustible
FS(FTMeOSi)	Fase de silanos a base de FTMeOSi
FS(s)	Fase(s) de silanos
FS(TEOS)	Fase de silanos a base de TEOS
FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
FTMeOSi	Feniltrimetoxisilano
GDLs	Capas difusoras del gas
GS	Grado de sulfonación
H	Henry
HM(s)	Membrana(s) híbrida(s)

---



---

HOIM(s)	Membrana(s) híbrida(s) orgánica(s) – inorgánica(s)
HSBS	Copolímero comercial en bloque (estireno – butadieno hidrógenado)
HSBSs	HSBS sulfonado
i	Densidad de corriente
I	Corriente
IEC	Capacidad de intercambio iónico
IR	Espectroscopia infrarroja
MEA	Ensamble membrana electrodo
MFA	Microscopía de fuerza atómica
MPCI	Membranas poliméricas conductoras de iones
MPI(s)	Membrana(s) poliméricas de inclusión
NA	Número ácido total
ND	No determinado
PBI	Poli(benzimidazol)
PEEK	Poli(eteretercetona)
PEK	Poli(etercetona)
PEM	Membrana de intercambio protónico
PEMFC(s)	Celda(s) de Combustible de membrana de intercambio protónico
PTA	Ácido fosfotúngstico
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
q	Carga eléctrica
R	Resistencia
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TAC	Triacetato de celulosa
Tan $\delta$	Factor de pérdida
Tc	Temperatura de cristalización
TEOS	Tetraetoxisilano
Tg	Temperatura de transición vítrea
TG	Termogravimetría
TGA-MS	Análisis termogravimétrico acoplado a masas
Tm	Temperatura de fusión

---

V	Potencial
W	Impedancia de Warburg
Z	Impedancia
Z <sub>j</sub>	Impedancia imaginaria
Z <sub>re</sub>	Impedancia real
Ω	Ohm
ω	Frecuencia radial

## I. RESUMEN

En este estudio se describe la síntesis y caracterización de nuevas membranas híbridas orgánicas – inorgánicas (HOIMs, de sus siglas en inglés) para la conducción protónica. La estructura de estas membranas consiste de una red polimérica semi – interpenetrante, en la cual se tiene una matriz de un polímero orgánico unida por enlaces débiles no covalentes con una matriz polimérica inorgánica. La matriz inorgánica, denominada fase de silanos (FSs), se preparó por un método sol – gel y posteriormente se utilizó en la síntesis de membranas híbridas mediante 2 rutas. En una ruta se usó triacetato de celulosa (TAC) como matriz polimérica y el ácido dinonil naftalen sulfónico (ADNS) como acarreador de protones. En la otra, se utilizó un copolímero comercial en bloque (estireno – butadieno hidrógeno, HSBS) sulfonado como matriz polimérica y como el medio para el transporte protónico.

Para la preparación de la fase de silanos, se empleó el diclorodimetilsilano (DCDMSi) como precursor y como entrecruzante el tetraetoxisilano (TEOS) o el feniltrimetoxisilano (FTMeOSi). La espectroscopia infrarroja se usó para optimizar esta síntesis y la espectroscopia de RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  y de  $^{29}\text{Si}$  para caracterizar las fases de silanos.

En la primera ruta se estudió el efecto del contenido de la FS y del compuesto sulfonado con respecto al contenido de matriz polimérica orgánica a fin de optimizar la conductividad protónica de la membrana. Esta última propiedad y la estabilidad de la membrana se determinaron por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, de sus siglas en inglés). Las membranas preparadas con TAC, ADNS y FS(TEOS), sumergidas en agua durante 16 días, presentaron valores de conductividad de 0.08 – 4.14 mS/cm y las preparadas con FS(FTMeOSi) de 5.52 – 23.44 mS/cm. El análisis térmico llevado a cabo usando DSC y TGA permitió establecer que las membranas híbridas son estables hasta 175 °C. Las membranas preparadas también se caracterizaron mediante RMN de sólidos de  $^{29}\text{Si}$  y de  $^{13}\text{C}$ , determinación de la capacidad de intercambio iónico y de hidratación y microscopía de fuerza atómica.

---

Para la segunda ruta se llevó a cabo la sulfonación del copolímero en bloque estireno-butadieno hidrogenado-estireno (HSBS) usando sulfato de acetilo como reactivo sulfonante. Se obtuvieron productos con diferente grado de sulfonación, los cuales fueron caracterizados mediante análisis elemental (AE), titulación ácido-base y espectroscopía infrarroja (FTIR). El copolímero sulfonado (HSBSs) con las mejores propiedades en términos de conductividad protónica y facilidad de manejo se eligió para la preparación de membranas híbridas (HM, de sus siglas en inglés) por el proceso sol – gel. Este procedimiento permite mantener las dos fases homogéneamente distribuidas mientras se mantiene la conductividad protónica. Las HMs obtenidas mediante esta ruta se caracterizaron microestructuralmente (análisis mecánico dinámico (DMA, de sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, de sus siglas en inglés)), térmicamente mediante termogravimetría acoplada a masas (TGA-MS) y eléctricamente mediante EIS. Finalmente, las HMs se ensayaron en monoceldas H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> para obtener las curvas de polarización y de densidad de potencia a diferentes temperaturas de celda y presiones de gases. Los resultados indican que las HMs sintetizadas presentan un mejor funcionamiento en monocelda que la membrana basada en el copolímero sulfonado.

## ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of new hybrid organic-inorganic membranes for proton conduction is described. The structure of these membranes consists of a polymeric semi-interpenetrating network in which an organic polymeric matrix combines through weak non covalent bonds with an inorganic polymeric matrix. The inorganic matrix, referred as silane phase (SP) was prepared by a sol-gel method and used to synthesize the hybrid membranes using either one of the two paths herein described. In one path, cellulose triacetate (CTA) was used as the organic polymeric matrix and dinonylnaphthalene sulfonic acid as proton carrier. In the second path a commercial hydrogenated styrene – butadiene block copolymer, HSBS was sulfonated and used as the organic matrix and as the proton transport media.

For the preparation of the SPs dichlorodimethylsilane (DCDMSi) was used as precursor and crosslinked with tetraethoxysilane (TEOS) or phenyltrimethoxysilane (PTMS). FTIR spectroscopy was used to optimize this procedure and solution  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{29}\text{Si-NMR}$  were used to characterize the SPs.

In the first path, the effect of the amount of the SP and of the sulfonated compound with respect to the organic polymeric matrix content were studied in order to optimize the proton conductivity performance of the membrane. The latter property and membrane stability were determined by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Membranes prepared with CTA, DNSA and SP(TEOS), soaked in water for 16 days, showed conductivity values of 0.08 – 4.14 mS/cm and those prepared with SP(PTMS) of 5.52 – 23.44 mS/cm. Thermal analyses carried out using DSC and TGA techniques indicate that hybrid membranes are stable up to 175 °C. The prepared membranes were also characterized by solid  $^{29}\text{Si-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$ , ion exchange capacity and water uptake determinations and atomic force microscopy.

For the second path, the sulfonation of a commercial block copolymer HSBS using acetyl sulfate as sulfonating reagent was carried out. Products with different sulfonation levels were obtained and characterized by means of elemental analysis (EA), acid-base

---

titration and infrared spectroscopy (FTIR). The sulfonated copolymer (HSBSs) with the best properties in terms of proton conductivity and solubility for casting procedure was selected for hybrid membranes (HMs) preparation by sol-gel process. The procedure allowed to keep the two phases homogeneously distributed while maintaining high proton conductivity. HMs were characterized from microstructural (DMA, DSC), thermal stability (TGA-MS) and electrical point of view (EIS). Finally, HMs were tested in hydrogen single cells to obtain the polarization and power curves at different cell temperatures and gas pressures. Results indicate that HMs show a considerable better performance as regards to the HSBSs membrane.

## II. INTRODUCCIÓN

Debido a su amplio intervalo de características estructurales y propiedades físicas, los materiales híbridos han atraído mucho la atención desde el punto de vista de investigación y aplicaciones industriales. Un material híbrido es aquél que consiste de dos materiales genéricamente diferentes, por ejemplo un orgánico y un inorgánico, interactuando a nivel molecular. El método más popular para la preparación de híbridos orgánicos/inorgánicos es la reacción sol-gel. El proceso sol-gel es el único de transformación en condiciones suaves para preparar composiciones bien controladas.<sup>1</sup>

Por otro lado, hoy en día, también es de gran interés la síntesis de membranas conductoras de iones. Estas membranas tradicionalmente se han usado en procesos de separación y purificación de iones. Sin embargo, más recientemente también se emplean en dispositivos de conversión de energía, baterías y sensores.<sup>2</sup> Las membranas conductoras de iones que permiten el transporte protónico se emplean en baterías de litio, celdas de combustible, electrodiálisis y celdas de cloro – alcali.<sup>3, 4, 5</sup> Las membranas selectivas de cationes con grupos fijos cargados negativamente como  $R-SO_3^-$ ,  $R-COO^-$ ,  $R-PO_3H^-$ , etc., pueden proporcionar un transporte selectivo de cationes mientras se mantiene, generalmente, un reducido transporte de aniones. El fenómeno de conducción protónica se puede explicar para los polímeros sulfonados (por ejemplo Nafion) por el hecho de que los protones se pueden transferir entre grupos cargados, a lo largo de la cadena polimérica principal, debido a la presencia de agua incluida en los canales formados por dominios hidrofílicos interconectados.<sup>6, 7</sup> Sin embargo, este proceso de transporte no ha sido explicado del todo.

En este trabajo se estudió la formación de una red a base de silicio, denominada, fase de silanos (FS), para su posterior incorporación en la preparación de una membrana híbrida orgánica/inorgánica, en la cual las dos fases se encuentran distribuidas homogéneamente. La simbiosis de los componentes orgánicos e inorgánicos puede dar lugar a materiales cuyas propiedades difieren de los componentes individuales.<sup>8</sup>

---

En una primera etapa, la preparación de la fase de silanos se realizó a través de hidrólisis y condensación del diclorodimetilsilano (DCDMSi) y su posterior reacción con un agente entrecruzante, tetraetoxisilano (TEOS) o feniltrimetoxisilano (FTMeOSi). La espectroscopía infrarroja se usó para optimizar el proceso sol – gel. En estas membranas el FTMeOSi promueve la hidrólisis y condensación a través de grupos metoxi mientras el TEOS con sus 4 grupos etoxi provee una estructura con un mayor entrecruzamiento. Se observó que ambos compuestos permiten incrementar la estabilidad térmica y química.

En una segunda etapa, se prepararon membranas híbridas incorporando la fase de silanos en una matriz polimérica, triacetato de celulosa (TAC), a la cual se adicionó un compuesto acarreador de protones, ácido dinonil naftalen sulfónico (ADNS), el cual se encuentra disperso en la matriz polimérica y no químicamente unido a la red. Posteriormente, se caracterizaron las membranas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) para evaluar la conductividad y estabilidad química, análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) para determinar la estabilidad térmica y finalmente mediante microscopía de fuerza atómica se analizó su topografía.

En la tercera etapa se procedió a incorporar la fase de silanos a un polímero con el grupo sulfónico unido través de un enlace covalente con el objeto de tener alta conductividad protónica inherente al copolímero. Por esta razón, se realizó el proceso de sulfonación del copolímero de estireno – butadieno hidrogenado – estireno (HSBS) usando sulfato de acetilo como reactivo sulfonante. Los productos obtenidos con diferentes tiempos de reacción fueron caracterizados mediante la determinación de grupos ácidos, a través de análisis elemental y valoraciones ácido-base. Se seleccionó el HSBS sulfonado (HSBSs) con las mejores propiedades para la preparación de membranas híbridas. Se confirmó el grado de sulfonación mediante espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) y calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés); la estabilidad térmica respecto al HSBS se evaluó mediante TGA-Masas.



Las propiedades de las membranas híbridas obtenidas con el HSBSs fueron estudiadas en una celda de combustible observándose una mejora considerable con respecto a la membrana preparada sólo con HSBSs. Se determinó el contenido de agua absorbida por las membranas híbridas (water uptake o grado de hidratación) pudiéndose asimismo determinar mediante DSC los diferentes tipos de agua retenida en la membrana (agua libre o ligada a los grupos iónicos). Los resultados se compararon con la membrana ionomérica pura de HSBSs. Las membranas obtenidas también fueron caracterizadas por análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés) y análisis de dispersión de rayos "X" (EDX).

### **III. OBJETIVOS**

#### **1. Objetivo general**

Desarrollar membranas de intercambio de protones caracterizadas por una alta conductividad además de estabilidad térmica y química, para su operación en celdas de combustible.

#### **2. Objetivos Específicos**

- Sintetizar membranas poliméricas híbridas (orgánicas/inorgánicas) a base de TAC, usando un compuesto comercial con un grupo sulfónico para el intercambio protónico
- Sintetizar membranas poliméricas híbridas (orgánicas/inorgánicas) usando como matriz un polímero con el grupo sulfónico químicamente unido para el intercambio de protones.
- Caracterizar estructuralmente las membranas obtenidas empleando diversas técnicas analíticas como Microscopía, Resonancia Magnética Nuclear, Infrarrojo.
- Evaluar algunos parámetros de eficiencia tales como conductividad protónica, estabilidad mecánica y estabilidad térmica, mediante espectroscopía de impedancia, medición de fuerza tensil y análisis térmicos, respectivamente.
- Preparar ensambles membrana-electrodos y probarlos en celdas de combustible

#### **IV. HIPÓTESIS**

La obtención y caracterización de nuevas membranas híbridas (orgánicas/inorgánicas) de intercambio protónico permitirá contribuir en el avance del conocimiento estructural-eficiencia para el diseño de materiales de buen desempeño en celdas de combustible, principalmente en la PEMFC (celda de combustible de intercambio protónico).

## V. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1. Membranas para celdas de combustible.

#### 1.1 Celdas de Combustible (FC) de membrana de intercambio protónico (PEM).

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía liberada en una reacción química en electricidad.<sup>9, 10, 11, 12</sup> Las unidades de construcción básicas de una celda de combustible son un electrolito conductor iónico que separa dos electrodos, un ánodo y un cátodo donde ocurren las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Normalmente son clasificadas de acuerdo al tipo de electrolito empleado en la celda el cual a su vez determina la temperatura de operación, pudiéndose diferenciar celdas de combustible de baja y de alta temperatura; dentro de las de baja temperatura están clasificadas las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), que operan entre 85 – 105 °C. Una representación esquemática de una PEMFC se muestra en la figura V-1.

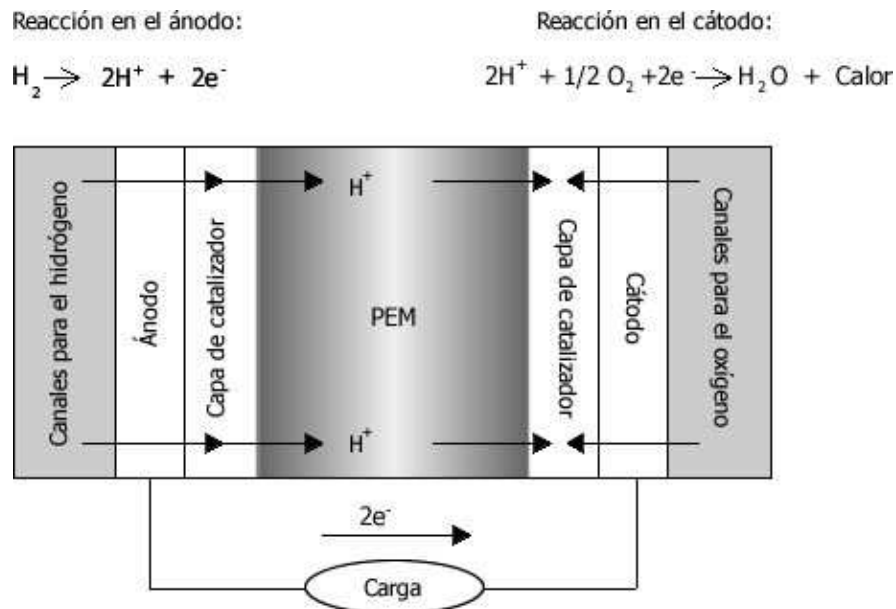


Figura V- 1. Esquema de la operación de una celda de combustible tipo PEM.

---

El hidrógeno (combustible) es alimentado continuamente en el ánodo y el oxidante u oxígeno del aire se alimenta en el cátodo. Cuando el hidrógeno ingresa al sistema, debido a las propiedades catalíticas del electrodo, se liberan electrones y protones de las moléculas de hidrógeno en el ánodo. Debido a que la membrana es permeable a los protones, éstos la atraviesan y forman agua al reaccionar con el oxígeno del aire en el cátodo; los electrones, que no pueden atravesar la membrana, circulan por un elemento conductor externo, dando lugar a una corriente eléctrica continua, "DC". Este proceso, además de producir corriente eléctrica genera agua caliente y calor.<sup>13</sup>

Un componente clave en las PEMFC es el ensamble membrana electrodo (MEA, de sus siglas en inglés) compuesto de la membrana de intercambio catiónico (la cual usualmente esta hidratada para promover el transporte protónico) con electrodos de un metal precioso prensados directamente sobre las superficies opuestas de la membrana. Inmediatamente, adyacentes a los electrodos, se coloca papel o tela de carbón como capas difusoras del gas (GDLs, de sus siglas en inglés), las cuales colaboran en la distribución del gas para el catalizador y la eliminación de los productos procedentes de los electrodos (por ejemplo, agua del cátodo). El MEA se coloca entre dos placas de metal o grafito para crear una monocelda. Las placas contienen ranuras (canales de flujo) para suministrar el combustible y el aire a los electrodos, y remover el agua del cátodo. Las mismas placas conducen los electrones fuera del ensamble (figura V-2). El potencial termodinámico para cada celda  $H_2$  – aire (MEA) es 1.23 V, aunque voltajes más bajos se obtienen cuando fluye la corriente. Con el fin de generar un voltaje global más alto e incrementar la potencia de salida, un número de monoceldas se combinan en serie para formar una pila de combustible.

Las celdas de combustible de intercambio protónico se han desarrollado para 3 aplicaciones principalmente: automotrices, estacionarias y portátiles. Cada una de éstas tiene sus condiciones únicas de operación y requerimientos materiales,<sup>14</sup> su operación requiere temperaturas relativamente bajas, lo que les permite iniciar rápidamente de frío obteniendo altas densidad de potencia y, a su vez, son relativamente compactas. Además, las PEMFC son de alta eficiencia, produciendo alrededor del 40 – 50 % del máximo voltaje teórico y su salida puede variar rápidamente para satisfacer los cambios

---

en la demanda de energía. Entre el 50 – 60 % de la energía disponible del combustible se pierde como calor, una PEMFC puede requerir enfriamiento para una apropiada operación. El manejo del agua (remoción del agua producida en el cátodo, humidificación del hidrógeno en la alimentación del ánodo y contenido adecuado de agua en la membrana de intercambio protónico) es crítico para el adecuado funcionamiento de una PEMFC.

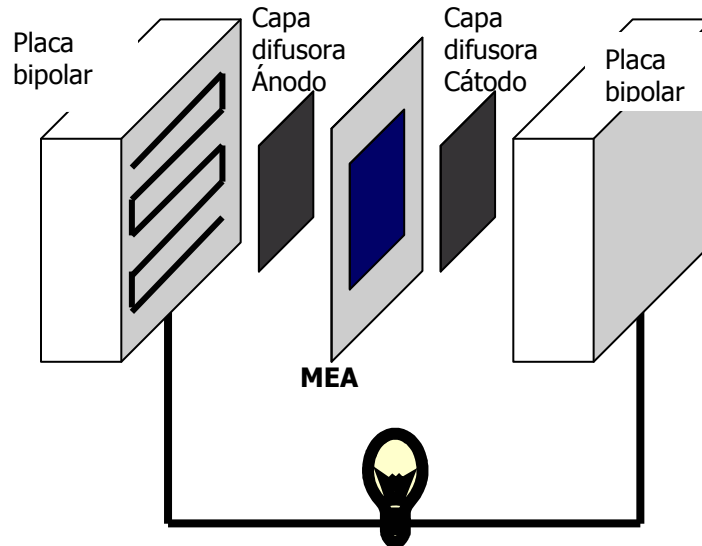


Figura V- 2. Esquema de una monocelda para una celda de combustible.

### 1.2 Membranas.

El corazón del MEA es la membrana,<sup>15, 16</sup> la cual actúa como separador y electrolito en la celda de combustible.<sup>17</sup> Estas membranas deben tener una alta conductividad iónica, nula conductividad electrónica, baja permeabilidad al gas, alto número de transporte de cationes, buenas propiedades mecánicas en estado seco e hidratado, estabilidad mecánica y química a la temperatura de operación, características de transporte de agua aceptables e idealmente deben ser de fácil producción y bajo costo.<sup>18</sup>

Las condiciones de operación propuestas para el futuro son un desafío para las membranas de intercambio de protones en las celdas de combustible PEM desarrolladas al día de hoy.<sup>19</sup> Condiciones de alta temperatura y baja humedad relativa tienen efectos perjudiciales sobre el desempeño y durabilidad de las membranas actuales. Para evitar

estos efectos se deben desarrollar nuevos materiales para alcanzar la comercialización extensiva de las celdas de combustible. Un refuerzo mecánico puede ser útil para mantener la integridad de la membrana sometida a fuerzas mecánicas durante la operación de las celdas de combustible. También es necesario entender los fenómenos de transporte iónico para determinar la influencia de las propiedades del material sobre su desempeño y durabilidad. Experimentar con nuevos materiales de membranas resulta valioso para el desarrollo posterior de celdas de combustible, pues de esta manera es posible mejorar el desempeño de los sistemas en su conjunto.

Las membranas de polímero perfluorosulfónico tales como el Nafion (figura V-3) son los electrolitos más estudiados y empleados para celdas de combustible PEM por su excelente estabilidad química, mecánica y térmica además de su alta conductividad de protones. Las membranas basadas en el ácido perfluorosulfónico están compuestas de un esqueleto de poli(tetrafluoroetileno) con cadenas laterales de éter de perfluoroalquilo conteniendo un grupo sulfónico terminal. El esqueleto molecular tipo Teflón da a estos materiales excelente estabilidad en ambientes oxidantes y reductores. Se ha alcanzado un tiempo de vida de más de 60000 horas en condiciones de operación de una celda de combustible con membranas de Nafion.<sup>20</sup>

El Nafion es un polímero que contiene ácidos sulfónicos unidos a cadenas de poliéter perfluorado

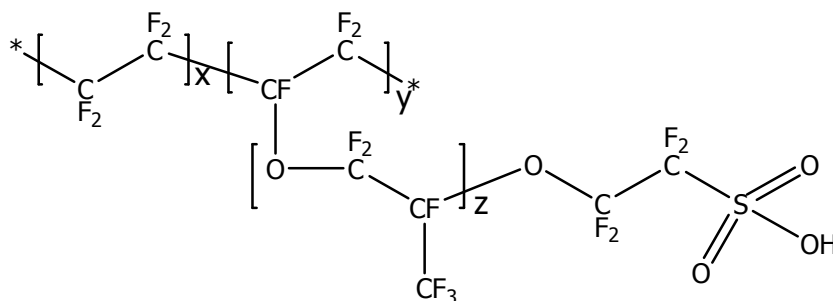


Figura V- 3. Estructura química del Nafion, x, y y z representan composiciones molares.

---

Sin embargo, las membranas de Nafion tienen básicamente 2 desventajas, alto costo (US \$·600 – 1000/ m<sup>2</sup>)<sup>21</sup> y tienden a deshidratarse significativamente en altas temperaturas o baja humedad relativa ocasionando baja conductividad protónica y pobre ejecución de la celda de combustible PEM.

El desarrollo de nuevos polímeros y mezclas de polímeros ha sido de importancia crítica en el progreso de las celdas de combustible PEM.<sup>19</sup> Es posible mejorar las propiedades estructurales y de conductividad de la membrana sintetizando membranas compuestas. Esto puede hacerse de varias maneras, una de las cuales consiste en reforzar la membrana perfluorocarbosulfónica con componentes de PTFE. Otra posibilidad es impregnar una membrana con solución o con un polvo para disminuir la permeabilidad de los gases reactantes o disolver la membrana en un solvente apropiado y mezclar esta disolución con otra sustancia como PTFE. Después de evaporar el disolvente la membrana puede usarse en una celda de combustible.<sup>22</sup>

La impregnación de películas de PTFE con el ionómero Nafion produce membranas más delgadas que reducen la resistencia del sistema.<sup>23</sup> La conductividad de esta membrana es comparable al Nafion 112 pero su permeabilidad hacia los gases es mucho más alta.

Algunos trabajos proponen la modificación de membranas de Nafion mediante la inclusión de sólidos inorgánicos con el objeto de mejorar la retención de agua y también para proporcionar sitios ácidos adicionales. Un ejemplo de lo anterior consiste en incorporar heteropoliácidos como el ácido fosfotúngstico (PTA) a las membranas de Nafion lo cual mejora el desempeño en bajas humedades relativas y temperaturas alrededor de 120 °C.<sup>24</sup> Desafortunadamente debido a su alta solubilidad en agua, el PTA eventualmente sale de la membrana. Por otro lado, se han modificado las membranas de Nafion por la incorporación de nanopartículas como el Pt, Pt-SiO<sub>2</sub>, Pt-TiO<sub>2</sub> ó sólo óxidos higroscópicos tales como el SiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub><sup>25, 26</sup> para incrementar el contenido de agua en la membrana. El mejor desempeño se atribuye a la supresión del paso de hidrógeno y a la consecuente absorción de agua en los óxidos incorporados. De igual manera se ha probado la adición de ácidos sólidos inorgánicos como el ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub>.<sup>27</sup>

---



---

los cuales ayudan a mejorar la capacidad de hidratación de la membrana y se incrementa la conductividad a más altas temperaturas y baja humedad relativa.

Los polisiloxanos son otro tipo de polímeros de interés, resistentes a la temperatura contienen el enlace Si – O, el cual tiene una fuerza de unión química de alrededor de  $445 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Un ejemplo de éstos son los polímeros de siliconas como los polisiloxanos. Normalmente las redes inorgánicas de Si – O se forman a altas temperaturas. Sin embargo, por el proceso sol – gel, la red inorgánica se puede preparar a bajas temperaturas en soluciones acuosas u orgánicas. De esta forma, los grupos orgánicos pueden quedar químicamente enlazados a la matriz de sílice. Funcionalizando los grupos orgánicos insertados se ha preparado y usado, principalmente para baterías de litio, una gran familia de polímeros electrolitos. Membranas de poli(ácido bencil sulfónico) siloxano se pueden entrecruzar por hidrosililación, reportándose conductividades de  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  a temperatura ambiente y estabilidad térmica de la red amorfa hasta  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  con transparencia óptica y estabilidad química. Hasta el momento parece que no existen reportes de membranas basadas en polímero de silicona.<sup>28</sup> Curiosamente esos polímeros se han usado para modificar Nafion y para la preparación de membranas compuestas (composites).<sup>29</sup>

Recientemente, la técnica de irradiación se ha aplicado ampliamente en la preparación de PEM para celdas de combustible de alto desempeño mediante la introducción de injertos que contienen grupos conductores de iones tales como el grupo sulfónico.<sup>30</sup> Esta técnica es una vía relativamente simple de modificar los polímeros existentes y es de interés particular en la preparación de membranas de intercambio iónico porque se puede aplicar a películas de polímero y entonces evitar el problema de procesar un polímero que contiene ácido sulfónico.<sup>31</sup> En el proceso de injertar por radiación los materiales poliméricos son sometidos a radiación ionizante; generalmente se forman radicales o peróxidos tales como los diperoxidos (POOP) e hidroperóxidos (POOH), dependiendo del medio de irradiación, por disociación de enlace en el esqueleto del polímero o de hidrógeno. Estos radicales pueden ser utilizados para injertar los monómeros seleccionados en la base del polímero. Casi todos los polímeros fluorados comercialmente disponibles tales como el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), copolímero de

---

---

propileno etileno fluorado (FEP), copolímero de tetrafluoroetileno propilviniléter perfluorado (PFA), fluoruro de polivinilideno (PVDF), copolímero de etileno-tetrafluoroetileno (ETFE), policlorotrifluoroetileno (PCTFE), etc., se ha reportado que han sido usados para injertar por radiación con estireno usando radiación simultánea o métodos de preirradiación. Uno de los monómeros más utilizado para injertar es el estireno, y el DVB (divinilbenceno) frecuentemente se agrega como agente entrecruzante. Después de obtener el nuevo polímero injertado éste se convierte en conductor de protones vía sulfonación.<sup>32</sup> Sin embargo, la principal desventaja de injertar por radiación el PTFE es que exclusivamente experimenta escisión de la cadena principal debido al enlace C – F relativamente fuerte comparado con el enlace C – C y una dosis de irradiación relativamente baja puede reducir efectivamente el peso molecular del PTFE.<sup>33</sup>

En las últimas décadas se han desarrollado numerosos tipos de polímeros de cadena principal arileno.<sup>34</sup> El motivo para el desarrollo de esta familia de polímeros es que mostraron las mejores y más cercanas estabilidades química y mecánica con los polímeros fluorados. Un enorme número de estos polímeros también se ha sulfonado para obtener membranas conductoras de protones. Entre los polímeros arílenos que han sido sulfonados están la familia de poli(etercetona) (PEK, por sus siglas en inglés), poli(eteretercetona) (PEEK, por sus siglas en inglés), poli(benzimidazol) (PBI, por sus siglas en inglés), los cuales poseen una excelente resistencia mecánica, alta estabilidad termo-oxidativa, buenas propiedades mecánicas y bajo costo.<sup>35</sup> El sulfonato enlazado ( $-SO_3^-$ ) puede obtenerse de varias maneras: (1) sulfonación directa con ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, sulfato de acetilo, trióxido de azufre, entre otros reactivos de sulfonación, (2) por litiación, sulfonación oxidación, (3) injertando químicamente el grupo sulfónico sobre el polímero, (4) copolimerizando por injertos usando radiación de alta energía seguida de sulfonación de los componentes aromáticos o (5) por síntesis de monómeros que poseen el grupo sulfónico.

La conductividad protónica de los materiales sulfonados es suficiente para alcanzar los requerimientos necesarios para su aplicación en celdas de combustible. Sin embargo, sus propiedades mecánicas se deterioran progresivamente con la sulfonación.<sup>36</sup> Las

---

---

membranas muestran, de hecho, gran hinchamiento cuando cierto grado de sulfonación (capacidad de intercambio de iones 1.4 – 1.6 meq SO<sub>3</sub>H/g) o cierta temperatura de operación (60-80°) se excede. Por tanto, se requiere reducir el grado de hinchamiento de las membranas sin disminuir su conductividad protónica. Estos requerimientos se pueden alcanzar entrecruzando la membrana. Sin embargo, un problema que ocurre al entrecruzar las membranas es que pueden llegar a ser quebradizas cuando se secan, lo cual es un grave problema cuando se aplican a celdas de combustible.

Es bien conocido que los copolímeros constituidos por dos o más bloques de polímeros colocados en la misma cadena siguiendo una secuencia ordenada, despliegan morfología de microfases separadas debido a la diferencia química de sus segmentos poliméricos conectados por enlaces covalentes.<sup>37</sup> Recientemente los copolímeros en bloque sulfonados han sido ampliamente estudiados como membranas para PEMFC debido a su morfología única y propiedades en sólido y en disolución que mejoran la conductividad protónica de las membranas. Especialmente el estireno sulfonado conteniendo copolímeros en –di y –tri bloque han atraído mucha atención ya que ionómeros copoliméricos en bloque se pueden obtener fácilmente a través de la sulfonación de los anillos aromáticos de los bloques de estireno. Estos incluyen en su mayoría los copolímeros en bloque no fluorados tales como los copolímeros en bloque de butadieno hidrogenado – poliestireno sulfonado,<sup>38</sup> poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) sulfonado (S-SEBS), poli(estireno-b-isobutileno-estireno) sulfonado(S-SIBS),<sup>39</sup> poliestireno sulfonado- polidimetilsiloxano. La metodología sintética utilizada para la fabricación de los ionómeros copoliméricos en bloque es otro aspecto importante ya que la estructura macromolecular afecta directamente la separación de microfases.

Los complejos ácido – base han sido considerados como una alternativa viable para que las membranas puedan mantener una alta conductividad en temperaturas elevadas sin sufrir los efectos de la deshidratación.<sup>40</sup> En general, los complejos ácido base considerados en membranas para celdas de combustible involucran un polímero básico al cual se incorpora un ácido anfotérico, el cual actúa como donador y como aceptor en la transferencia protónica con lo que permite la conducción protónica. Un ejemplo es el PBI dopado con ácidos fuertes como el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La conductividad protónica, en

---

---

este tipo de membranas, se explica mediante el mecanismo Grotthuss entre moléculas de ácido fosfórico libres (es decir no ligados a la fase polimérica). El arrastre osmótico, número de moléculas de agua que arrastra un ión, es prácticamente cero en el PBI, de esta manera el agua no parece participar en este proceso y, es por eso que, este tipo de membranas pueden funcionar sin agua.<sup>41</sup> Comparado con las conductividades típicas del Nafion, el PBI dopado con ácido fosfórico presenta conductividades algo inferiores, si bien mejora sensiblemente al trabajar a altas temperaturas y bajas humedades relativas. A bajas temperaturas, debido a su conductividad reducida, podría haber dificultades de realizar encendidos en frío, cosa que no ocurre con el Nafion; además, debido a que los ácidos sólo están físicamente impregnados en el PBI se lavan con el agua producida en el cátodo. Esto también disminuye la conductividad protónica del electrolito polimérico.<sup>42</sup> Algunos otros puntos débiles de las membranas desarrolladas con PBI son sus propiedades mecánicas moderadas, reducida estabilidad a la oxidación y elevado coste.

## 2. Materiales híbridos

En principio, dos enfoques diferentes se pueden usar para la formación de materiales híbridos: bloques bien definidos preformados de diferente naturaleza que reaccionan uno con otro para formar el material híbrido final en el cual los precursores mantienen su integridad original, o al menos parcialmente, y el caso en el que una o ambas unidades estructurales se forman a partir de los precursores que son transformados en una estructura original (red).

Dependiendo de la fuerza o nivel de interacción entre las fases orgánica e inorgánica existen 2 tipos de materiales híbridos: híbridos clase I, los cuales involucran interacciones físicas o de fase débiles, por ejemplo enlaces hidrógeno, van der Waals o mezclado mecánico simple, y los híbridos de clase II, los cuales poseen una química fuerte o sea, enlaces covalentes o iono-covalentes entre las fases inorgánicas y orgánicas. Debido al cambio gradual en la fuerza de las interacciones químicas se pone de manifiesto que hay un estado de transición entre interacciones débiles y fuertes (figura V-4).

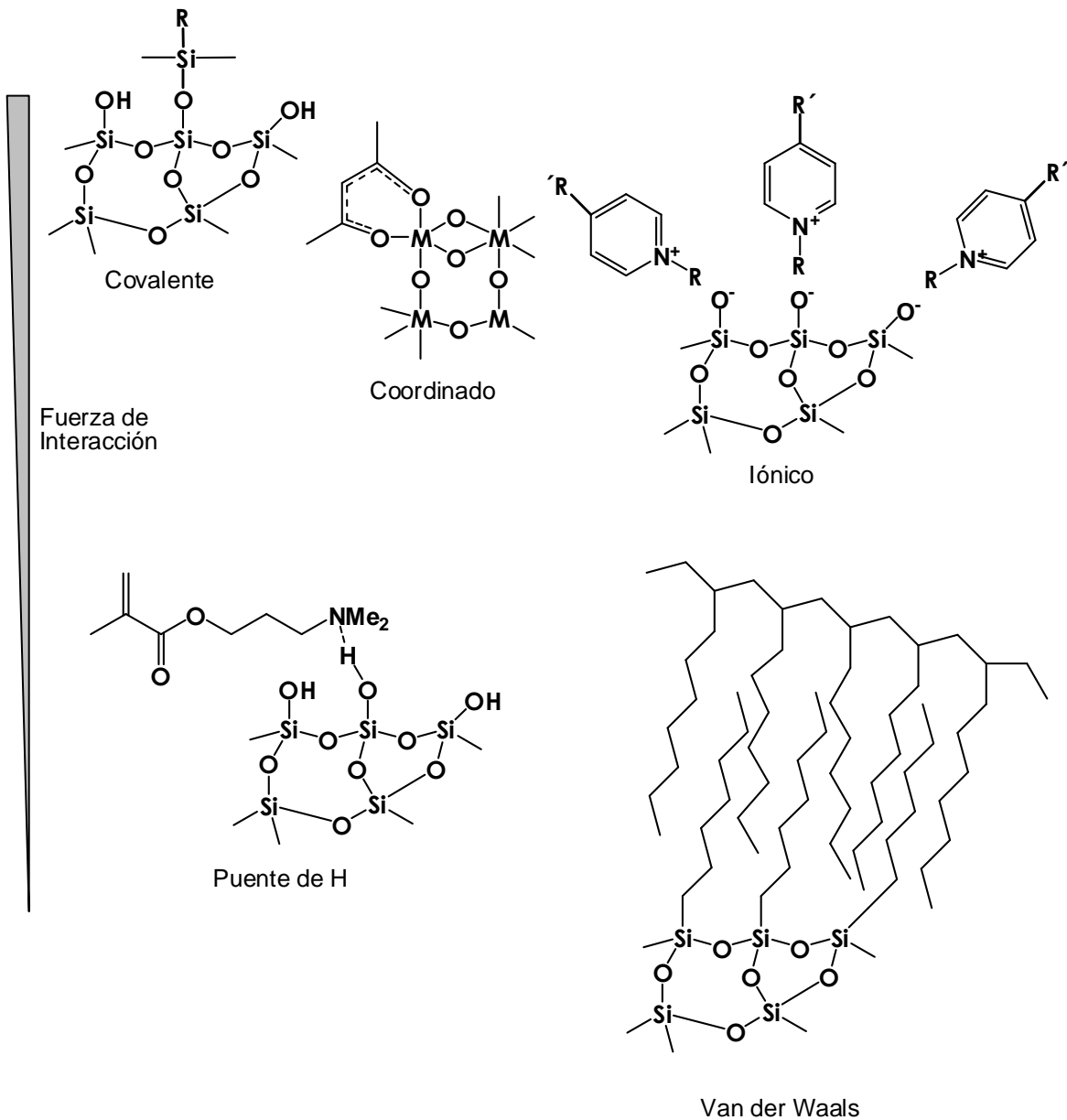


Figura V- 4. Interacciones típicas en materiales híbridos y su fuerza relativa.

Si no existen interacciones químicas fuertes entre los bloques inorgánicos y orgánicos se forman mezclas. Un ejemplo de tales materiales es la combinación de agregados inorgánicos o partículas con polímeros orgánicos que carecen de interacciones fuertes (covalentes) entre los componentes (figura V-5a)

Si se forman en el mismo sistema dos redes interpenetrantes, una inorgánica y otra orgánica sin interacciones fuertes entre ellas, se tienen las llamadas redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) (figura V-5c), las que se desarrollan si un sol – gel se forma en presencia de un polímero orgánico o viceversa. Ambos materiales pertenecen a los híbridos clase I. Los híbridos clase II se forman cuando los bloques discretos inorgánicos, por ejemplo agregados, están covalentemente unidos al polímero orgánico o los polímeros orgánico e inorgánico están covalentemente conectados.

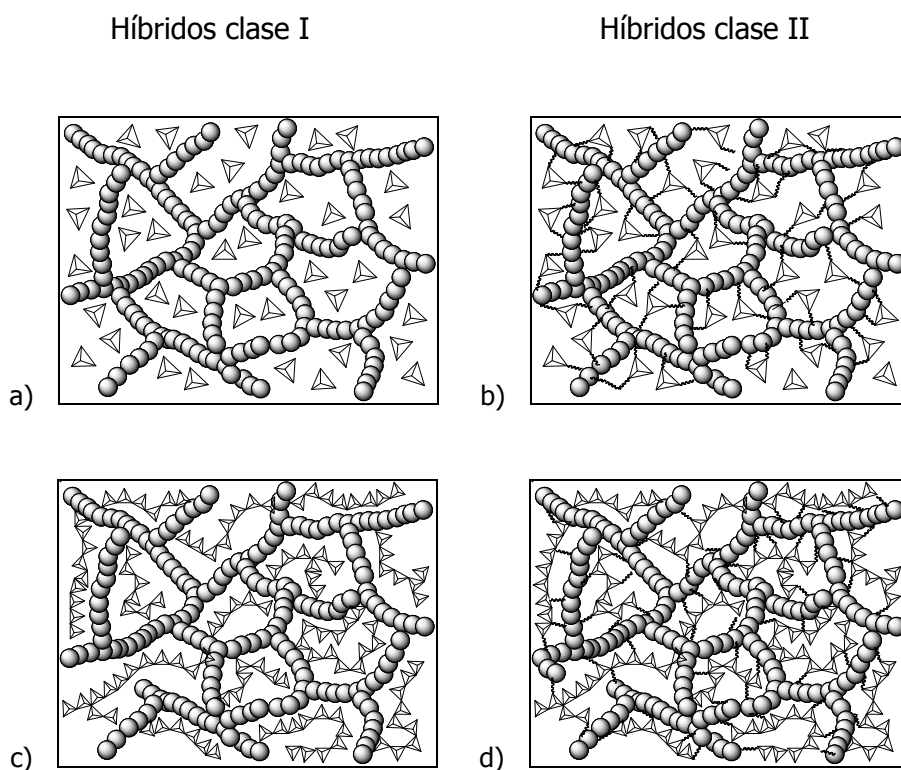


Figura V- 5. Diferentes tipos de materiales híbridos.

La ventaja más obvia de los materiales híbridos es que pueden combinar favorablemente las propiedades desiguales de los componentes orgánicos e inorgánicos en un material. Estas cualidades interesantes de los nuevos materiales son dependientes de su composición estructural y química así como también de sus propiedades dinámicas dentro de la mezcla.

### 3. Estrategias para el desarrollo de membranas híbridas.

La estrategia para el desarrollo de membranas híbridas es combinar las características de las membranas poliméricas orgánicas e inorgánicas en una membrana compuesta o híbrida. Esto se puede realizar por el método de bloque de construcción ó la formación *in situ* de los componentes.

#### 3.1 Método de bloque de construcción.

En este caso los bloques construidos, al menos parcialmente, mantienen su integridad molecular durante la formación del material, lo cual significa que las unidades estructurales presentes pueden encontrarse en el producto final. Al mismo tiempo, las propiedades típicas de estos bloques de construcción usualmente sobreviven a la formación de la matriz, lo cual no es el caso si los componentes son transformados en materiales nuevos. Algunos ejemplos son las membranas en las que las cargas sólidas se dispersan en la matriz de un polímero orgánico; tal es el caso de las zeolitas que son las cargas más usadas<sup>43, 44</sup> carbón activado,<sup>45, 46</sup> sílices,<sup>47, 48</sup> C<sub>60</sub>,<sup>49, 50, 51</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>52, 53</sup> huésped orgánico microporoso<sup>54</sup> etc.

Las cargas frecuentemente contienen por lo menos un grupo funcional que permite la interacción con la matriz orgánica, por ejemplo por copolimerización. Dependiendo del número de grupos que pueden interactuar, estos bloques de construcción son capaces de modificar una matriz orgánica (un grupo funcional) o formar materiales parcial o completamente reticulados (más de un grupo). Por ejemplo, dos grupos reactivos pueden conducir a la formación de estructuras de cadena. Si los bloques contienen por lo menos 3 grupos reactivos estos pueden usarse sin moléculas adicionales para la formación de un sistema reticulado.

El método de bloques de construcción presenta ventajas con respecto a la formación *in situ* de las entidades orgánicas o inorgánicas: por lo menos una unidad estructural (bloques construidos) está bien definida y usualmente no experimenta cambios significativos durante la formación de la matriz; también son posibles mejores predicciones de la estructura y, a su vez, de las propiedades de los sistemas. Por otro

---

lado, los bloques de construcción pueden diseñarse de tal manera que se obtenga el mejor comportamiento en la formación de los materiales, por ejemplo una buena solubilidad de los compuestos inorgánicos en los monómeros orgánicos, debido a los grupos superficiales que presentan una polaridad similar con los monómeros.

### 3.2 Formación *in situ* de los componentes.

A diferencia del método de los bloques de construcción la formación *in situ* de los materiales híbridos se basa en la transformación química de los precursores utilizados en la preparación de los mismos. Típicamente el polímero orgánico ya está formado y el proceso sol – gel se utiliza para producir el componente inorgánico; en estos casos moléculas discretas bien definidas se transforman a estructuras multifuncionales, las cuales frecuentemente muestran propiedades totalmente diferentes de los precursores originales. Generalmente, se incorporan moléculas simples comercialmente disponibles y la estructura interna de los materiales finales se determina por la composición de estos precursores pero también por las condiciones de reacción. Por lo tanto, el control sobre éstos es crucial para el proceso, cambiar un parámetro frecuentemente puede conducir a dos sistemas muy diferentes. Por ejemplo, si la especie inorgánica es un derivado de sílice formado por el proceso sol – gel, el cambio de una catálisis ácida a básica hace una gran diferencia porque la catálisis básica produce agregados altamente ramificados y que se comportan como grupos discretos mientras que la catálisis ácida conduce, principalmente, a polímeros aleatoriamente ramificados o lineales (figura V-6). De aquí, se establece que la función final del material derivado es fuertemente dependiente de su proceso y optimización.



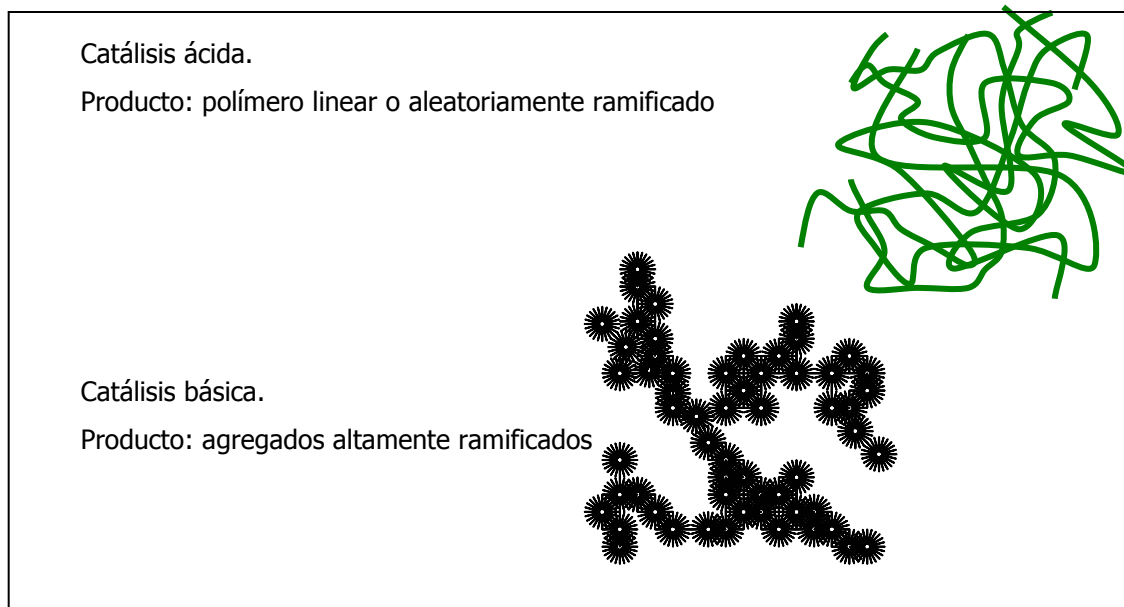


Figura V- 6. Efecto de las condiciones de catálisis ácida y básica sobre los productos obtenidos por el proceso sol – gel.<sup>55</sup>

### 3.2.1 Formación *in situ* de los materiales inorgánicos

Muchos de los materiales inorgánicos clásicos en estado sólido se forman empleando precursores sólidos y procesos a alta temperatura, los cuales usualmente no son compatibles con la presencia de grupos orgánicos porque éstos se descomponen a temperaturas elevadas. Es por ello que los procesos a alta temperatura no están disponibles para la formación *in situ* de los materiales híbridos. Las reacciones empleadas deben tener más el carácter de la formación de enlaces covalentes en disolución. Uno de los procesos más destacados y que satisface esta demanda es el proceso sol-gel. No obstante, los procesos a baja temperatura normalmente no dan lugar a la estructura más estable termodinámicamente, lo cual tiene algunas implicaciones para las estructuras obtenidas. Por ejemplo, componentes inorgánicos derivados obtenidos a baja temperatura frecuentemente pueden ser amorfos y el material cristalino sólo se observa en una pequeña escala, es decir, en intervalo nanométrico. Un ejemplo de este último es la formación de nanopartículas metálicas en matrices orgánicas o inorgánicas por reducción de las sales metálicas o precursores organo-metálicos.<sup>56</sup>

---

### 3.2.1.1 Proceso sol-gel

El proceso sol – gel es el método más destacado por las condiciones suaves de reacción lo cual hace posible una incorporación relativamente fácil de la fase inorgánica pura en una matriz orgánica. Es un procedimiento a baja temperatura<sup>57</sup> y la posibilidad del mezclado de los precursores de fase inorgánica y orgánica a nivel molecular es la principal ventaja de esta técnica.<sup>58</sup> El método sol – gel fue llamado “química suave” porque permite la incorporación de moléculas “frágiles” en matrices inorgánicas, una operación que no puede ser realizada por otro método sin destrucción de las moléculas orgánicas. Debido a las posibilidades ofrecidas por este método, es la principal forma de obtener materiales híbridos.<sup>59</sup>

La reacción sol-gel generalmente se divide en dos pasos, hidrólisis del alcóxido del metal para producir los grupos hidroxilo, seguido por la policondensación de los grupos hidroxilo y grupos alcoxi residuales para formar una red de tres dimensiones. El esquema general se puede representar en la figura V-7 (con el alcóxido de silicona como ejemplo).<sup>60</sup>

El hecho de que moléculas pequeñas se usen como precursores para la formación de sistemas entrecruzados implica varias ventajas, por ejemplo alto control de la pureza y composición de los materiales finales.

El proceso sol – gel basado en silicio permite la incorporación de grupos orgánicos usando silanos orgánicamente modificados. Enlaces Si – C tienen mayor estabilidad frente a la hidrólisis en el medio acuoso habitualmente usado, lo cual no es el caso para muchos enlaces metal – carbono. Así, es posible incorporar fácilmente una gran variedad de grupos orgánicos en la red formada. Principalmente se usan compuestos  $R_4-nSiX_n$  ( $n = 1-4$ ,  $X = OR'$ , halógeno) como precursores moleculares, en los cuales el enlace Si – X es lábil a las reacciones de hidrólisis formando silanoles inestables (Si – OH) que se condensan para formar los enlaces Si – O – Si.

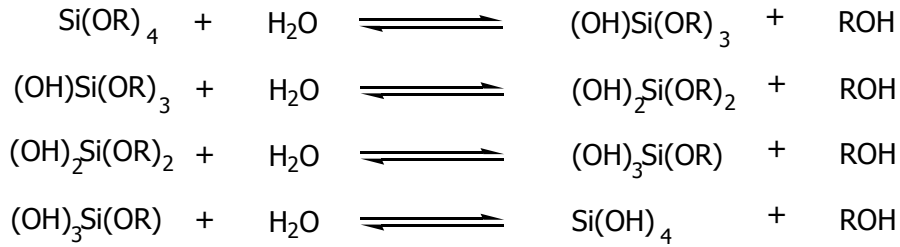
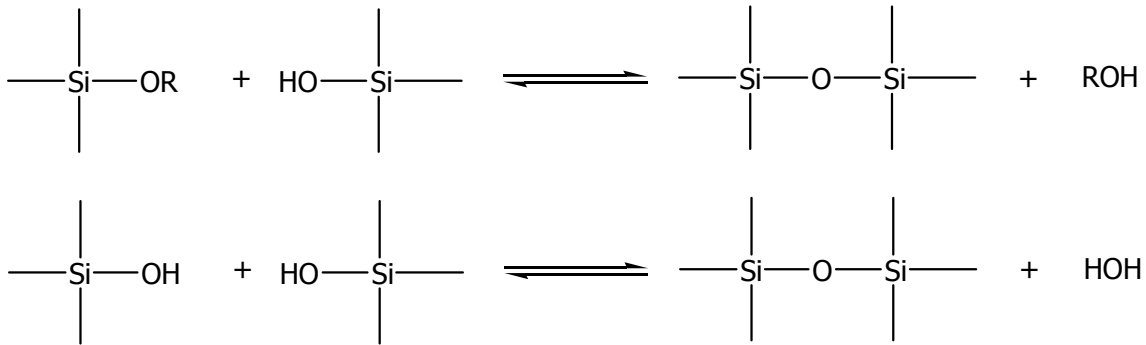
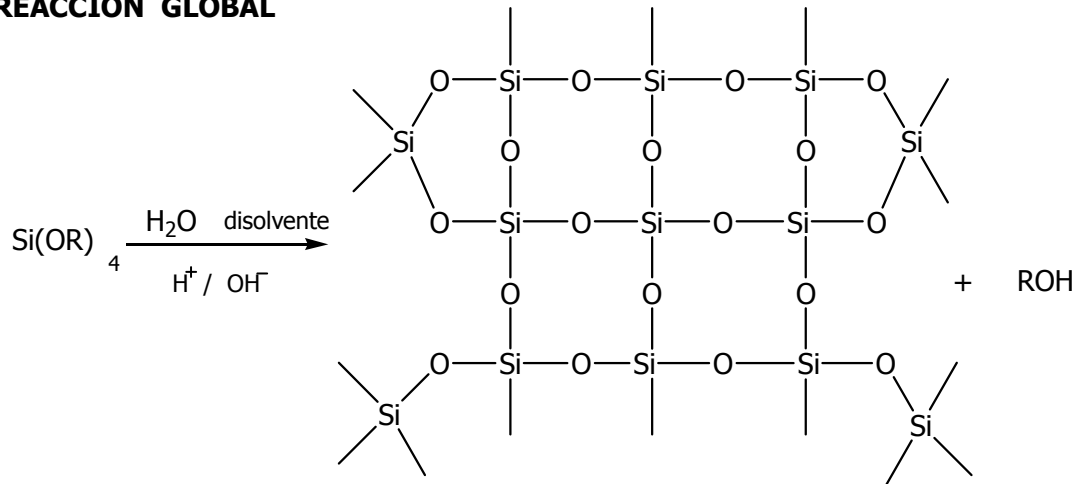
**HIDRÓLISIS****CONDENSACIÓN ALCOHÓLICA (Alcoxolación)****REACCIÓN GLOBAL**

Figura V- 7. Proceso sol – gel.

Este proceso puede ser catalizado por ácidos o bases (como se vio en el apartado 3.2) originando diferentes mecanismos de reacción por la velocidad de condensación (figura V-8).

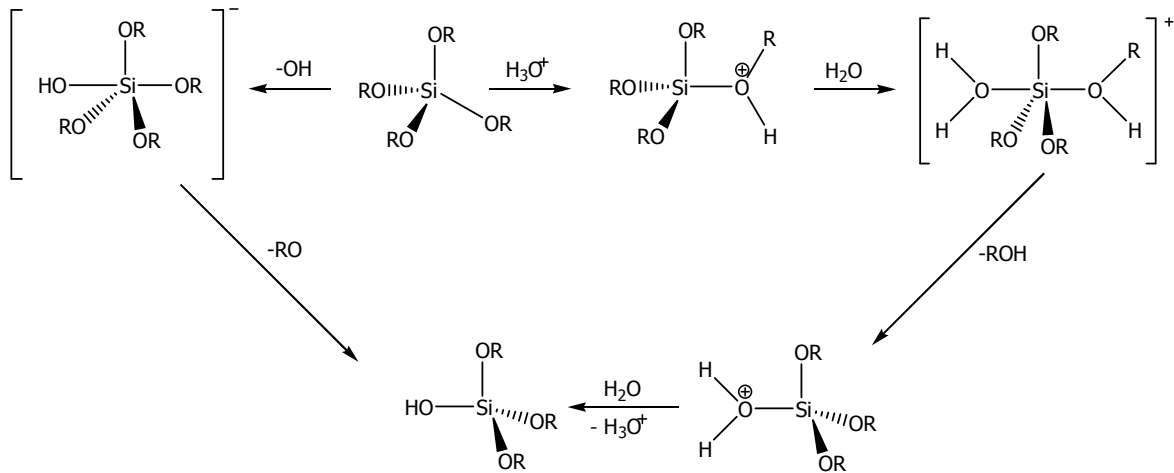


Figura V- 8. Mecanismos de reacción propuestos para catálisis ácida y básica.

#### 4. Evaluación del desempeño de una membrana conductora de protones.

##### 4.1 Conductividad protónica

El transporte protónico en ambientes acuosos ha sido extensivamente estudiado y puede ser descrito por 2 mecanismos principales. El primero es el mecanismo de Grotthuss donde los protones son transferidos por una cadena de enlaces hidrógeno formando y reformando cationes hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). El segundo mecanismo es el descrito por Kreuer como el mecanismo de vehículo (figura V-9). Se cree que éste ocurre por difusión masiva de un protón y está asociado a las moléculas de agua o "vehículo" en las especies catiónicas  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  u  $\text{H}_{2n+1}\text{O}_n^+$ . De aquí que el coeficiente de difusión del agua es de gran importancia para entender el comportamiento del transporte.<sup>61</sup> Zawodzinski<sup>62</sup> ha reportado evidencia de que el mecanismo de vehículo domina en bajos contenidos de agua donde los coeficientes de difusión de protones y del agua son similares: agua y protones se mueven coordinados. En altos contenidos de agua el mecanismo de Grotthuss domina la conducción protónica, el coeficiente de difusión protónico calculado es más alto que el coeficiente medido para el agua: los protones se mueven más rápido a través de la membrana que el agua.

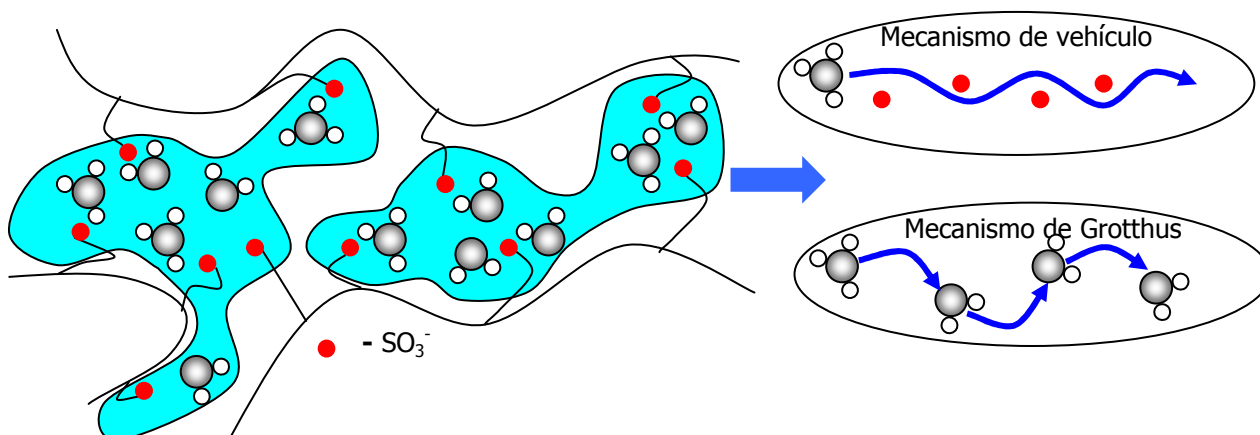


Figura V- 9. Representación del mecanismo de vehículo y de Grotthuss.

#### 4.1.1 Influencia de la estructura química sobre las propiedades del transporte

Los polímeros de ácido perfluorosulfónico combinan, en una macromolécula, la extremadamente alta hidrofobicidad del esqueleto perfluorado con la alta hidrofiliidad de los grupos funcionales, ácido sulfónico. Especialmente en presencia de agua, se incrementa la separación de nanofases hidrofóbicas/hidrofílicas.<sup>6</sup> Los grupos funcionales de ácido sulfónico se agregan para formar dominios hidrofílicos que se hidratan con la absorción de agua. Dentro de este dominio continuo la conductividad iónica ocurre: protones se disocian de su contraion aniónico ( $-\text{SO}_3^-$ )<sup>16</sup> y forman protones móviles que requieren la presencia de agua que actúe como "solvente para protones". Mientras el dominio hidrofílico es responsable del transporte de protones y agua, el dominio hidrofóbico proporciona al polímero la estabilidad morfológica y evita que el polímero se disuelva en agua. Estudios del Nafion han reportado un aumento más o menos lineal de la conductividad en función del contenido de agua dentro de la membrana. Sin embargo, las membranas de PEEK sulfonado poseen una dependencia diferente de la conductividad con el contenido de agua.<sup>63</sup> Esto es debido a que la separación entre el dominio hidrofílico e hidrofóbico es menos pronunciada ya que el esqueleto es menos hidrofóbico y el grupo sulfónico es menos ácido y también menos polar.

Kreuer<sup>6</sup> propone la morfología mostrada en la figura V-10 para los polímeros que contienen en su estructura grupos sulfónicos. Su propuesta se basa en un análisis minucioso de experimentos de dispersión de rayos X en ángulo pequeño (SAXS),

mediciones de coeficientes de difusión de agua obtenidos por RMN de gradiente de pulsos, realizados sobre membranas de Nafion y PEEK sulfonado. Como se ilustra en la figura los canales llenos de agua en el PEEK sulfonado son más estrechos comparados con el Nafion. Están menos separados y más ramificados, estas características corresponden a las grandes interfases hidrofóbicas/hidrofílicas y, por tanto, también a una separación promedio entre los grupos de ácido sulfónico funcional. Las moléculas de agua están más vinculadas dentro de los canales iónicos de las membranas de PEEK que en las de Nafion lo que conduce a una significativamente más baja constante dieléctrica del agua de hidratación (alrededor de 20, comparada al 64 en el Nafion totalmente hidratado).<sup>64</sup>

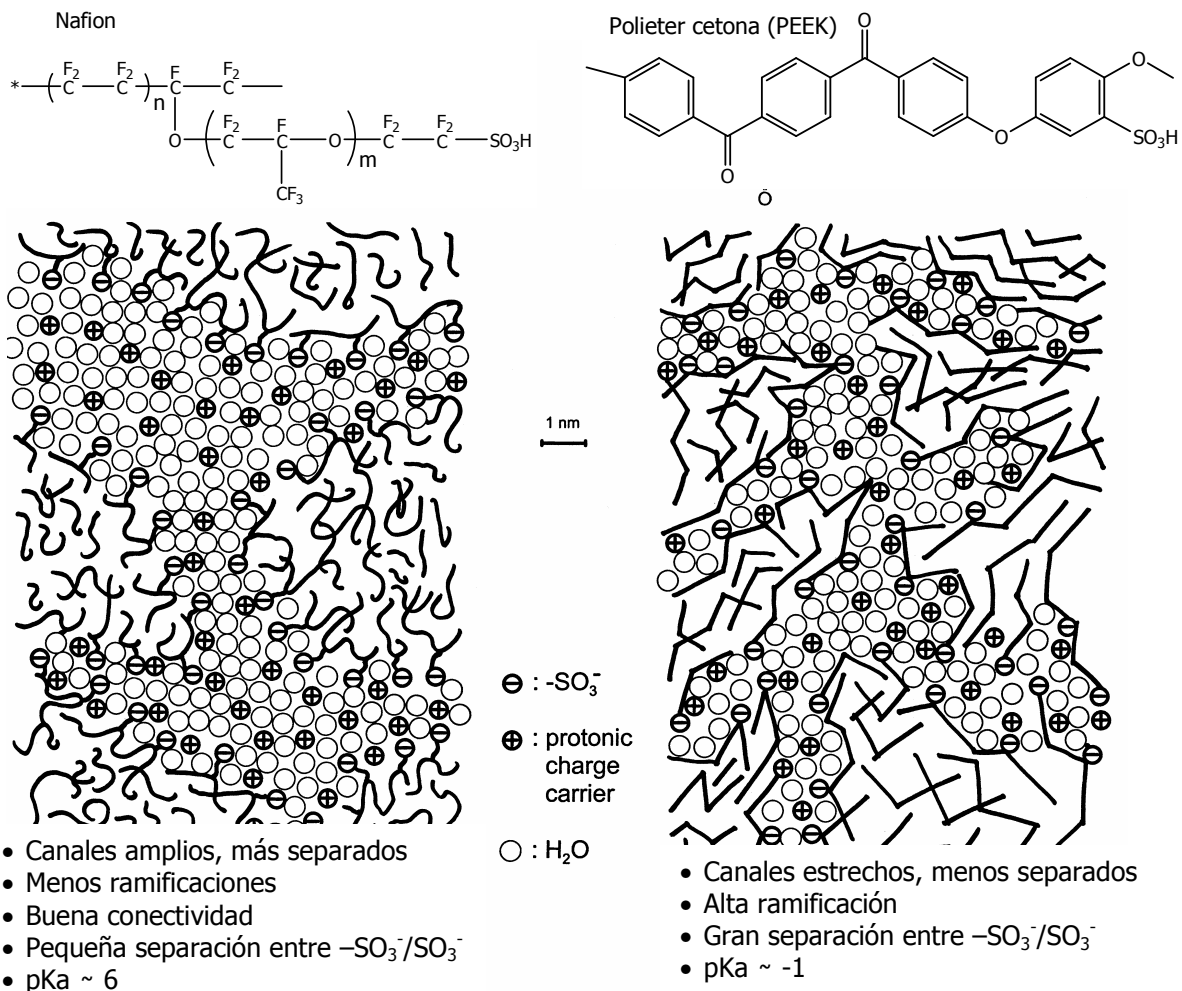


Figura V- 10. Representación esquemática de la microestructura del Nafion y de la Polietercetona sulfonada (SPEEK). Se ilustra la separación hidrofóbica/hidrofílica menos pronunciada en el SPEEK con respecto al Nafion.<sup>65</sup>

Debido a la naturaleza química de los esqueletos del PTFE y a las cadenas que tienen colgante el grupo ácido, el ionómero hidratado constituye la estructura de fase separada en la figura. Para otros materiales ionoméricos alternativos bajo investigación, es importante impartir al polímero la propiedad que conduzca a la formación espontánea de una estructura multifase. Esto se puede lograr por la formación de los copolímeros en bloque con bloques hidrofóbicos e hidrofílicos.

#### 4.1.2 Medición de la conductividad mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

La espectroscopia de impedancia es una técnica efectiva para probar las características de los electrodos modificados químicamente y para entender la velocidad de las reacciones electroquímicas. La impedancia es la resistencia totalmente compleja que se obtiene cuando una corriente fluye a través de un circuito hecho de la combinación de resistores, capacitores o inductores. Las transformaciones electroquímicas que ocurren en la interfase electrodo – solución pueden ser modeladas usando los componentes del circuito eléctrico equivalente que corresponde a los espectros de impedancia experimental. Particularmente útiles para modelar los fenómenos interfaciales son los modelos de circuito equivalente de Randles y de Ershler (figura V-11).<sup>66</sup>

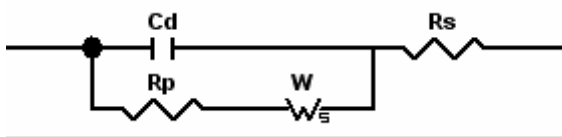


Figura V- 11. Ejemplo de circuito eléctrico equivalente de Randles y Ershler.

Este incluye la capacitancia de la doble capa  $C_d$ , la resistencia óhmica de la disolución del electrolito  $R_s$ , la resistencia a la transferencia de electrones  $R_p$ , y la impedancia de Warburg  $W$  resultante de la difusión de los iones en la disolución de bulto a la superficie de los electrodos. La impedancia de la interfase, derivada de la aplicación de la Ley de Ohm, consiste de 2 partes, un número real  $Z_r$  y uno imaginario,  $Z_j$  (ecuación V-1).

$$Z(\omega) = \frac{R_s + R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} - \frac{j\omega R_p^2 C_d}{1 + \omega^2 R_p^2 C_d^2} = Z_r + jZ_j \quad (\text{V-1})$$

donde  $j = \sqrt{-1}$

La espectroscopia de impedancia involucra la aplicación de una señal de voltaje sinusoidal perturbadora de pequeña amplitud (en una frecuencia  $\omega$ ) a la celda electroquímica y la medición de la respuesta de corriente. El espectro de impedancia faradaica resultante, conocido como gráfico de Nyquist (figura V-12), corresponde a la dependencia del número imaginario sobre el número real y contiene información extensiva sobre la interfase electrificada y la reacción de transferencia de electrones. Los gráficos de Nyquist comúnmente incluyen una región de semicírculo situada sobre el eje seguido por una línea recta. La porción del semicírculo (observado en altas frecuencias) corresponde a los procesos limitados por la transferencia de electrones, mientras la línea recta (característica del intervalo de frecuencias bajas) representa los procesos limitados por la difusión. Tales espectros pueden usarse para obtener información sobre las características difusionales y de la cinética de transferencia de electrones. En el caso de procesos de transferencia rápida de electrones el espectro de impedancia incluye sólo la parte lineal, mientras procesos de transferencia lenta de electrones son caracterizados por la región del semicírculo. El diámetro del semicírculo iguala la resistencia a la transferencia de electrones. Los interceptos de los semicírculos con el eje  $Z_r$  corresponden a esas  $R_s$ . Además de los estudios electroquímicos fundamentales, la técnica es extremadamente útil para separar las respuestas de impedancia de varios procesos de transporte que ocurren simultáneamente en PEMFCs. Generalmente, la región de altas frecuencias ( $> 100$  Hz, en gral.) de un espectro de impedancia refleja el transporte de carga en la capa del catalizador, mientras la región de baja frecuencia ( $< 0.01$  Hz, en general) representa el transporte de masa en la capa de difusión de gas, la capa de catalizador y la membrana.<sup>67</sup>



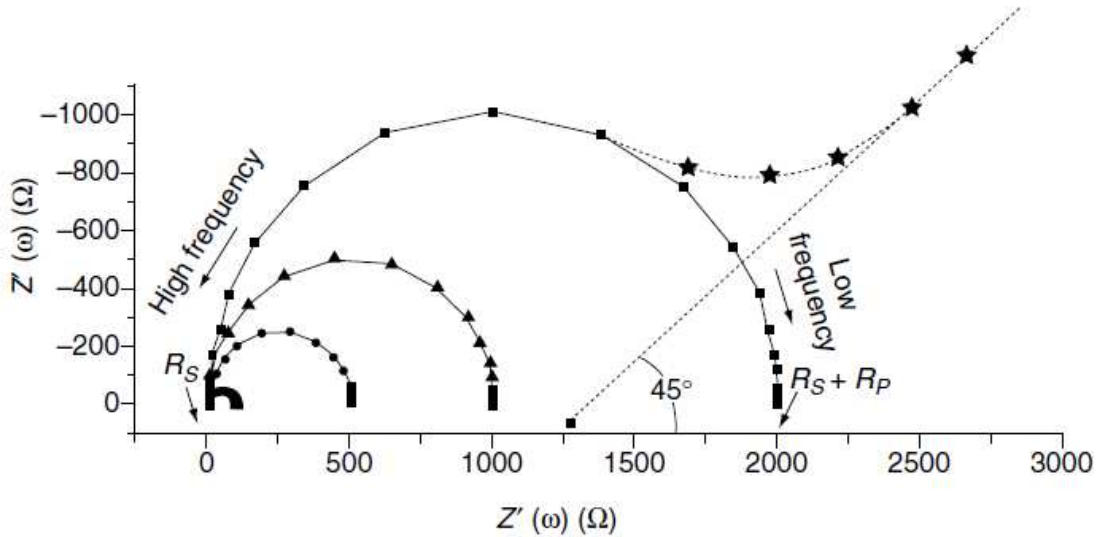


Figura V- 12. Espectro de impedancia faradaica presentado en la forma de Grafico de Nyquist. *iError! Marcador no definido.*

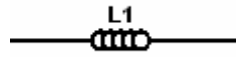
#### 4.1.2.1 Circuitos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores) y otras formas de impedancia distribuidas.

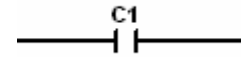
Los elementos de un circuito eléctrico pasivo son componentes que no generan corriente o potencial. Un circuito eléctrico pasivo esta compuesto sólo de elementos pasivos, los cuales cuentan con sólo 2 contactos entre los que fluye la corriente y existe una diferencia de potencial (figura V-13).<sup>68</sup>



(a) Resistencia



(b) Inductor



(c) Capacitor

Figura V- 13. Elementos pasivos que funcionan como componentes de un circuito eléctrico.

La relación fundamental entre corriente y potencial para la resistencia es:

$$V(t) = RI(t) \quad (V-2)$$

donde R representa la resistencia, I la corriente. I tiene unidades de A y la densidad de corriente (i) unidades de A/cm<sup>2</sup>. En cada punto en tiempo, la diferencia de potencial entre los extremos de la resistencia es proporcional a la corriente que fluye a través de ella. En el equilibrio la corriente que fluye a través de la resistencia es finita y puede obtenerse de la ecuación V-2.

La relación entre la corriente y la diferencia de potencial para el inductor es:

$$V(t) = L \frac{dI(t)}{dt} \quad (V-3)$$

Bajo condiciones de equilibrio,  $dI(t)/dt = 0$  y, de acuerdo a lo anterior  $V(t) = 0$ . Entonces, el inductor es equivalente a un cortocircuito bajo condiciones de equilibrio.

Un capacitor se define cómo:

$$C = \frac{dq(t)}{dV(t)} \quad (V-4)$$

donde  $q(t)$  es la carga eléctrica. La corriente que fluye a través del capacitor se obtiene de la derivada de la carga con respecto al tiempo, i.e

$$I(t) = \frac{dq(t)}{dt} \quad (V-5)$$

Entonces, de las 2 ecuaciones anteriores

$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (V-6)$$

Lo cual proporciona la relación entre corriente y potencial para el capacitor. Bajo condiciones de equilibrio  $dV/dt = 0$  y de acuerdo a (V-6),  $I(t) = 0$ . El capacitor es equivalente a un circuito abierto bajo condiciones de equilibrio.

Las respuestas de impedancia a los sistemas electroquímicos frecuentemente se normalizan al área efectiva del electrodo. Tal normalización aplica sólo si el área esta

---

bien definida. La capacitancia tiene unidades de Faraday (F), la resistencia de Ohms ( $\Omega$ ) y la inductancia de Henry (H).

La impedancia de un elemento del circuito esta definida por:

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (V-7)$$

De la tabla V-1 observa que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y sólo tiene componentes reales. No posee impedancia imaginaria, la corriente que fluye a través de una resistencia siempre esta en fase con la diferencia de potencial.

Tabla V- 1. Impedancia de los elementos pasivos.

Componente	Impedancia
Resistencia	$Z_{resistencia} = R$
Capacitor	$Z_{capacitor} = \frac{1}{j\omega C}$
Inductor	$Z_{inductor} = j\omega L$

La impedancia de un capacitor disminuye al incrementar la frecuencia. Los capacitores sólo tienen una componente, la impedancia imaginaria. La corriente que fluye a través del capacitor esta desplazada  $-90^\circ$  con respecto a la diferencia de potencial.

La impedancia de un inductor es opuesta a la del capacitor, esta se incrementa al incrementar la frecuencia. Los inductores sólo tienen un componente, la impedancia imaginaria. Como resultado, la corriente del inductor esta desplazada  $90^\circ$  con respecto a la diferencia de potencial.

Generalmente las celdas electroquímicas requieren más de un elemento de circuito equivalente para ser modeladas, estos elementos pueden combinarse en serie o en paralelo (figura V-14).

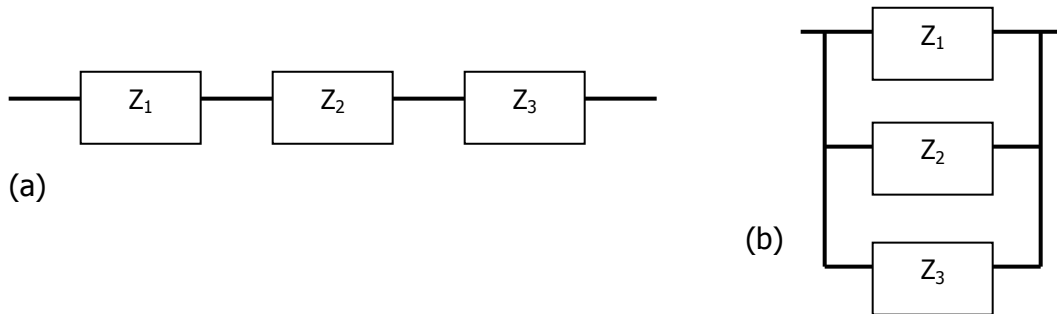


Figura V- 14. Combinación de elementos en serie (a) y en paralelo (b).

La impedancia de los elementos en serie se puede calcular como la suma de las impedancias individuales:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (V-8)$$

y la impedancia para el arreglo en paralelo esta dada por los valores recíprocos de las impedancias individuales:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad (V-9)$$

Para la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o "fasores", los cuales pueden ser representados en un plano complejo (figura V-15).

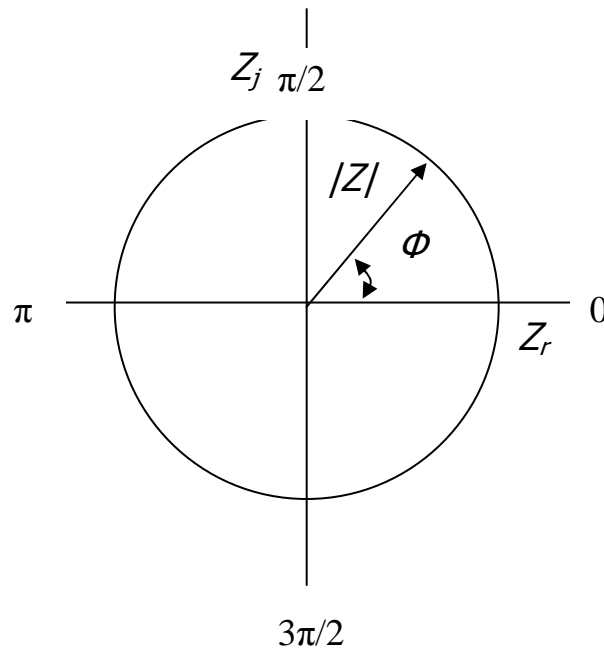


Figura V- 15. Diagrama del fasor mostrando las relaciones entre impedancia compleja, magnitud y ángulo de fase.

La respuesta de impedancia se puede describir a partir de una componente real y una imaginaria, es decir:

$$Z = Z_r + jZ_j \quad (\text{V-10})$$

Cuando la entrada y salida están en fase, la parte imaginaria de la impedancia tiene un valor de cero, y la impedancia sólo tiene contribuciones reales,  $Z_r$ . Cuando la entrada y salida están fuera de fase, la parte real de la impedancia tiene un valor de cero y la impedancia sólo tiene contribución imaginaria,  $Z_j$ .

La magnitud de la impedancia puede expresarse en términos reales y componentes imaginarias como:

$$|Z(\omega)| = \sqrt{Z_r(\omega)^2 + Z_j(\omega)^2} \quad (\text{V-11})$$

El ángulo de fase puede obtenerse de:

$$\phi(\omega) = \tan^{-1} \left( \frac{Z_j(\omega)}{Z_r(\omega)} \right) \quad (\text{V-12})$$

o a través de las relaciones geométricas que son evidentes de la figura V-15.

$$Z_r(\omega) = |Z(\omega)| \cos(\phi(\omega)) \quad (\text{V-13})$$

$$Z_j(\omega) = |Z(\omega)| \sen(\phi(\omega)) \quad (\text{V-14})$$

En sistemas reales los datos experimentales de EIS, suelen alejarse de los modelos propuestos obtenidos por la combinación de elementos pasivos. Este comportamiento no se ha podido explicar totalmente y suele ser asociado a fenómenos tales como: diseño no adecuado de la celda, rugosidad y porosidad superficial o reacciones que suceden en varios pasos.

A fin de ajustar los espectros de EIS, suelen utilizarse "elementos de fase constante" (CPE, por sus siglas en inglés). Un elemento de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos.<sup>69</sup> De manera formal, la impedancia de un CPE está dada por la ecuación:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega C)^\alpha} \quad (\text{V-15})$$

Dónde C es la capacitancia ideal y  $\alpha$  es un valor empírico constante,  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Cuando  $\alpha = 1$ , CPE actúa como un capacitor ideal. La capacitancia de la doble capa y la capacitancia de la cubierta son modeladas con un CPE.

En sistemas electroquímicos, la difusión de especies iónicas en la interfase es común. La impedancia de Warburg  $Z_{war}$  se desarrollo para modelar este fenómeno. Varias expresiones, están basadas en diferentes supuestos, se usan para describir la

impedancia de difusión. Bajo el supuesto de la capa de difusión infinita, la impedancia es:

$$Z = \frac{R}{\sqrt{j\omega}} \quad (\text{V-16})$$

Dónde R es la resistencia a la difusión. Suponiendo una capa de difusión finita (hipótesis de Nernst), la impedancia es:

$$Z = R \frac{\tanh\sqrt{j\omega\tau}}{\sqrt{\tau}} \quad (\text{V-17})$$

$\tau = \frac{\delta^2}{D}$  dónde R es la resistencia a la difusión,  $\tau$  es la constante de difusión y  $\delta$  es el espesor de la capa de difusión.

#### 4.2 Contenido de agua

La hidratación de la membrana es un punto clave en el desempeño de la PEMFC porque la conductividad protónica de la membrana con grupos sulfónicos está fuertemente correlacionada con el contenido de agua, definido como el número de moléculas de agua por grupo sulfónico. El contenido acuoso dentro de la membrana se origina en la humedad de los reactantes y en el agua producida por la reacción catódica.<sup>16</sup> De hecho, se establecen algunos fenómenos de transferencia de iones debido al gradiente de concentración de agua en las membranas (figura V-16). Estos fenómenos son:

- (a) Transporte electroosmótico de agua del ánodo al cátodo (debido al "arrastre" de agua por los protones hidratados que son transferidos desde el ánodo). Típicamente entre 1 y 2.5 moléculas de agua son arrastradas por cada protón. Como resultado, el intercambio de iones puede verse como un protón hidratado  $H(H_2O)_n^+$ . El arrastre de agua se incrementa en densidades de corriente alta y esto origina que el balance de agua sea un problema potencial. Especialmente en altas densidades de corriente, el lado del ánodo del electrolito puede secarse, incluso si el cátodo está bien hidratado.<sup>70</sup>

- (b) Difusión de Fick del agua, que se mueve desde el cátodo, donde se produce el agua hasta el ánodo. Debido a la acumulación de agua en el cátodo, esta difundirá del cátodo al ánodo sólo por el gradiente de concentración.<sup>71</sup>
- (c) Flujo impulsado por presión, el cual ocurre cuando una diferencia de presión se crea entre el ánodo y el cátodo.

Para mantener un flujo de agua a través de la membrana se pueden manipular las condiciones de entrada de los gases.

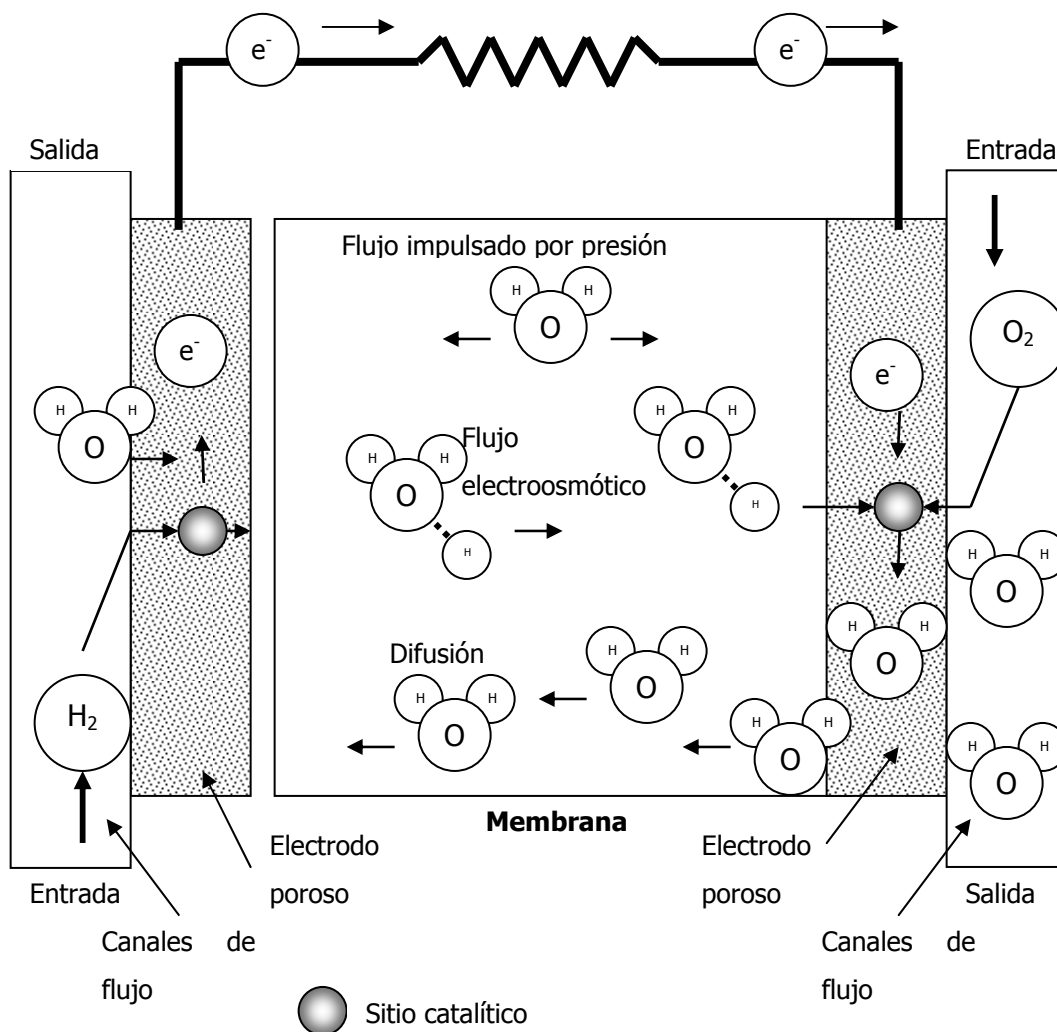


Figura V- 16. Mecanismos de transporte de agua dentro de una membrana en una celda de combustible.<sup>72</sup>



### 4.3 Estabilidad térmica y mecánica

Además de proporcionar un medio de transporte de protones en un medio químico agresivo, las membranas empleadas en una celda de combustible requieren de excelentes propiedades mecánicas y térmicas. La estabilidad térmica de las membranas depende fuertemente de las propiedades físicas y químicas de los materiales. La calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico son métodos rápidos y fiables para determinar propiedades de los materiales tales como cristalinidad, transición vítrea, función y comportamiento de descomposición.<sup>73</sup>

Las pilas de combustible son mecánicamente compactas para minimizar la resistencia de contacto y evitar la fuga de reactivo hacia el exterior. A menudo, la membrana es parte del arreglo de junta con fines de sellado. Por lo tanto, el polímero tiene que ser dúctil, tener alta resistencia y tenacidad a la fractura, así como exhibir una baja propensión a sufrir una deformación por esfuerzo constante y ser dimensionalmente estable.<sup>63</sup> La estabilidad mecánica de las membranas es un prerequisite crucial en términos de manejo, fabricación y durabilidad del ensamble membrana electrodo (MEA). Especialmente las propiedades mecánicas y estabilidad dimensional (expansión/contracción del área de membrana y volumen debido a cambios en el estado de hidratación) son propiedades importantes de caracterizar.<sup>74</sup>

La deformación del polímero probablemente ocurre en el sistema porque el agua en la membrana la plastifica y la hincha bajo una fuerza de compactación constante en la celda. Esto puede conducir a un adelgazamiento de la membrana y eventualmente la formación de agujeros.<sup>75</sup>

#### 4.3.1 Análisis térmico diferencial (DTA)/ calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A diferencia de los métodos estructurales o microscópicos de caracterización de materiales, DTA / DSC puede proporcionar información sobre el procesamiento térmico de una sustancia. Las temperaturas de las transformaciones, así como la termodinámica y la cinética de un proceso pueden ser definidas con DTA / DSC.

---

DSC mide la diferencia de potencia (energía calorífica por unidad de tiempo) entre una muestra pequeña de polímero (aproximadamente 10 mg) en un panel de aluminio sellado, se hace referencia a un panel vacío para mantener en cero el diferencial de temperatura entre ellos durante el calentamiento y enfriamiento programados. Esta técnica se utiliza frecuentemente para caracterizar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), de fusión ( $T_m$ ) y de cristalización ( $T_c$ ) y el calor de fusión de los polímeros (figura V-17). La técnica también puede usarse para estudiar la cinética de las reacciones químicas como oxidación y descomposición. La conversión de un calor de fusión medido puede convertirse a un % de cristalinidad, siempre y cuando se conozca el calor de fusión del polímero 100% cristalino.<sup>76</sup>

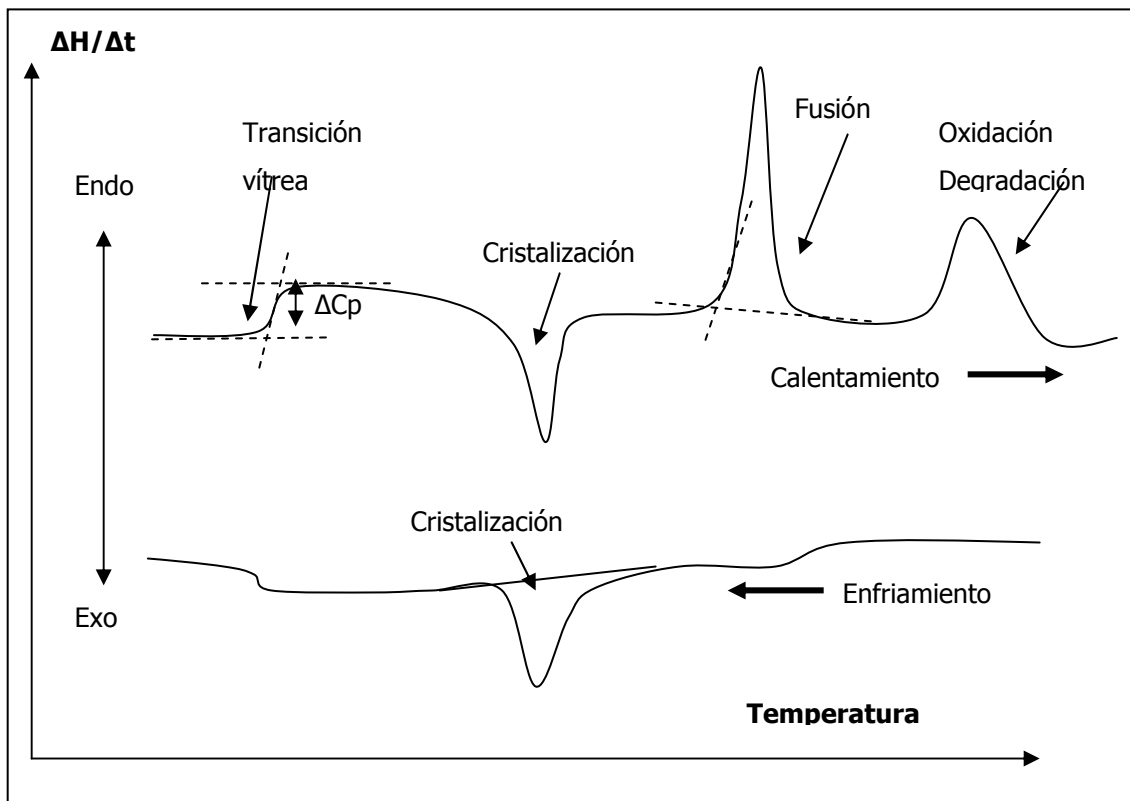


Figura V- 17. Termograma de DSC típico de un polímero.

#### 4.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA o termogravimetría (TG) es una técnica donde la masa de la muestra se mide en función de la temperatura o tiempo mientras la muestra está sujeta a un programa de temperatura en una atmósfera controlada (inerte como nitrógeno, argón o helio;

oxidante como aire u oxígeno o reductora tal como un gas formado con un 8 a 10 % de hidrógeno en nitrógeno). Un termograma se muestra en la figura V-18 y en él se ilustran las pérdidas de peso debidas a la desorción de gases (por ejemplo, de humedad) o descomposición (por ejemplo  $\text{CO}_2$  de cargas de carbonato de calcio). El análisis termogravimétrico es una técnica muy simple para el análisis cuantitativo del contenido de cargas en un polímero (por ejemplo el negro de carbón se descompone en aire pero no en nitrógeno). Mientras que el petróleo puede ser fácilmente detectado en un termograma ya que éste casi siempre coincide en el intervalo de temperaturas de degradación del polímero hidrocarbonado.<sup>76</sup>

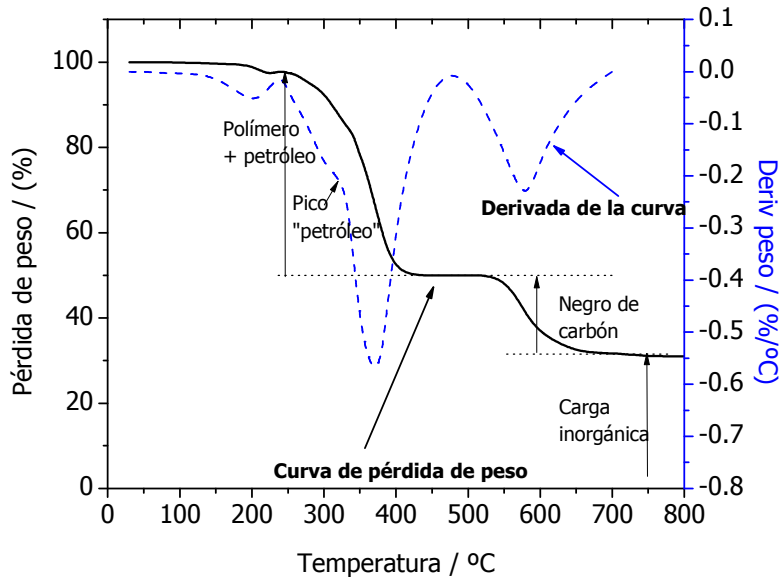


Figura V- 18. Termograma de un compuesto elastomérico.

#### 4.3.3 Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada y más potente para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Permite estudiar la estructura y propiedades mecánicas de los sólidos y líquidos viscoelásticos a través de su módulo dinámico y de amortiguamiento. Se utiliza para obtener información sobre la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , la cristalinidad y el entrecruzamiento de polímeros.

En el análisis mecánico dinámico (DMA) la muestra se somete a una tensión oscilatoria (generalmente sinusoidal de frecuencia angular,  $\omega$ ). La respuesta de la muestra puede proporcionar información sobre la rigidez del material<sup>77</sup> (cuantificada mediante su módulo de elasticidad) y su capacidad para disipar la energía (medida por su amortiguamiento) (figura V-19). Para un material viscoelástico, la deformación resultante de la tensión también oscilará de forma sinusoidal, pero estará fuera de fase de la tensión aplicada debido a la dispersión de energía como calor o amortiguamiento en la muestra.<sup>78</sup>

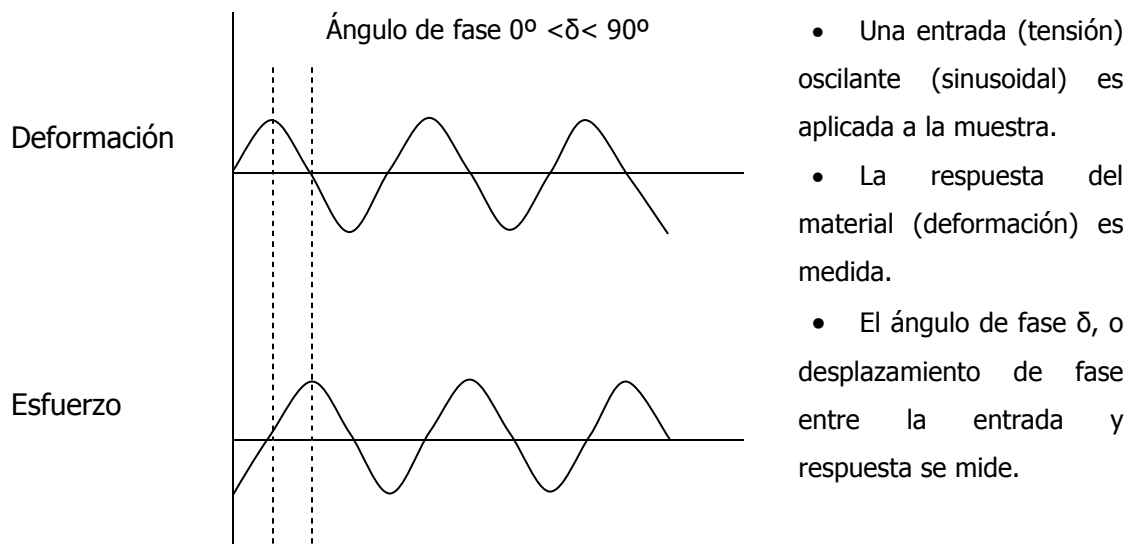


Figura V- 19. Principio básico de la operación de un DMA, una tensión es aplicada a la muestra y la deformación sinusoidal resultante es medida. La tensión y la deformación están fuera de fase.

El modulo dinámico en notación compleja es la relación tensión/deformación y representa la rigidez del material. La magnitud del módulo es:

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} = E' + jE'' \quad (V-18)$$

donde  $E'$  (parte real) es la componente de la razón entre la tensión y deformación aplicada en fase,  $E''$  (parte imaginaria) es la componente desfasada  $90^\circ$  de dicha razón. Las dos componentes del módulo están asociadas a significados físicos específicos,  $E'$  o módulo de almacenamiento, representa la rigidez de un material viscoelástico y es proporcional a la energía mecánica almacenada durante un ciclo de carga cuando esta

es sometida a una deformación, también se considera la respuesta elástica y corresponde a la energía totalmente recuperable. La componente  $E''$  o módulo de pérdida se relaciona con la energía disipada durante un ciclo de carga en forma de calor cuando se deforma la muestra. Es una medida de la energía vibratoria que se ha transformado y no se puede recuperar.

El amortiguamiento es el parámetro que evalúa la relación del módulo de pérdida al modulo de almacenamiento por ciclo de material y se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdida,  $\tan \delta$ , este se expresa como un número adimensional.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{V-19})$$

El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica; por tanto pueden moverse grupos pequeños y segmentos de cadena. Esto ocurre a bajas frecuencias en las proximidades de la  $T_g$ . Cualquier deformación mecánica macroscópica que experimente un polímero conlleva reajustes moleculares internos complicados. En un polímero cuando nos encontramos por debajo de la transición vítrea podemos decir que el amortiguamiento puede ser pequeño, casi toda la energía almacenada en la deformación del material se recupera rápidamente cuando se elimina la tensión.  $E''$  es aproximadamente igual a  $E'$  porque  $E''$  es muy pequeño frente a  $E'$ . De esta forma  $\tan \delta$  es menor que 1, con valores alrededor de  $10^{-2}$ .<sup>79</sup>

##### 5. Operación de una celda de combustible

Los pasos involucrados para producir electricidad en una celda de combustible son básicamente 4 (figura V-20):<sup>80</sup>

*PASO 1. Transporte de reactantes.* Para que una celda de combustible produzca electricidad debe ser alimentada con un combustible y un oxidante. Esta tarea aparentemente simple puede ser bastante complicada. Cuando una celda de combustible es operada en corrientes altas, su demanda de reactantes es importante. Si los reactantes no son alimentados a la celda lo suficientemente rápido, el sistema

presentará un déficit. La entrada de reactivos es más efectiva usando placas de flujo bipolares en combinación con electrodos porosos. Las placas bipolares contienen muchos canales finos o ranuras para acarrear el gas y distribuirlo en la celda de combustible. La forma, tamaño y patrón de los canales de flujo pueden afectar significativamente el desempeño de la celda de combustible.

*PASO 2. Reacciones electroquímicas.* Una vez que los reactivos alcanzan los electrodos deben experimentar reacciones electroquímicas. La corriente generada por la celda de combustible (número de electrones por unidad de tiempo) está directamente relacionada a qué tan rápido proceden estas reacciones electroquímicas (número de reacciones por unidad de tiempo). Son deseables reacciones electroquímicas rápidas, las cuales producen corrientes altas de salida. Generalmente se usan catalizadores para incrementar la velocidad y la eficiencia de las reacciones electroquímicas.

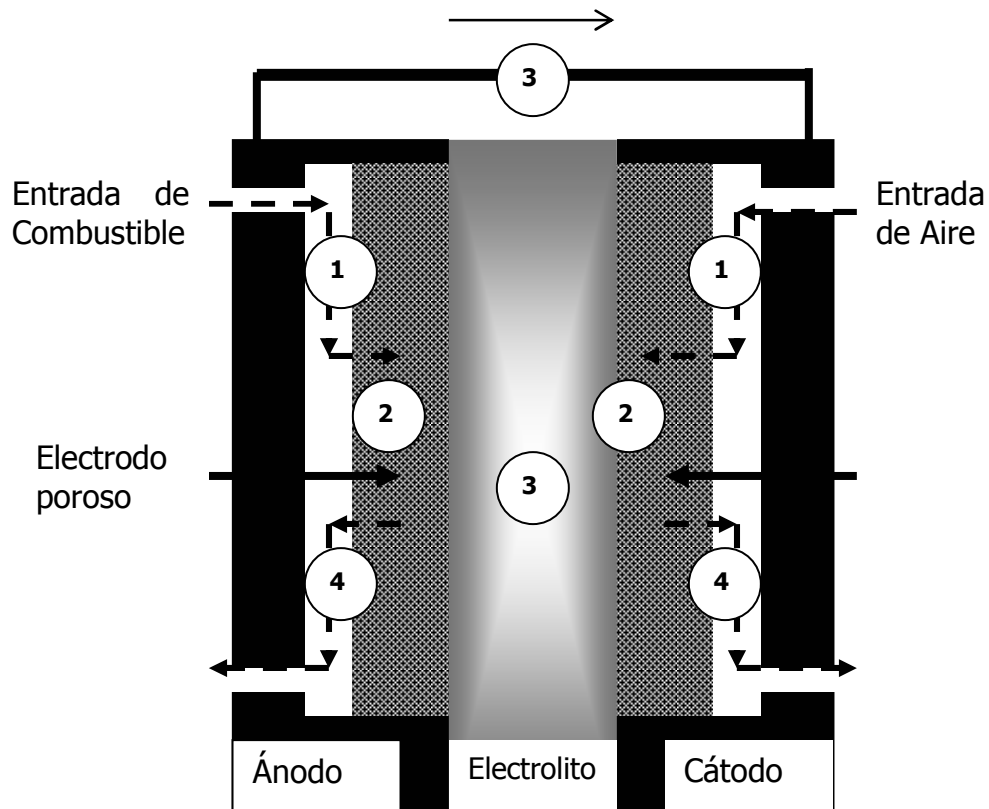


Figura V- 20. Pasos principales en la generación electroquímica de electricidad en una celda de combustible: (1) transporte de los reactivos; (2) reacción electroquímica; (3) conducción electrónica e iónica; (4) remoción del producto.

PASO 3. Conducción iónica (y electrónica). Las reacciones electroquímicas que ocurren en el paso 2 pueden producir o consumir iones y electrones. Los iones producidos en uno de los electrodos se deben consumir en el otro electrodo. Lo mismo ocurre para los electrones. Para mantener el balance de carga, estos iones y electrones deben ser transportados del lugar donde son generados a donde son consumidos. Para los electrones este transporte ocurre muy fácilmente. Siempre y cuando una vía conductora de electrones exista, los electrones fluirán de un electrodo a otro. Para los iones, el transporte tiende a ser más complicado. Fundamentalmente esto es porque los iones son mucho más grandes que los electrones. Los electrolitos se usan para proporcionar el medio en el cual los iones fluyen. En muchos electrolitos, los iones se mueven por mecanismos de "saltos". Comparado al transporte de electrones, este proceso es mucho menos eficiente. Por lo tanto, el transporte iónico puede representar una importante pérdida debido a la resistencia que se genera ocasionando la reducción del desempeño de la celda de combustible. Para combatir este efecto, los electrolitos en tecnología de celdas de combustible se preparan tan delgados como sea posible para minimizar la distancia en la que la conducción iónica ocurrirá.

PASO 4. Remoción del producto. Además de la electricidad generada, todas las reacciones en una celda de combustible generarán por lo menos una especie. Las celdas de combustible  $H_2 - O_2$  generan agua. Si los productos no son removidos de la celda, éstos se acumularán con el tiempo y finalmente se detendrá el funcionamiento de la celda, evitando que combustible y oxidante sean capaces de reaccionar.

#### 5.1 Desempeño de una celda de combustible.

Una manera práctica y común de estudiar una celda de combustible es mediante un gráfico de sus características de corriente contra potencial. Este gráfico, llamado una curva de corriente – potencial ( $i - V$ ), muestra el voltaje de salida de la celda de combustible para una corriente dada. Un ejemplo típico de estas curvas se muestra en la figura V-21.

---

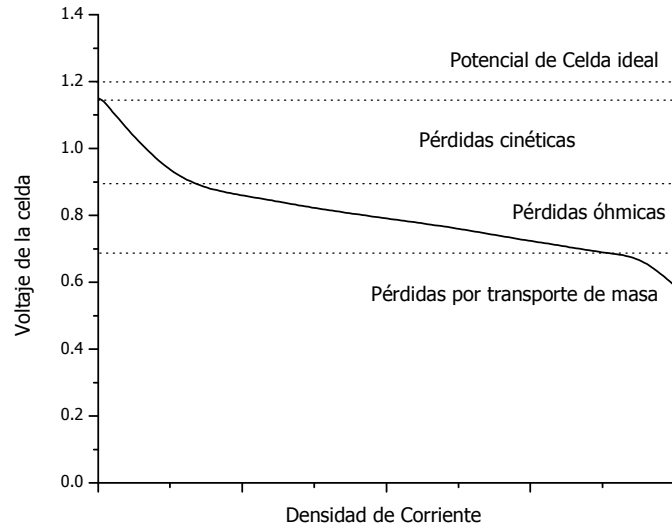


Figura V- 21. Curva de polarización.

La curva de polarización de una PEM se puede explicar, desde la termodinámica clásica y la electroquímica. Analizando una celda de combustible como un proceso completamente reversible, el potencial máximo generado (identificado como  $E$ ) debe corresponder a la fuerza electromotriz generada en la salida. El proceso es completamente reversible si la combinación de hidrógeno (o algún otro combustible disponible) y oxígeno en la celda de combustible produce agua y no genera pérdidas irreversibles de energía (por ejemplo pérdidas por calor). En el caso reversible, se puede asumir que el cambio en energía en el sistema (energía libre de Gibbs de formación) se convierte en energía eléctrica. Entonces

$$\Delta G(T, P, f_n) = -nNeE \quad (V-20)$$

ó

$$E = -\frac{\Delta G(T, P, f_n)}{nNe} \quad (V-21)$$

donde  $\Delta G$  es el cambio en energía libre de formación en el sistema,  $n$  el número de electrones transferidos durante la reacción (2 en el caso de hidrógeno),  $N$  el número de Avogadro y  $e$  la carga del electrón. La energía libre de Gibbs de formación depende de la temperatura ( $T$ ), presión ( $P$ ), y el estado de fase de los reactantes y productos



(líquido o gas,  $f_n$ ). Para todos los materiales en la celda de combustible en estado gaseoso, a presión atmosférica y temperatura alrededor de 80 °C, se puede calcular fácilmente  $E = 1.17$ . Este potencial puede tratarse como el máximo que puede obtenerse bajo la condición sin pérdidas. En un escenario ideal, este potencial debe ser independiente de la corriente eléctrica. En realidad las pérdidas no pueden evitarse y además otras limitaciones están presentes. Por lo tanto, el proceso es irreversible y resulta en potenciales de salida menores. Hay 4 tipos principales de pérdida en una celda de combustible<sup>81</sup>, los cuales dan un perfil característico a las curvas  $i - V$  para una celda de combustible. Cada una de estas pérdidas esta asociada con un paso básico en la celda de combustible

1. Pérdida por activación (pérdidas debido a las reacciones electroquímicas)
2. Pérdida por paso de combustible y corrientes internas
3. Pérdida óhmica (pérdidas debido a la conducción iónica y electrónica)
4. Pérdidas por concentración (pérdidas debido al transporte de masa)

El voltaje real de salida de una celda de combustible puede escribirse iniciando con el voltaje de salida predicho termodinámicamente y entonces restarle las caídas de potencial debido a las varias pérdidas.

$$V = E_{TD} - \eta_{act} - \eta_{ci} - \eta_{ohmica} - \eta_{conc} \quad (V-22)$$

Donde:

$V$  = Voltaje real de salida de la celda de combustible

$E_{TD}$  = Voltaje predicho termodinámicamente de salida de la celda de combustible.

$\eta_{act}$  = Pérdida de activación debido a la cinética de las reacciones electroquímicas.

$\eta_{ci}$  = Pérdida por paso de combustible y corrientes internas

$\eta_{ohmica}$  = Pérdida óhmica debido a la conducción iónica y electrónica.

$\eta_{conc}$  = Pérdidas de concentración debidas al transporte de masa.

---

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Reactivos

Para la preparación de las membranas híbridas a base de triacetato de celulosa se usaron diclorodimetilsilano (DCDMSi  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 97%) como monómero, tetraetoxisilano (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98% ABCR) y feniltrimetoxisilano (FTMeOSi  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 98%, Sigma – Aldrich) como agentes entrecruzantes, triacetato de celulosa (TAC, Aldrich) como el polímero orgánico y ácido dinonil naftalen sulfónico (ADNS, 50 % en heptano, Aldrich) como el acarreador protónico, éter etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ , 98%, Sigma – Aldrich) y diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 99.5%, Sigma – Aldrich) como disolventes y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (99.53%, J.T, Baker) para remover el exceso de agua.

Para la sulfonación del copolímero se empleó un copolímero de etileno-butileno/estireno 70/30, Calprene H 6120 suministrado por Repsol. El reactivo sulfonante se preparó con anhídrido acético, 98%, y ácido sulfúrico, 95%, ambos de Panreac. 1,2-dicloroetano (99.5%, Scharlau), cloroformo (99.95%, SDS), etanol (99.9%, Merck) e isopropanol (99.5%, Scharlau) se usaron como disolventes.

Para la preparación de las membranas híbridas a base del copolímero sulfonado se usaron diclorodimetilsilano ( $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , 97%) como monómero, TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  98%, ABCR) y FTMeOSi ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$  98%, Sigma-Aldrich) como agentes entrecruzantes, y éter etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$  98%, Panreac), cloroformo (99.95%, SDS), etanol (99.9%, Merck) y diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  99.9%, Fluka), como disolventes.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (99.53%, J.T. Baker) se usó para remover el exceso de agua presente.

### 2. Procedimientos

#### 2.1 Síntesis de la fase de silanos

La fase de silanos se fue preparada en dos pasos. El primero consiste en la hidrólisis y condensación del diclorodimetilsilano, para ello se disuelve el monómero diclorodimetilsilano (DCIDMeSi) en éter dietílico en una relación 1:2, posteriormente se

---

agrega agua hasta obtener una fase acuosa distinguible. Esta reacción de hidrólisis involucra un mínimo de 2 equivalentes de agua por cada mol del organodichlorosilano (figura VI-1).

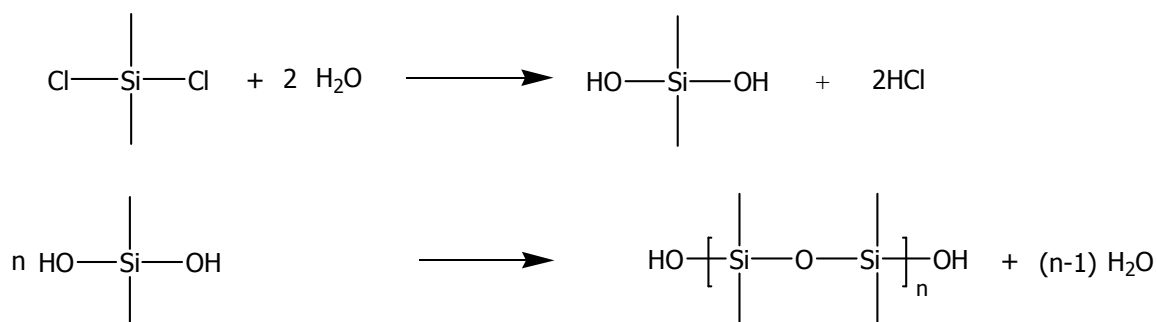


Figura VI- 1. Esquema de la síntesis del derivado del diclorodimetilsilano.

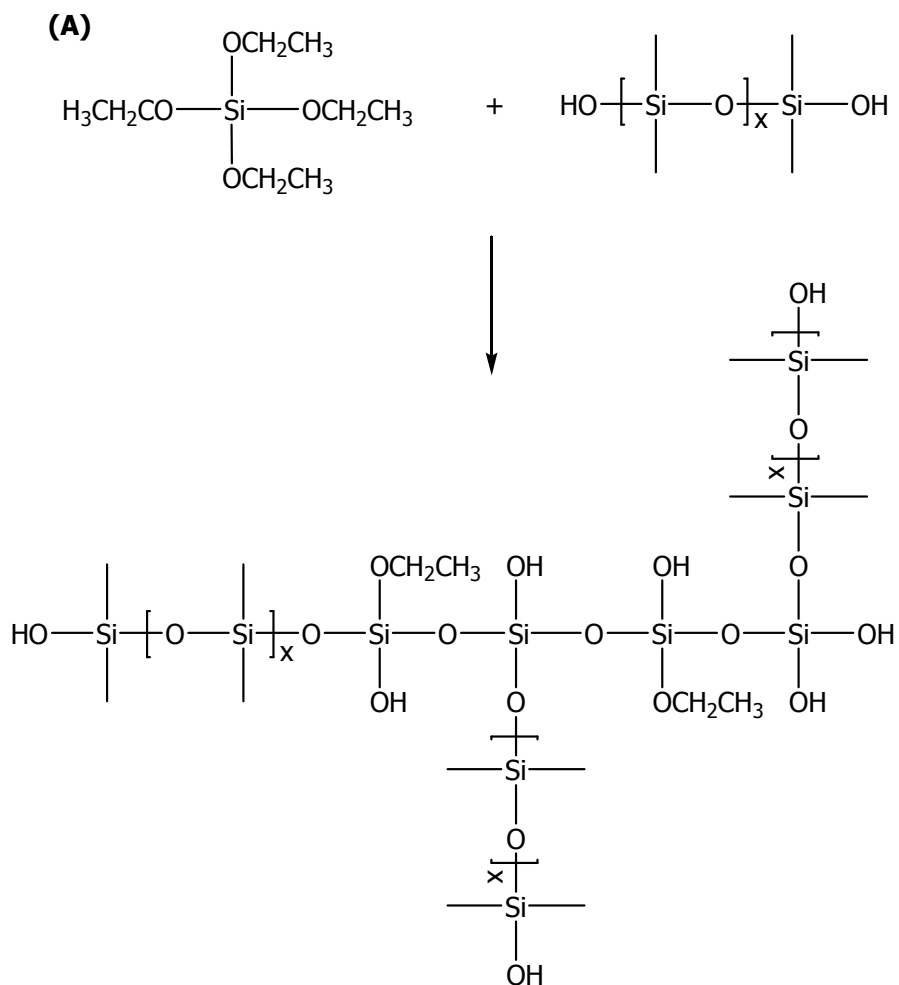
La vigorosa reacción de hidrólisis permite que los silanoles rápidamente puedan condensar uno con otro o con un clorosilano para formar el enlace siloxano. La extremada reactividad del monómero diclorosilano puede conducir a la formación de precipitados y mezclas heterogéneas aún antes de que el mezclado sea completo; por esta razón, durante la hidrólisis la reacción se mantiene fría para evitar una reacción masiva que podría dar lugar a la producción de sílica. Con la obtención de la fase acuosa, las fases se separan y el producto de interés, es decir el derivado del diclorodimetilsilano que se encuentra en la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio.

Por otro lado, si en el medio de reacción se tiene un agente entrecruzante, éste también se integrará a la red polimérica de la misma manera que una molécula de monómero y originará que el polímero se ramifique. En este trabajo se emplearon 2 agentes entrecruzantes por separado (figura VI-2), un monómero tetrafuncional tetraetoxisilano (TEOS) y un monómero trifuncional feniltrimetoxisilano (FTMeOSi) que contiene en su estructura una unidad orgánica que puede actuar como un modificador de red donde la estructura final de la red inorgánica estará modificada por el grupo orgánico.



Figura VI- 2. Estructura molecular de los agentes entrecruzantes (a) TEOS, (b) FTMeOSi.

En el segundo paso para obtener las fases de silanos, el agente entrecruzante (con una proporción  $\sim$  de 2 unidades de DCIDMeSi por cada grupo alcoxido) se agrega a la fase extraída que contiene el derivado del diclorodimetilsilano. El producto obtenido es una mezcla líquida y se le denomina fase de silanos (FS) (figura VI-3). Si la condensación de los grupos continúa, la viscosidad de la disolución se incrementa hasta convertirse en un sólido.



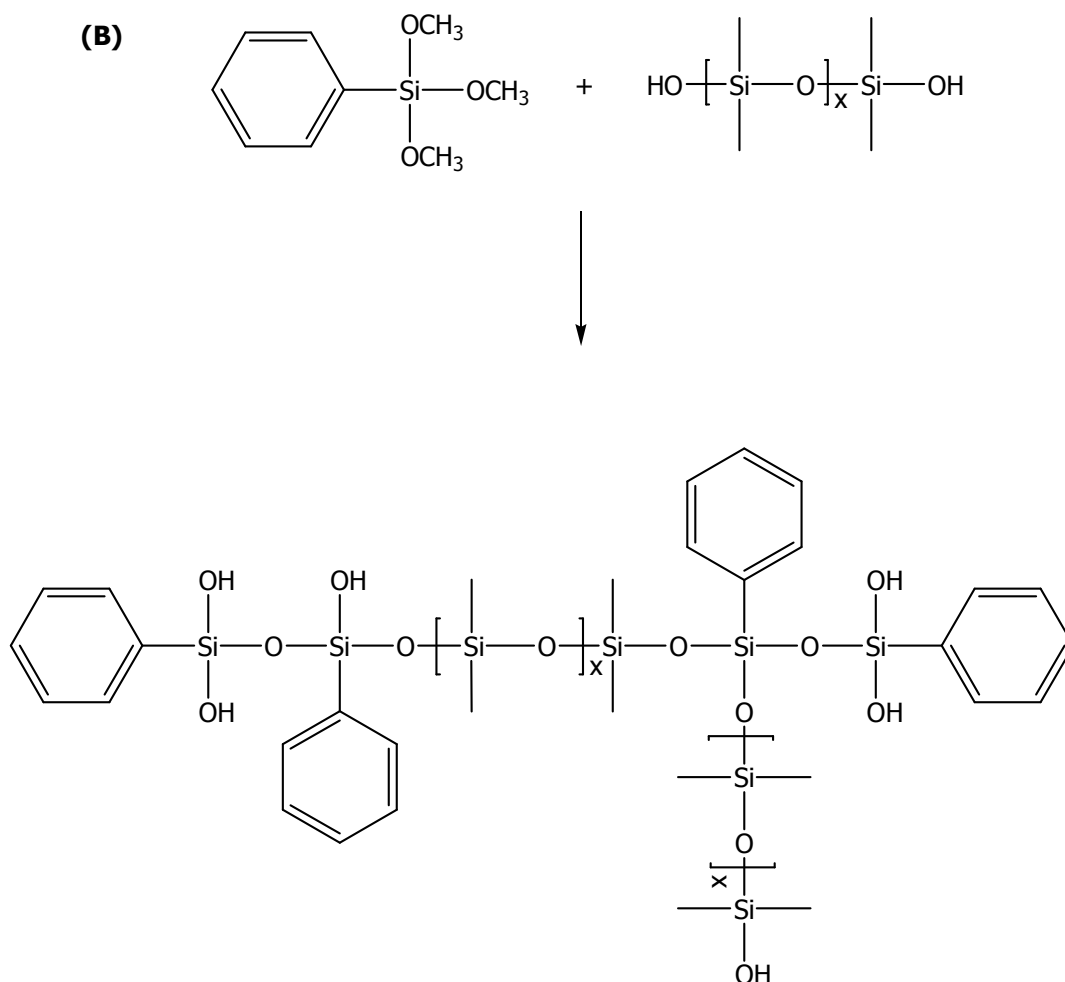


Figura VI- 3. Esquema de la síntesis de las fases de silanos preparadas con (A) TEOS (FS(TEOS)) y (B) FTMeOSi (FS(FTMeOSi)).

## 2.2 Preparación de las membranas híbridas a base de triacetato de celulosa (TAC).

Las membranas fueron preparadas como sigue: el triacetato de celulosa y el compuesto sulfonado se disolvieron en diclorometano; a esta mezcla se agregó la fase inorgánica previamente preparada y se agitó durante 1 hora, la mezcla resultante se colocó en una caja Petri de teflón y se mantuvo a temperatura ambiente hasta la evaporación completa del disolvente. Las membranas obtenidas son flexibles, pero si éstas continúan bajo condiciones atmosféricas llegan a ser quebradizas, por tanto, para evitar el entrecruzamiento extensivo se colocan en agua.

### 2.3 Sulfonación del copolímero HSBS.

El HSBSs se preparó mediante el siguiente procedimiento descrito por Makowski.<sup>82</sup> 100 g de copolímero se disolvieron en 750 mL de dicloroetano y se colocaron en un reactor equipado con 4 entradas, agitación mecánica, embudo de adición, entrada y salida de nitrógeno. El sistema se llevó a 60 °C, y entonces se inició la adición del reactivo sulfonante, sulfato de acetilo, el cual se prepara adicionando lentamente ácido sulfúrico concentrado (113 mL) al anhídrido acético (293 mL) disuelto en dicloroetano (600 mL) y manteniendo agitación constante y la temperatura por debajo de los 0°C (figura VI-4). Al finalizar la adición del reactivo sulfonante la reacción continúa durante tiempo variable (65, 110 y 150 minutos) (figura VI-5) hasta su terminación por la adición de alcohol isopropílico y precipitación en agua caliente. El producto obtenido es lavado con grandes volúmenes de agua caliente (para eliminar disolvente y sulfato de acetilo). Posteriormente, el producto es lavado y filtrado en una celda de ultrafiltración. El producto es secado con vacío hasta peso constante.

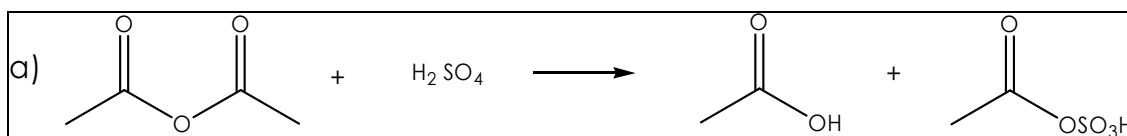


Figura VI- 4. Esquema de la formación del sulfato de acetilo.

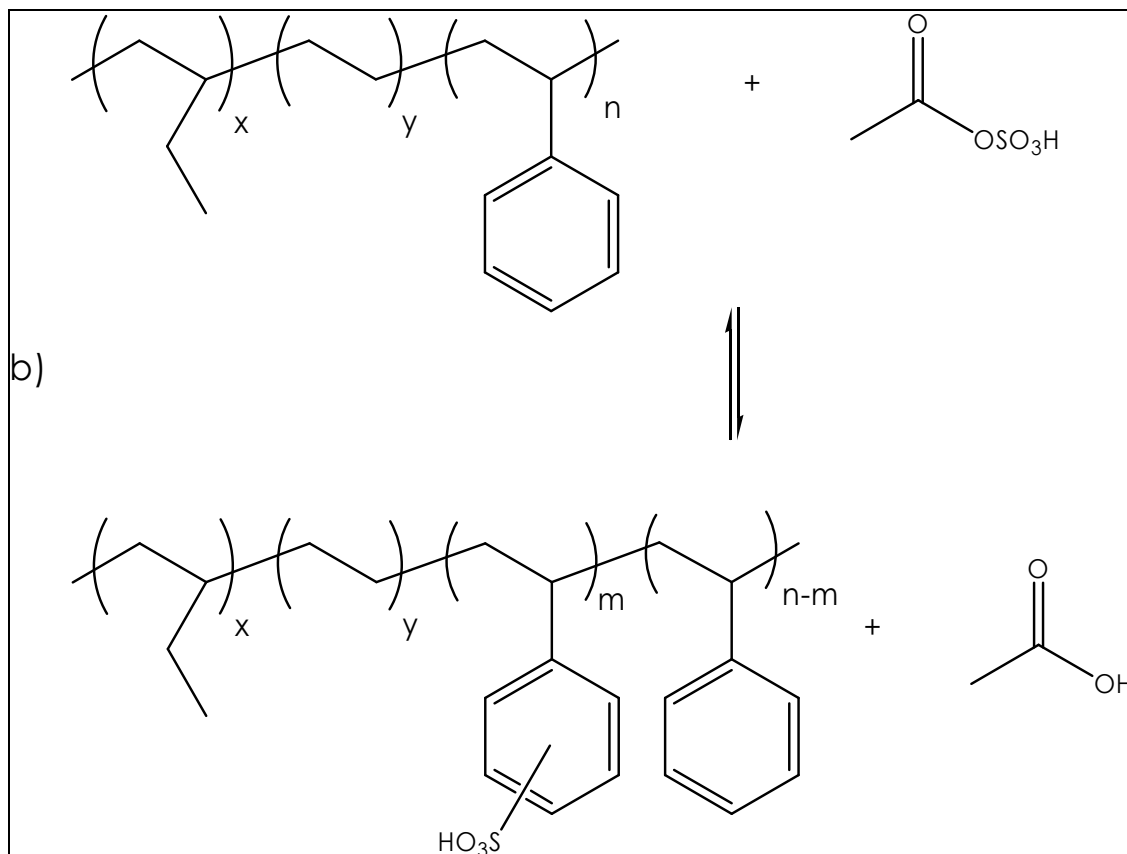


Figura VI- 5. Sulfonación del copolímero HSBS.

## 2.4 Preparación de membranas a base de HSBSs.

### 2.4.1 Preparación de membranas de HSBSs.

Las membranas de HSBSs se prepararon disolviendo el copolímero sulfonado seleccionado en una mezcla de cloroformo:etanol 90:10 para obtener una disolución al 2 %, esta disolución se coloca en una caja petri y se permite la evaporación del disolvente a 48 °C en la caja tapada.

### 2.4.2 Preparación de membranas híbridas

Se prepara una disolución del copolímero sulfonado seleccionado como se mencionó previamente. Se agrega la fase de silanos, ya sea FS(TEOS) o FS(FTMeOSi), con la proporción elegida con respecto al copolímero. Las membranas se prepararon con un 70, 80, 90 y 95 % (w/w) de copolímero sulfonado así por ejemplo se obtuvieron con la FS(TEOS), las membranas HFST70, HFST80, HFST90, y HFST95, respectivamente,

---

asimismo se prepararon membranas con la FS(FTMeOSi), membranas HFSF70, HFSF80, HFSF90, HFSF95.

Las mezclas se agitan durante 1 hr para su completa integración con el fin de obtener una película homogénea al evaporar el disolvente, finalmente se colocan en una caja Petri de teflón y se permite la evaporación del disolvente a 48 °C.

## 2.5 Estudios de caracterización

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

La resonancia magnética nuclear (RMN) de líquidos se realizó en un espectrómetro Varian Unity Inova con una frecuencia de resonancia de 300 MHz. Para los análisis se preparó una disolución de 1 – 2.5 % en peso de polímero en  $\text{CDCl}_3$ ; el tetrametilsilano (TMS) se usó como estándar interno.

La resonancia magnética de sólidos se realizó en un equipo Bruker Avance–II 300, con una frecuencia de resonancia de 75.46 MHz para  $^{13}\text{C}$  y de 59.62 MHz para  $^{29}\text{Si}$ . Se utilizó una sonda CP-BB de 4 mm de diámetro. Las muestras se empacaron en rotores de óxido de zirconio de 4 mm y se giraron a una velocidad de 5kHz (5000 revoluciones por segundo). Los pulsos de contacto en los experimentos  $^{13}\text{C}$  CPMAS fueron de 1 ms.

La conductividad protónica de la membrana se determinó por EIS usando un potencióstato Solartron SI 1287 acoplado a un analizador de impedancia Solartron SI 1260, controlados por computadora usando el software Zplot versión 2.0b, de Scribner Associates Inc. Las mediciones se realizaron sobre una celda diseñada *ad hoc* en el modo de impedancia AC de 2 electrodos, en el intervalo de frecuencia de 0.1 –  $1 \times 10^6$  Hz. El voltaje aplicado fue de 0.1 V de amplitud. Para medir la conductividad, la muestra se colocó entre 2 electrodos de acero inoxidable de 25  $\text{cm}^2$ , con un área expuesta de 1  $\text{cm}^2$ . Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. Las medidas de

---



impedancia fueron ejecutadas en membranas secas y después de equilibrarlas con agua. La conductividad de las membranas fue calculada usando la medida de resistencia a través de la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad \text{Ecuación VI- 1}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad (S/cm) del material, L el espesor de la membrana (cm), R la resistencia medida de la membrana ( $\Omega$ ) y A el área geométrica de la membrana (cm<sup>2</sup>). Los valores reportados corresponden a un promedio de 2 replicas, la desviación observada esta dentro del  $\pm 7$  %.

Muchos grupos han estudiado la conductividad de las membranas de Nafion, predominantemente usando espectroscopia de impedancia de corriente alterna, pero bajo diferentes condiciones. Esta variedad de factores ha dado como resultado que los valores de conductividades protónicas publicados se encuentren en un amplio intervalo.<sup>83</sup> Por esta razón, se consideró una membrana de Nafion 115 pretratada como referencia para la evaluación de las membranas preparadas en este trabajo. El pretratamiento de la membrana de Nafion consistió en colocarla en una disolución al 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y ebullición durante 1 hora para eliminar impurezas orgánicas, posteriormente se enjuagó con agua desionizada y se sumergió en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (80°C) durante otra hora para eliminar impurezas metálicas, finalmente se colocó en agua deionizada en ebullición durante otra hora.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA 851e bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de 10 ml/min. La muestra ( $\approx 10$  mg) se colocó en una cápsula de platino y los experimentos se realizaron en el intervalo de temperatura de 25 °C a 300 °C.

La capacidad de absorción de agua de las membranas basadas en TAC se determinó mediante la diferencia entre el peso de la membrana seca y después de hidratar. Para obtener el peso de la membrana hidratada ésta se equilibrio con agua destilada a temperatura ambiente durante un tiempo variable (1-21 días). Las membranas húmedas

se secaron cuidadosamente con papel absorbente y se pesaron. La absorción de agua (porcentaje en peso) se determinó de la ecuación:

$$\text{Contenido\_agua} = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{Ecuación VI- 2}$$

Donde  $W_h$  y  $W_s$  son los pesos de las muestras hidratadas y secas, respectivamente.

En el caso de las membranas preparadas a base del copolímero sulfonado el procedimiento fue prácticamente el mismo sólo que en este caso para obtener el peso de la membrana seca las muestras fueron secadas al vacío por 8 horas antes de pesarlas.

La capacidad de intercambio iónico (IEC, de sus siglas en inglés) se determinó por un método convencional, en el cual una cantidad conocida de membrana (~1 g) en la forma ácida se colocó en 25 mL de NaCl 3 M bajo agitación continua durante no menos de 48 horas. La cantidad de  $H^+$ , que pasó a la disolución proveniente de la membrana, se determinó mediante la titulación con NaOH 0.1 M usando fenolftaleína como indicador.

Para la determinación del número ácido total, (NA), el copolímero (1 g) se disolvió en 25 mL de una mezcla cloroformo:etanol (90/10), y la disolución se valoró con NaOH etanólico 0.1 N hasta que la fenolftaleína cambió a rosa. El valor de número ácido (NA) es el número de miligramos de hidróxido de sodio que son necesarios para neutralizar 1 g de material.

La concentración de azufre elemental en el copolímero sulfonado se determinó con un analizador elemental LECO CHNS-932.

El comportamiento térmico de las muestras fue analizado en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Mettler TC15. La cantidad de muestra analizada fue entre 9 – 11 mg, en un intervalo de temperatura de -100 – 300 °C. La velocidad de calentamiento empleada fue de 30 °C/min. La calibración de temperaturas y energías se llevó a cabo con un estándar de In, Pb y Zn.

La cantidad de agua congelable se determinó también mediante DSC. Para ello las muestras hidratadas se colocaron en el calorímetro a temperatura ambiente y se enfriaron a -50 °C, después de mantener a la muestra a -50 °C durante 3 minutos, inmediatamente se elevó la temperatura a una velocidad de 5 °C/minuto hasta 50 °C. La cantidad de agua bajo el pico endotérmico se calculó asumiendo que el calor de fusión del agua libre en la membrana es la misma que el del agua pura (334 J/g).<sup>84</sup>

El contenido de agua enlazada derivado de la vinculación de enlaces hidrógeno con grupos sulfónicos en el polímero se calculó por la diferencia entre el contenido de agua total y agua libre ecuación (VI-3), ya que la congelación o fusión del agua enlazada usualmente es imposible de observar por la fuerte asociación con la matriz.

$$Agua_{Enlazada} = Agua_{Total} - Agua_{congelable} \quad \text{Ecuación VI- 3}$$

dónde  $Agua_{enlazada}$  es el % de agua interaccionando fuertemente con la membrana,  $Agua_{Total}$  es el % de hidratación con respecto a la membrana seca calculado con la ecuación VI-2 y el  $Agua_{congelable}$  es el % de agua interaccionado débilmente con la membrana, determinada del área bajo el pico endotérmico determinada mediante DSC.

Para los análisis de termogravimetría acoplada a espectrometría de masas se usó un equipo TGA Q500. Los gases involucrados fueron monitoreados en línea y analizados con un espectrómetro de masas Omnistar Pfeiffer Vacuum. La masa promedio analizada fue de 15 mg que fueron sometidos a calentamiento desde temperatura ambiente hasta 820 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo flujo de helio.

El análisis mecánico – dinámico (DMA) se llevó a cabo en un equipo Mettler DMA 861 – e y analizado a 3 frecuencias: 10, 20 y 25 Hz, en un intervalo de temperaturas de -100 °C a 300 °C con una velocidad de calentamiento de 3 °C/minuto. La fuerza aplicada fue de 10 N, los desplazamientos 8 - 12 μm, dependiendo de cada caso.

---

Para la obtención de las curvas de polarización se usó un sistema experimental para ensayos en monocelda PEMFC. La monocelda, presenta un área efectiva de  $5 \text{ cm}^2$  y se compone de un par de placas bipolares y una manta calefactora fijada a la placa bipolar para variar la temperatura de los ensayos. Para las mediciones de las curvas de polarización, las membranas fueron inmersas en agua deionizada durante pocos minutos antes de colocarlas en la celda entre dos electrodos idénticos hechos de una capa de catalizador ( $0.7 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ ) soportada en carbón vulcan XC-72 (E-TEK Division). Las curvas de polarización se evaluaron a diferentes temperaturas 60, 70, 80 y, en algunos casos, a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , con hidrógeno en el ánodo y oxígeno en el cátodo. Ambos gases fueron previamente hidratados pasándolos por contenedores con agua a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para mantener el nivel de hidratación y se manejaron 2 presiones (1 y 2 bar) en ánodo y cátodo.<sup>85</sup>

Las muestras se analizaron con un microscopio electrónico de barrido (Philips XL30 equipado con filamento de tungsteno), acoplado con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X. Las micrografías se obtuvieron empleando energía de 15 KV. Para la obtención de los espectros de Rayos X, se empleó un detector SUTW-Sapphire con una resolución de 131.2 eV.

Para estudiar las superficies de las membranas a base TAC se usó un microscopio de barrido por sonda AUTOPROBE – CP Park Instrument, en el modo de contacto, usando cantilever ML06A.

El paso de hidrógeno a través de las membranas se midió a diferentes temperaturas por cronoamperometría utilizando un potencióstato Autolab PGStat 30, alimentando hidrógeno y nitrógeno humidificados a la celda (50 mL/min). El ánodo fue el electrodo normal de hidrógeno como referencia y el cátodo el electrodo de trabajo. El potencial fue tomado por pasos de 0.2 a 0.5 V con incrementos de 0.1 V y con 180 s de duración cada uno. La densidad de corriente en el estado de equilibrio corresponde al flujo de hidrógeno a través de la membrana.

---

## VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Caracterización de las redes a base de silicios (fase de silanos).

Los compuestos híbridos obtenidos por la formación de enlaces siloxano (Si – O – Si) son un conjunto importante de materiales, desde los silicatos inorgánicos a los polisiloxanos modificados orgánicamente. Todos estos materiales basados en siloxanos se prepararon mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores sol gel.<sup>86</sup> Cuando la estabilidad mecánica es un parámetro importante, como es el caso de la preparación de membranas con un espesor entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , uno o más grupos polimerizables adicionales deben unirse al átomo de silicio para permitir el entrecruzamiento polimérico. Los grupos orgánicos, covalentemente unidos al átomo de silicio, resisten la hidrólisis en el proceso de síntesis, al variar estos sustituyentes en longitud, rigidez, geometría de sustitución y funcionalidad podemos modificar sus propiedades totales, tales como porosidad, estabilidad térmica, claridad óptica, resistencia química, propiedades mecánicas, permeabilidad y propiedades eléctricas.<sup>87</sup> La estructura química de las fases de silanos se determinó mediante ATR/FTIR, RMN de líquidos y de sólidos

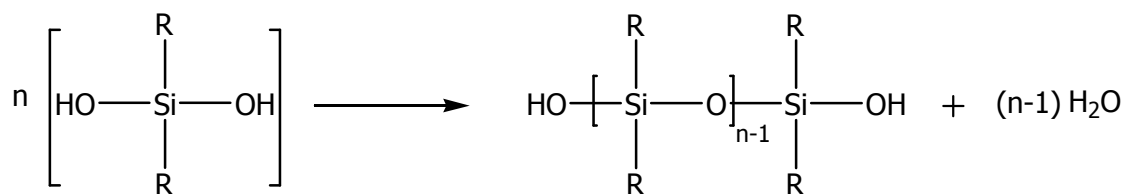
#### 1.1 FTIR

Las propiedades de un polímero pueden modificarse usando varias estrategias. En este caso se incrementó la temperatura de reacción a 50 °C empleando diferentes tiempos de reacción con el objeto de promover la formación de la red inorgánica y, consecuentemente, incrementar la fuerza mecánica de la fase de silanos y, por tanto, la de la membrana.

El monómero usado  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ , presenta enlaces Si–Cl los cuales son fácilmente hidrolizados para formar los dihidrosilanos que tienen la tendencia a eliminar moléculas de agua para formar enlaces Si–O–Si muy fuertes y estables. Cabe mencionar que de los cuatro ligandos que posee el monómero empleado, dos son reactivos y dos no lo son,

por lo tanto, tal compuesto sólo puede polimerizar de forma lineal o como anillos (figura VII-1).<sup>88</sup>

(a) Cadenas



(b) Anillos

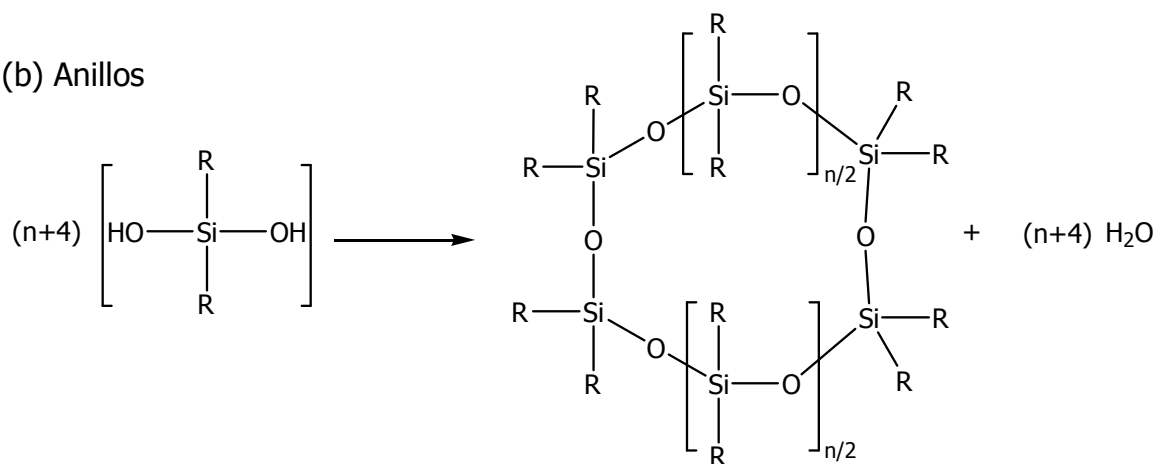


Figura VII- 1. Esquema de la formación de (a) cadenas y (b) anillos por monómeros bifuncionales.

Por otro lado, un agente entrecruzante tetrafuncional como el TEOS ocasionará que el polímero se ramifique en mayor medida que un monómero trifuncional como es el FTMeOSi. Los productos obtenidos usando TEOS y FTMeOSi como agentes entrecruzantes se denominan fase de silanos a base de TEOS (FS(TEOS)) y fase de silanos a base de FTMeOSi (FS(FTMeOSi)), respectivamente. Controlando las condiciones de reacción se puede determinar cuántas de las funcionalidades serán capaces de condensarse y, consecuentemente, cuanta ramificación ocurrirá.<sup>88, 89</sup>

En la figura VII-2 se presentan los espectros de FTIR para las FS(TEOS) y FS(FTMeOSi) respectivamente, obtenidas a temperatura ambiente y a 50 °C con diferentes tiempos de reacción. En todos los espectros es posible observar bandas en 1258 cm<sup>-1</sup> y 793 cm<sup>-1</sup>

que indiscutiblemente corresponden a vibraciones de deformación simétrica ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) Si-CH<sub>3</sub>) y asimétrica ( $\rho(\text{CH}_3)$ ) Si-CH<sub>3</sub>) de los grupos metilo unidos al silicio, provenientes del diclorodimetilsilano. En la región de 1090 – 1010 cm<sup>-1</sup> se observan las vibraciones correspondientes a los grupos Si – O – Si y Si – O – C. La intensidad de la señal inicial con un máximo en ~1056 cm<sup>-1</sup> se divide en dos en función del tiempo de reacción a 50 °C. La absorbancia de la señal en aproximadamente 1013 cm<sup>-1</sup> aumenta continuamente con respecto a la de 1056 cm<sup>-1</sup>. Este efecto se observa con ambos agentes entrecruzantes. La variación de intensidad en las bandas puede reflejar conversión de los grupos Si – O – C (1056 cm<sup>-1</sup>) a Si – O – Si (1013 cm<sup>-1</sup>), indicando un incremento en el entrecruzamiento.

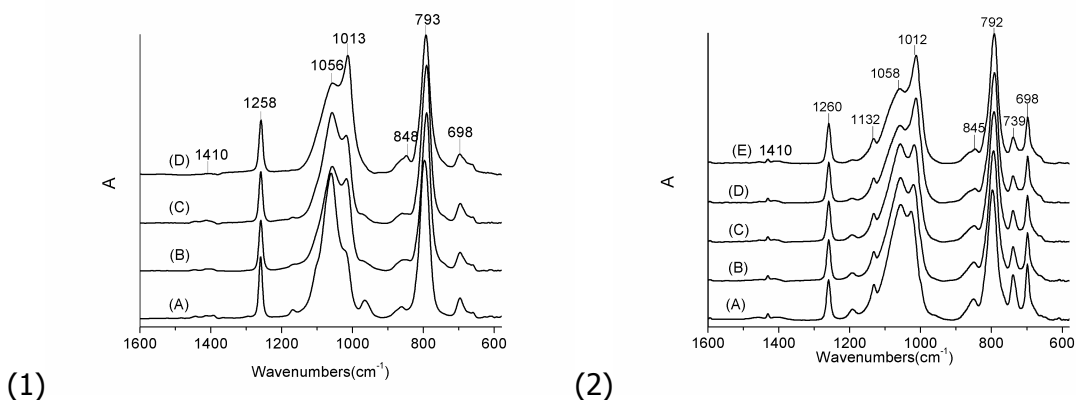


Figura VII- 2. Espectros de FTIR de: (1) FS(TEOS) y (2) FS(FTMeOSi) preparando las fases de silanos a (A) temperatura ambiente y (B), (C), (D), (E) a 50 °C con diferentes tiempos de reacción.

Este hecho se puede observar mejor graficando la relación de absorbancia entre la señal en 1013 cm<sup>-1</sup> y en 1056 cm<sup>-1</sup> (figura VII-3)

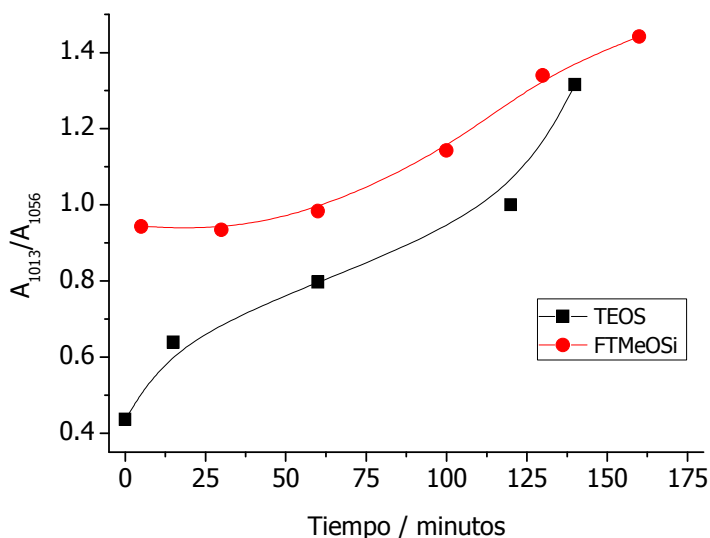


Figura VII- 3. Seguimiento de la evolución de las fases de silanos a 50°C,  $A_{1013}/A_{1056}$ .

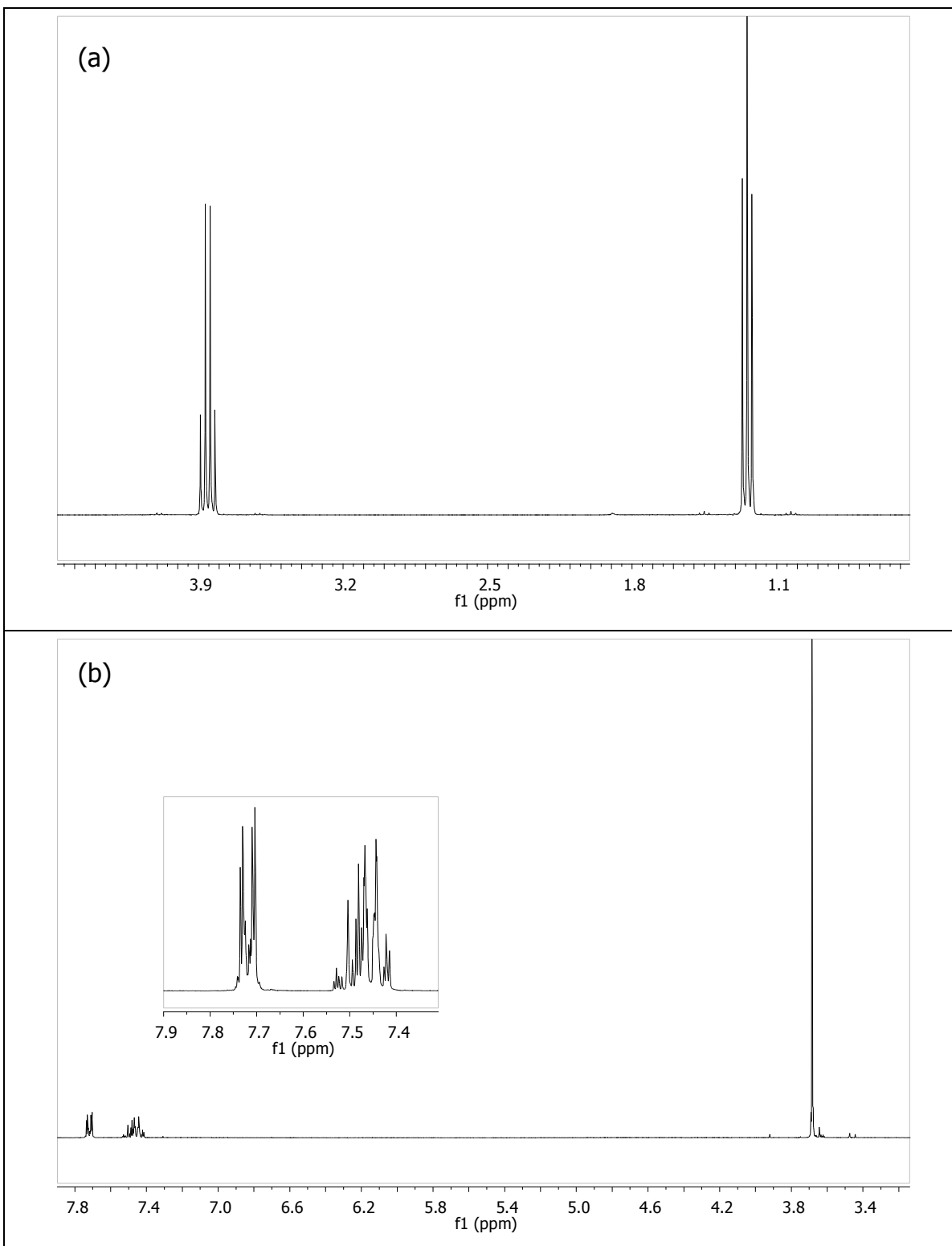
Las relaciones de absorbancia se incrementan en función del tiempo de reacción indicando que hay un cambio en los enlaces Si–O–Si y Si–O–C. Este hecho implica que tiempos de reacción más largos dan lugar a una copolimerización más extensiva entre el agente entrecruzante y el DCDMeSi lo que da lugar a un mayor entrecruzamiento.

## 1.2 RMN de líquidos.

Los espectros de  $^1\text{H}$  y de  $^{29}\text{Si}$  de los dos agentes entrecruzantes disueltos en  $\text{CDCl}_3$  se muestran en las figuras VII-4 y VII-5, respectivamente.

En los espectros de  $^1\text{H}$  del TEOS; el grupo metileno ( $\delta$ , 3.85) se encuentra más desprotegido por el oxígeno en comparación con el grupo metilo ( $\delta$ , 1.23) y consecuentemente el grupo metileno se encuentra a campo más bajo (mayor  $\delta$ ) que el metilo. Por otro lado, en el espectro del FTMeOSi se observan los protones del aromático en la región de 7.8 – 7.2 ppm, los 9 protones de los metóxidos se encuentran en 3.6 ppm.



Figura VII- 4. Espectros de  $^1\text{H}$  a)TEOS y b)FTMeOSi

Los espectros de resonancia de  $^{29}\text{Si}$  sólo presentan un tipo de silicio en ambos monómeros, para el TEOS en -81.6 ppm, correspondiendo a un silicio tetrafuncional (Q) y para el FTMeOSi en -54.5 ppm, correspondiendo a uno trifuncional (T).

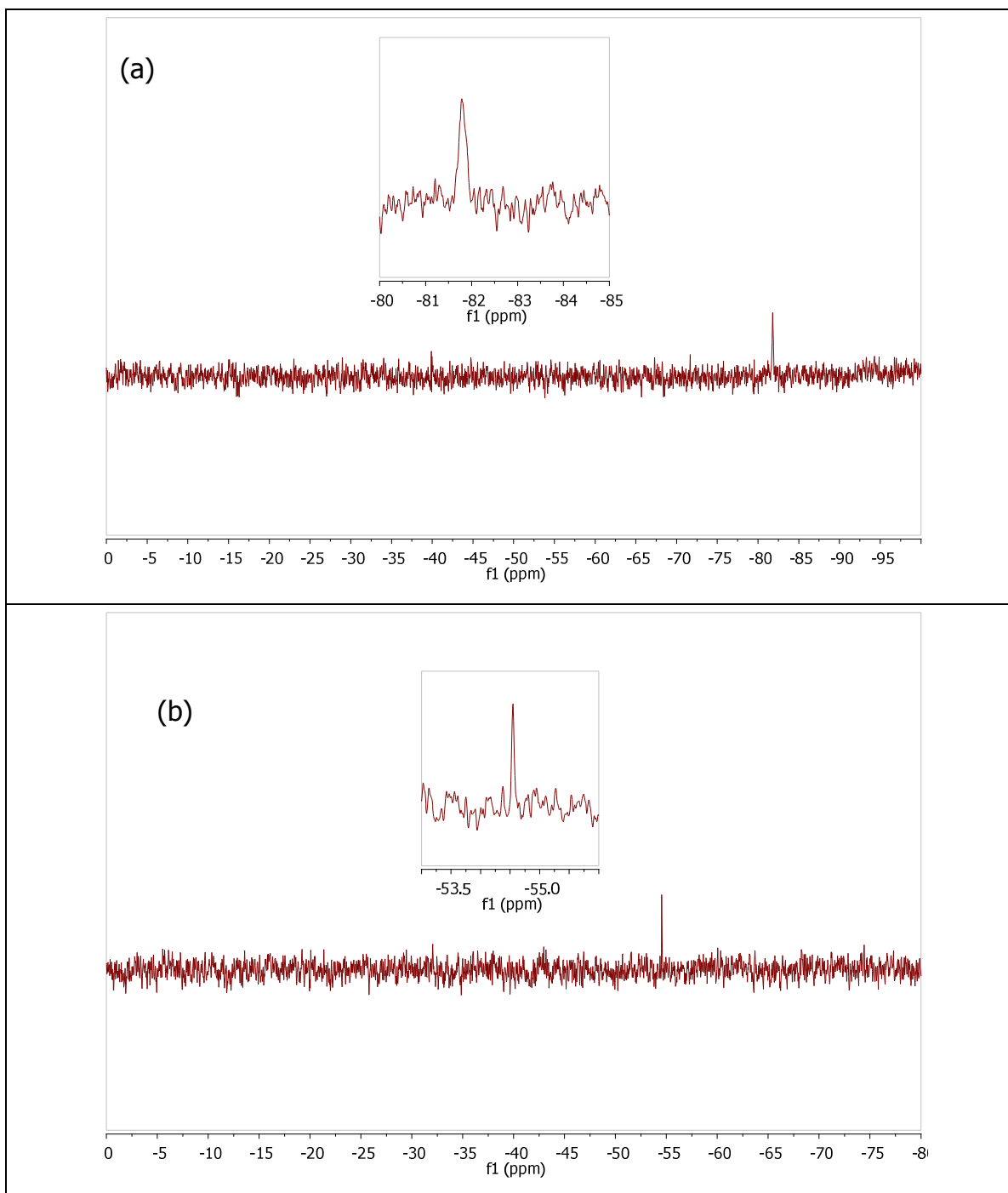


Figura VII- 5. Espectros de  $^{29}\text{Si}$ : a)TEOS b)FTMeOSi.

---

Los primeros pasos de la polimerización son muy importantes porque ellos determinan las subunidades de las cuales está hecho el polímero, y finalmente las propiedades del material, es por esto que en este trabajo se estudiaron las fases de silanos (FS(TEOS) y FS(FTMeOSi)) previas a su incorporación en la membrana (forma líquida y sólida) e integradas en una membrana.

Cabe mencionar que el DCDMeSi es un monómero con funcionalidad 2, del cual sólo se esperan estructuras lineales o cíclicas, en tanto que de los agentes entrecruzantes TEOS y FTMeOSi con funcionalidades 4 y 3 se pueden obtener un sin número de estructuras que crecen con el tamaño del polímero.

En el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de la fase silanos preparada con TEOS, las señales de los metilenos y metilos pertenecientes a los grupos etóxidos del TEOS se mantienen y aparece una nueva señal en 0.12 ppm, perteneciente a los metilos del derivado del DCDMeSi (figura VII-6a); por otro lado, la integración señala que por cada etóxido presente en la fase de silanos tenemos 1.76 unidades de DCDMeSi, el valor teórico es de 1.82 unidades de DCIDMeSi por cada grupo etoxido, con esto se corrobora que la relación se mantiene aproximadamente igual a lo que se calculo.

En RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la fase de silanos preparada con TEOS (figura VII-6b) se observan 4 señales, en -19.06, -21.48 y -21.92 que pertenecen a los silicios proveniente del DCDMeSi difuncional, el cual al polimerizarse podría dar origen en campo bajo (-19.06 ppm) a los silicios de grupos finales o a tetrámeros cíclicos<sup>90</sup> y en campo alto (-21.48 y -21.92 ppm) a los átomos de silicio dentro de la cadena. La señal en -81.72 ppm se atribuye al átomo de silicio del TEOS.

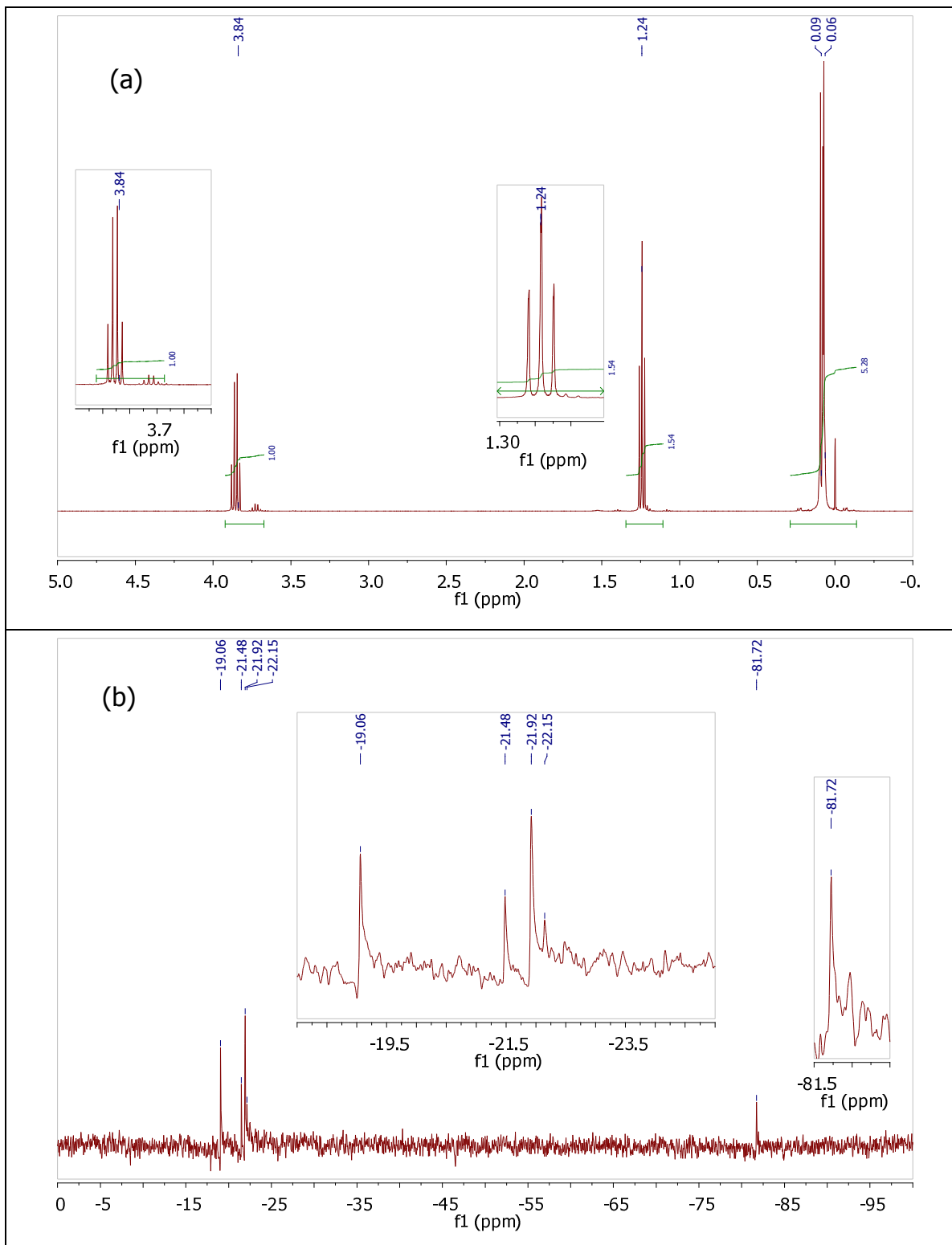
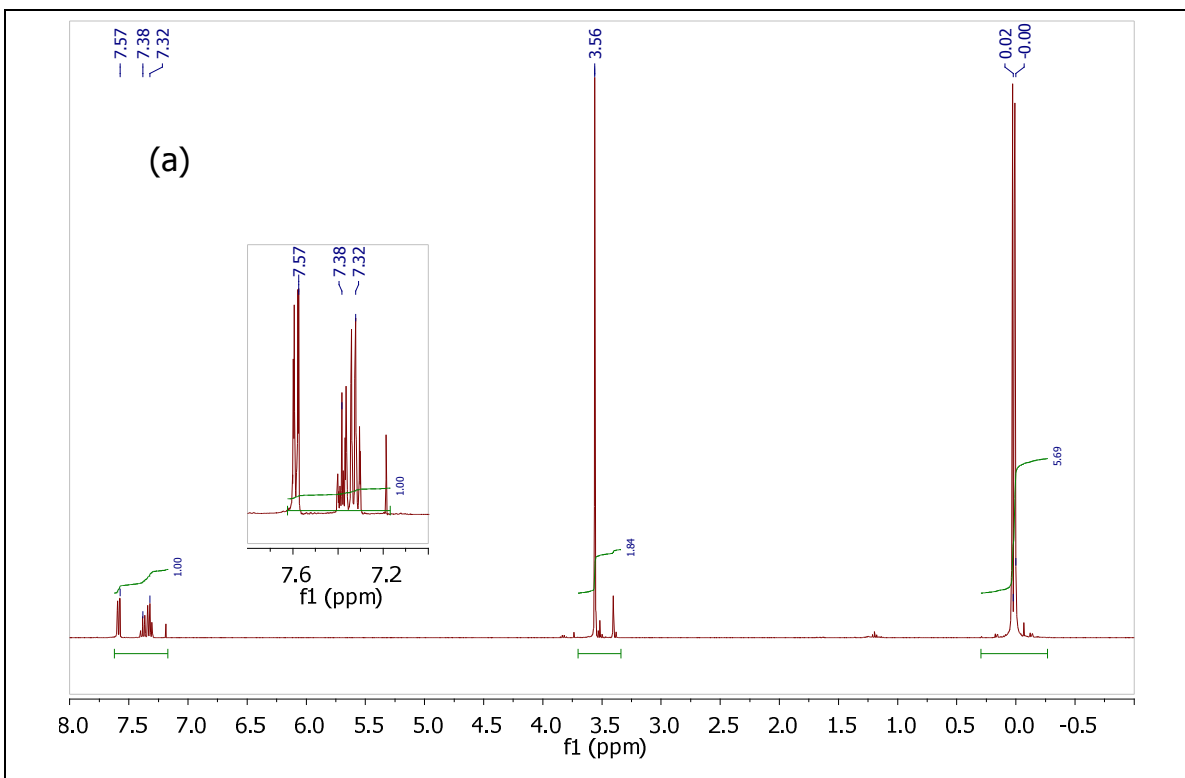


Figura VII- 6. Espectros de resonancia de la mezcla en estado líquido de silanos usando TEOS como agente entrecruzante: a)  $^1\text{H}$  y b)  $^{29}\text{Si}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de la fase de silanos preparada con FTMeOSi (figura VII-7a) presentan, al igual que la preparada con TEOS, las señales del agente entrecruzante y una adicional correspondiente a los metilos del derivado de DCDMeSi ( $\delta$ , 0.15). Al realizar la integración de las señales se obtiene que por cada metóxido encontramos 1.66 unidades de DCDMeSi, el valor teórico es de 2 unidades de DCDMeSi por cada grupo metóxido.

Con estos datos se puede decir que en ambos sistema se encuentra una relación similar entre el monómero DCDMeSi y las funcionalidades de los agentes entrecruzantes.

Por otro lado, en el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la FS(FTMeOSi) (figura VII-7b), se observan 3 señales en  $-19.04$ ,  $-21.46$  y en  $-21.90$  ppm que nuevamente se atribuyen al derivado del DCDMeSi, adicionalmente encontramos la señal en  $-54.43$  ppm que se atribuye al silicio trifuncional del FTMeOSi.



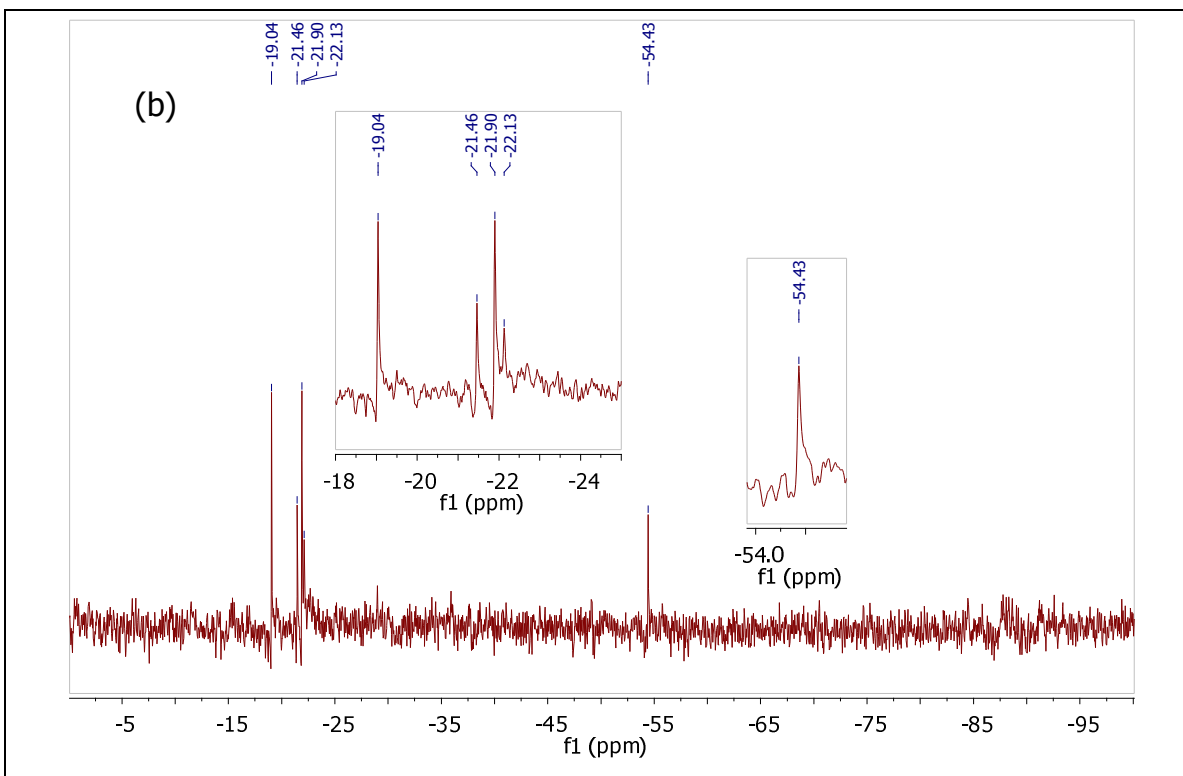
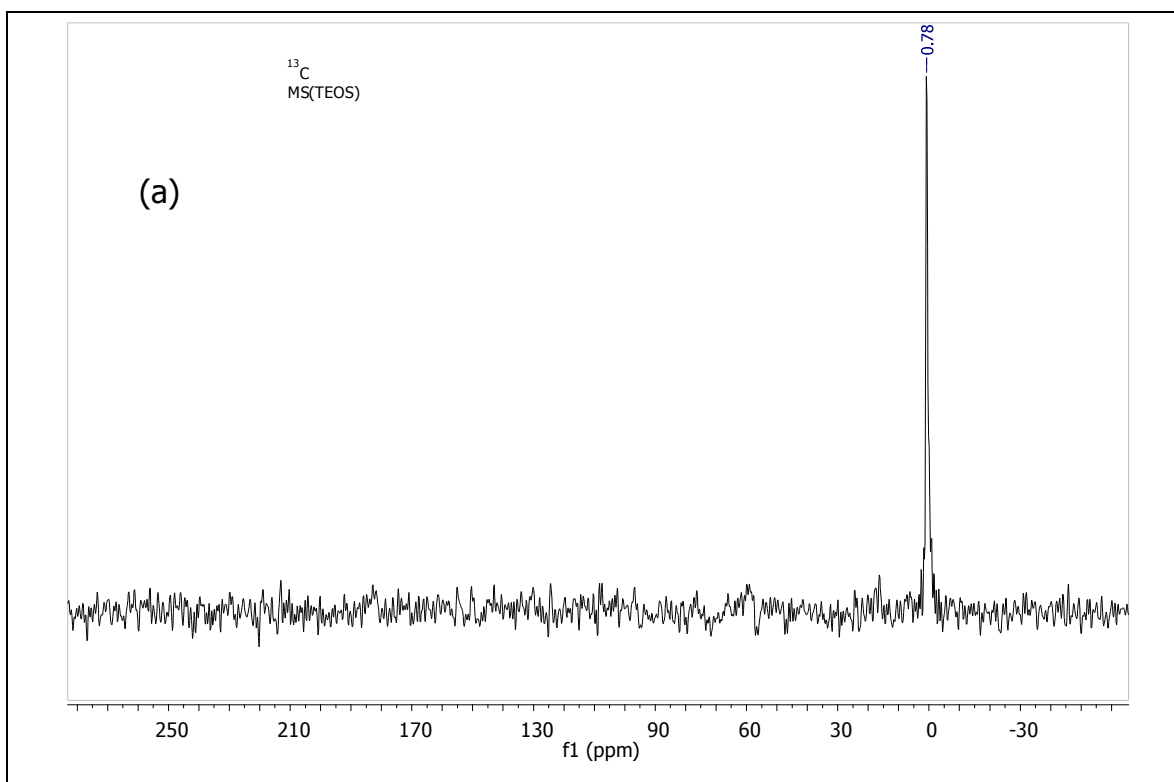


Figura VII- 7. Espectro de resonancia de a)  $^1\text{H}$ , b)  $^{29}\text{Si}$  de la mezcla de silanos en disolución usando FTMeOSi como agente entrecruzante.

### 1.3 RMN de sólidos

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con spin diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. Cada núcleo se ve afectado por dicho campo, así como por los campos creados en su entorno por los núcleos cercanos y por la distribución electrónica. Estas interacciones nucleares van a depender de la orientación relativa de las moléculas. En los espectros registrados en disolución, las interacciones se promedian debido al movimiento rápido de las moléculas, obteniéndose señales estrechas. Sin embargo, en estado sólido, las moléculas están prácticamente inmóviles y cada una de ellas experimenta un entorno electrónico ligeramente diferente; se obtienen señales anchas, resultado de la suma de señales de todas las posibles orientaciones. Estos espectros, sin embargo, contienen información única acerca de la estructura y la dinámica de los materiales estudiados, y existen estrategias para solventar algunos de estos problemas.

Se realizó RMN de sólidos de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ . En  $^{13}\text{C}$  se observó que la fase de silanos sólida preparada con TEOS (figura VII.8a) no presenta señales de los átomos de carbono de los grupos hidrolizables, sólo se observa un tipo de carbono ( $\delta$  0.78) que corresponde a los grupos metilo del DCDMeSi y no existe presencia de grupos etóxidos provenientes del TEOS, por lo que se corrobora que todos fueron hidrolizados. En tanto que en los espectros de  $^{13}\text{C}$  de la fase de silanos preparada con el FTMeOSi (figura VII-8b) se observan señales provenientes de los grupos metilos del DCDMeSi ( $\delta$  0.70) y del agente entrecruzante encontramos señales del anillo aromático ( $\delta$ , 120-140) además de una pequeña señal correspondiente a los carbonos de los metóxidos ( $\delta$ , 50) que no fueron hidrolizados, por otro lado, en la misma figura se señalan las bandas laterales de rotación con asteriscos.



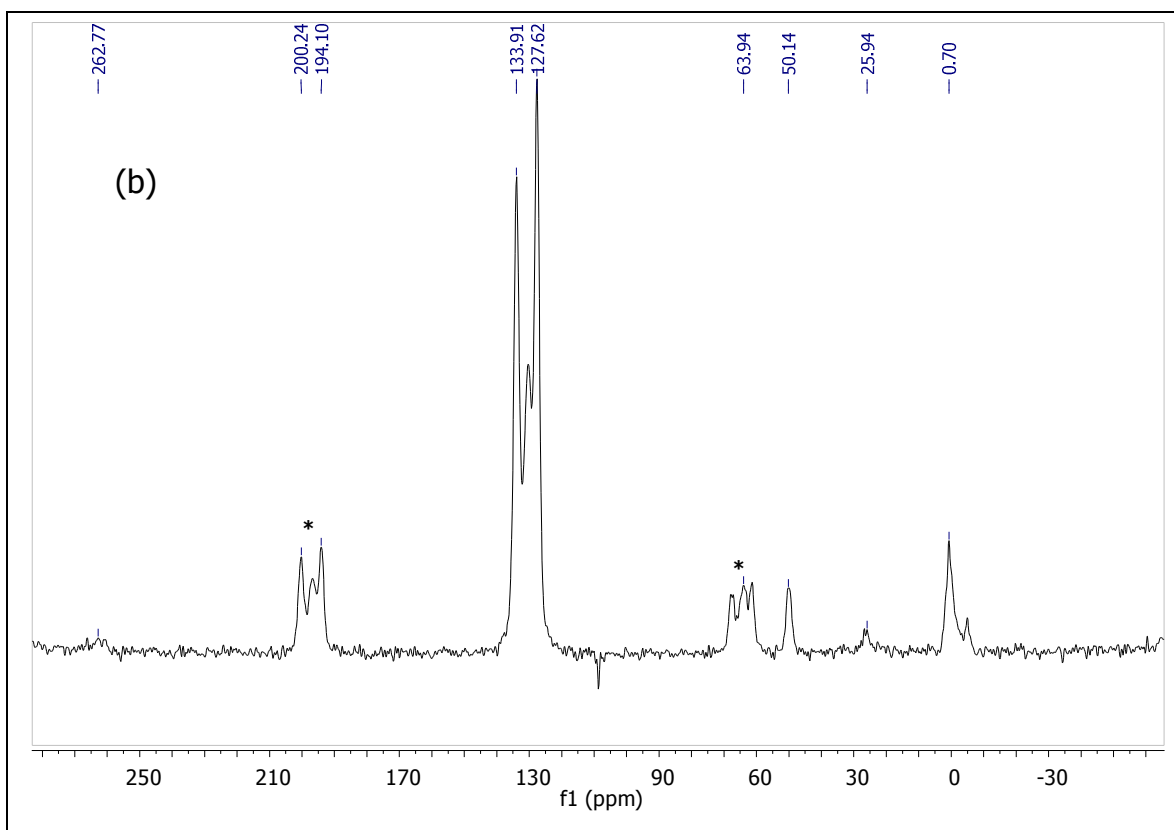


Figura VII- 8. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de sólidos de fases de silanos preparadas con los agentes entrecruzantes a) TEOS y b) FTMeOSi. \*:bandas laterales de rotación.

En la literatura está reportado que el átomo de silicio de un agente entrecruzante como el TEOS presente en un copolímero derivado de la reacción de copolimerización con un dimetilsiloxano puede dar origen a una variedad de especies (figura VII-9) que complican la interpretación de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ .<sup>91</sup> Los desplazamientos químicos de  $^{29}\text{Si}$  de estas especies (Q), producto de la condensación se encuentran localizados a campo alto con respecto a los monómeros.<sup>92</sup>



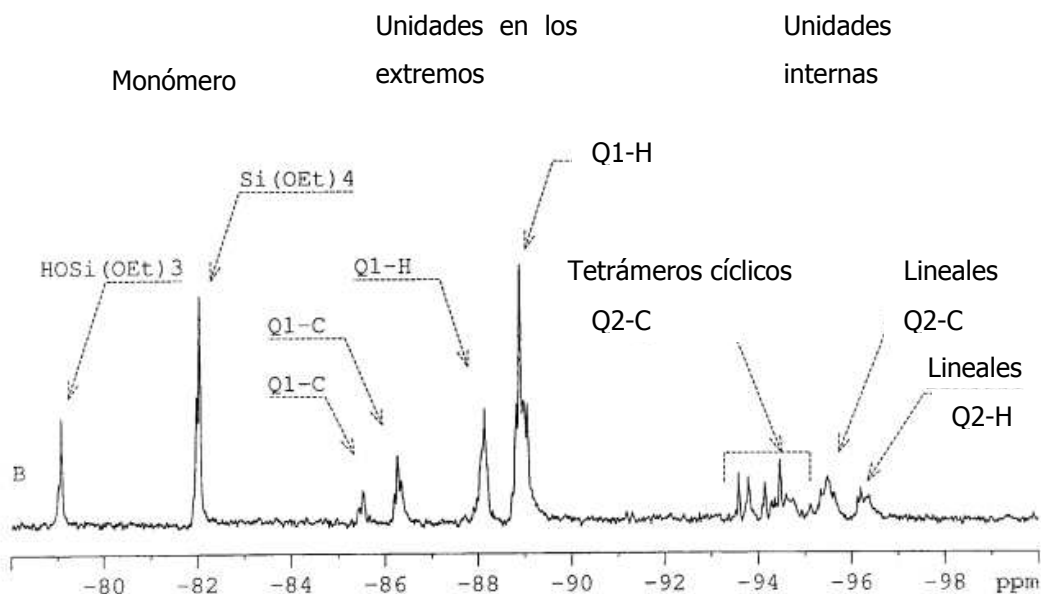


Figura VII- 9. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las especies de TEOS en una mezcla de reacción entre el TEOS y un dimetilsiloxano.

En el caso de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  obtenidos para ambas fases (figura VII-10) sólo observamos dos señales ( $\delta$ , -21.8 y -24.4) atribuibles a átomos de silicio con 2 ambientes diferentes y que ambos provienen del DCDMeSi, se ha reportado que las señales de los átomos de silicio con desplazamientos entre -21.2 y -22.2 ppm corresponden a unidades internas de homopolímeros de DCDMeSi y éstas se desplazan a campo más alto al incrementar la longitud de la cadena. Por otro lado, no se logró la detección de señales correspondientes a la condensación de los agentes entrecruzantes, que en el caso del TEOS los desplazamientos químicos se encontrarían entre -80 y -98 ppm y en el caso del FTMeOSi en el intervalo de -50 a -65 ppm.<sup>93</sup> Este hecho se atribuye a la menor concentración del agente entrecruzante con respecto al monómero DCDMeSi (DCDMeSi:TEOS  $\sim$  8:1 y DCDMeSi:FTMeOSi  $\sim$  6:1)

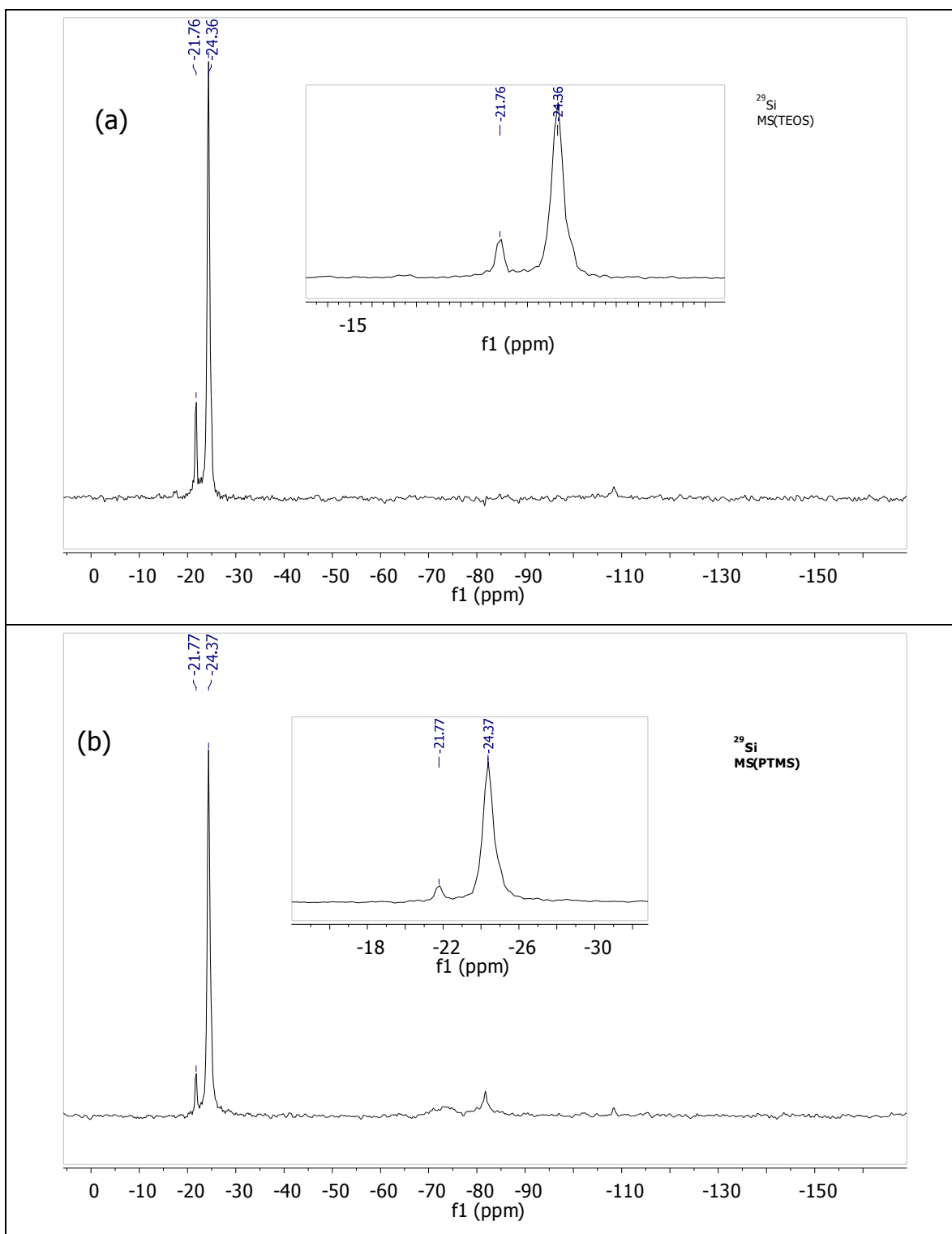


Figura VII- 10. Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de sólidos de fases de silanos preparadas con los agentes entrecruzantes a) TEOS y b) FTMeOSi.

2. Caracterización de membranas híbridas conteniendo: triacetato de celulosa (TAC) como matriz polimérica orgánica, fase de silanos como matriz polimérica inorgánica y ADNS como acarreador de protones.

Las membranas poliméricas de inclusión (MPI) fueron introducidas por Sugiura con el propósito de mejorar la permeación y la selectividad de los procesos de membrana. Las MPI se forman por la solidificación ("casting") de disoluciones de triacetato de celulosa (TAC) para formar una película. La disolución también contiene un acarreador y un plastificante de membrana.<sup>94</sup> Una de las aplicaciones de las MPI es en electrodos de membranas selectivos de iones para mediciones potenciométricas. En este caso, el acarreador puede ser un ionóforo, un intercambiador iónico o una mezcla de ambos. Actualmente, la tecnología de membranas conductoras de iones es ampliamente usada no sólo en procesos de separación y purificación sino que también se ha extendido a dispositivos de conversión de energía, baterías y sensores. Una de las principales propiedades de las membranas poliméricas conductoras de iones (MPCI) es que éstas son menos reactivas hacia los electrodos. Además evitan la acumulación de presión interna que una membrana líquida conductora de iones tiene que tolerar con los cambios de volumen durante el ciclo de un dispositivo electroquímico.<sup>95</sup> El uso de membranas conductoras de iones actualmente mejora las condiciones de operación de los sistemas tales como las baterías de litio, las celdas de combustible y procesos a gran escala como la electrodiálisis. En muchas de estas aplicaciones la membrana debe permitir el transporte protónico.<sup>96</sup> Membranas selectivas de cationes poseen grupos cargados negativamente como  $R-SO_3^-$ ,  $R-COO^-$ ,  $R-PO_3H^-$ , etc., los cuales facilitan el transporte selectivo de cationes acompañado de un reducido transporte de aniones. En este trabajo se usó el ácido dinonil naftalen sulfónico (ADNS) (figura VII-11) como acarreador de protones porque posee un valor más bajo de pKa que otros extractantes como por ejemplo, los derivados de ácidos carboxílicos y éteres corona.<sup>97</sup> El ADNS es estable a temperaturas superiores a los 100 °C, tiene una baja volatilidad y baja presión de vapor, es viscoso y tiene baja solubilidad en agua ( $2.8 \times 10^{-5}$  mg/L);<sup>98</sup> se ha reportado un valor de pKa  $\sim -1.7$ .<sup>99</sup>

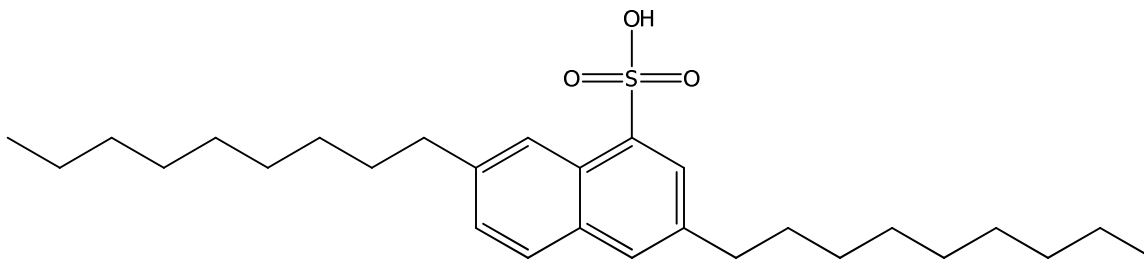


Figura VII- 11 Estructura química del ácido dinonil naftalen sulfónico.

Las membranas híbridas orgánicas – inorgánicas en las que el extractante se encuentra espacialmente disperso en el bulto de la membrana híbrida parece una solución fácil y viable para combinar la alta resistencia mecánica y térmica de los materiales inorgánicos con la flexibilidad y facilidad de procesamiento de los materiales poliméricos orgánicos, además de incorporar la propiedad del transporte protónico proveniente del extractante.

## 2.1 Determinación de la conductividad de las membranas

Se evaluó el efecto de preparar las membranas con fases de silanos preparadas con cortos y largos tiempos de copolimerización (50 °C) sobre la conductividad protónica. La figura VII-12 muestra los gráficos de Nyquist para membranas híbridas preparadas con TAC, ADNS y la FS(TEOS) donde se estudia este efecto. Al incrementar los tiempos de reacción en la preparación de la fase de silanos, las membranas presentan mayor resistencia al transporte protónico y resistencias bajas se obtienen cuando las fases de silanos son preparadas sin calentamiento y usadas inmediatamente para la preparación de membranas. Consecuentemente, en este trabajo la preparación de la fase de silanos se realizó a temperatura ambiente para prevenir una copolimerización extensiva y altas resistencias.

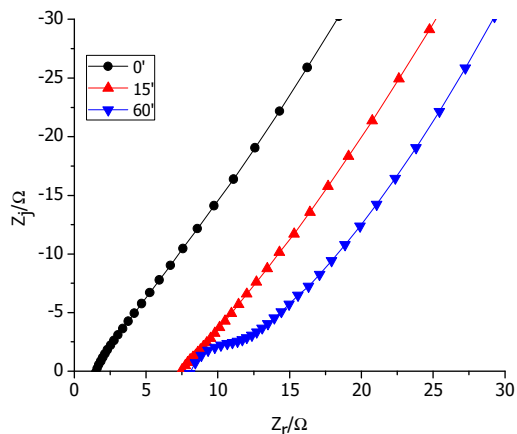


Figura VII- 12. Gráficos de Nyquist para membranas hidratadas durante 16 días usando TAC, ADNS y FS(TEOS) preparadas a temperatura ambiente ( $\bullet$ ) y a 50 °C durante 15 minutos ( $\blacktriangle$ ), y 60 minutos ( $\blacktriangledown$ ).

### 2.1.1 Influencia de la composición de la membrana sobre la conductividad

Por otra parte, se prepararon membranas con diferentes composiciones variando la relación en masa de las fases de silanos, soporte orgánico (TAC) y el compuesto sulfonado conductor de protones (ADNS), como se muestra en la figura VII-13. Se estudiaron otras relaciones de masa correspondientes a las zonas sin marcadores, pero no se obtuvieron membranas. Los valores de conductividad determinados para las membranas hidratadas (16 días) preparadas con FS(TEOS) y FS(FTMeOSi) se observan en las tablas VII-1 y VII-2, respectivamente.

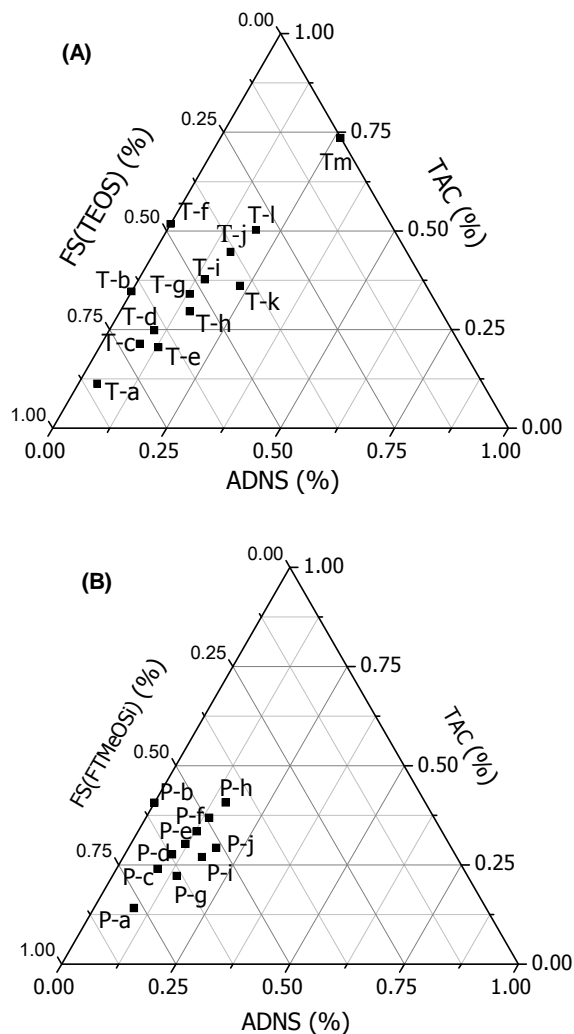


Figura VII- 13. Composición de las membranas híbridas preparadas en este trabajo con (A) FS(TEOS) y con (B) FS(FTMeOSi).

Tabla VII- 1 Valores de conductividad para las membranas preparadas con FS(TEOS).

Membrana	% p/p ADNS	% p/p TAC	% p/p FS(TEOS)	Conductividad/ mS cm <sup>-1</sup>	Resistencia / Ω	Espesor /mm (± 0.017)
T-a	4.13	11.28	84.59	1.71	13.20	0.23
T-b	0.00	34.63	65.37	0.08	110.00	0.09
T-c	8.52	21.36	70.13	1.15	5.57	0.06
T-d	9.92	24.80	65.28	3.63	2.03	0.07

T-e	13.02	20.46	66.52	2.07	5.44	0.11
T-f	0.00	51.75	48.25	0.03	115.00	0.03
T-g	13.08	34.01	52.91	4.14	1.57	0.06
T-h	15.37	29.56	55.06	2.39	2.80	0.07
T-i	14.62	37.65	47.74	3.12	1.57	0.05
T-j	16.74	44.64	38.62	3.63	1.36	0.05
T-k	23.08	36.07	40.85	2.36	3.23	0.08
T-l	19.57	50.19	30.24	2.89	1.39	0.04
T-m	26.48	73.52	0.00	0.08	33.25	0.03

Tabla VII- 2 Valores de conductividad para las membranas preparadas con FS(FTMeOSi).

Membrana	% p/p ADNS	% p/p TAC	% p/p FS(FTMeOSi)	Conductividad/ mS cm <sup>-1</sup>	Resistencia / Ω	Espesor /mm (± 0.009)
P-a	8.82	14.03	77.16	13.42	1.57	0.21
P-b	0.00	40.61	59.39	0.03	218.00	0.07
P-c	9.03	24.00	66.98	9.31	0.98	0.09
P-d	10.35	27.61	62.04	11.99	0.62	0.07
P-e	12.00	30.28	57.72	15.00	0.43	0.06
P-f	13.92	36.75	49.33	6.33	0.60	0.04
P-g	14.11	22.22	63.67	5.52	1.26	0.07
P-h	15.62	40.69	43.69	8.12	0.53	0.04
P-i	17.22	26.95	55.83	21.35	0.34	0.07
P-j	19.22	29.28	51.50	23.44	0.25	0.06

Las membranas blanco, preparadas con TAC y las fases de silanos se estudiaron para evaluar cuál era su participación en la respuesta eléctrica. Lo que se encontró en estos experimentos, los cuales se realizaron después de 16 días de equilibrar con agua, fue un semicírculo a altas frecuencias (> 80 kHz) figura VII-14, seguido por una impedancia de Warburg a bajas frecuencias. Las características de impedancia de las membranas estudiadas en este trabajo fueron simuladas para la región de 10 Hz – 1 MHz, el circuito equivalente que se ajustó mejor a los resultados experimentales se muestra en la misma

figura, en donde el CPE1 corresponde al elemento de fase constante relacionado con la separación de cargas o formación de la doble capa en la interfase membrana-electrodo,  $R_s$  es la resistencia del electrolito,  $R_1$  es la resistencia de bulto y  $W_1$  representa la impedancia de Warburg. La impedancia de Warburg se puede relacionar con procesos de difusión de los protones a través de la membrana híbrida. Los datos experimentales para las membranas híbridas se analizaron con una bondad de ajuste  $\chi^2$  de  $3 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-6}$ . De la resistencia obtenida del circuito se calculó la conductividad de las membranas alcanzando valores pequeños de conductividad ( $< 0.1$  mS/cm). Este hecho se atribuye a que la conducción iónica a través de las membranas blanco tiene lugar cuando determinada cantidad de la disolución acuosa está contenida por absorción en la matriz polimérica, y por tal razón existe un número restringido de los caminos de conducción a través de la membrana.

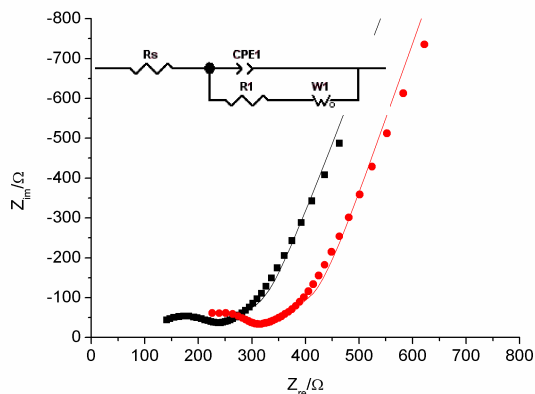


Figura VII- 14. Gráficos de Nyquist y circuito equivalente usado en este trabajo para simular el comportamiento de impedancia electroquímica de las membranas blanco preparadas con FS(TEOS) (T-f, tabla VII-1) ■ y FS(FTMeOSi) (P-b, tabla VII-2) •. Los símbolos representan los datos experimentales y las líneas son los ajustes usando el circuito equivalente mostrado en la figura.

Para las membranas hidratadas conteniendo TAC, FS(TEOS) ó FS(FTMeOSi) y ADNS, los espectros de impedancia (gráficos de Nyquist) se presentan en la figura VII-15, en los que se puede observar que el semicírculo obtenido a altas frecuencias en las membranas blanco desaparece, lo cual sugiere una rápida transferencia de carga a través de la membrana, que se atribuye a los grupos sulfónicos y a los silanoles presentes en la membrana, que proporcionan un medio más hidrofílico, lo que puede



reducir la distancia entre los sitios transportadores de protón, reflejándose en una mayor conductividad. En el mismo gráfico se presentan el gráfico de Nyquist obtenido para la membrana de Nafion cuyo valor de conductividad es de 30 mS/cm.

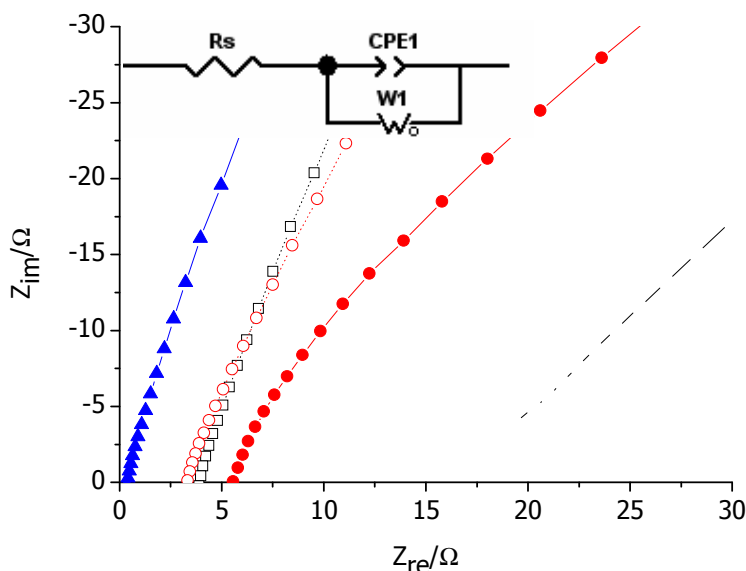


Figura VII- 15. Gráfico de Nyquist y circuito equivalente usado para ajustar y simular el comportamiento electroquímico de las membranas hidratadas que contienen FS(TEOS) y cantidades variables de ADNS (T-a ◻ y T-l ◊) y FS(FTMeOSi) y cantidades variables de ADNS (P-a • P-h ◊). La respuesta de impedancia de la membrana de Nafion 115, ▲, se muestra con fines comparativos.

Las membranas preparadas con la FS(FTMeOSi) presentaron mayor conductividad que las preparadas con FS(TEOS). Las membranas preparadas con FS(TEOS) presentan valores de conductividad de 0.03–4 mS/cm y las preparadas con FS(FTMeOSi) de 0.03–23 mS/cm. El circuito equivalente presentado en la figura VII-15 fue el mejor modelo para el sistema estudiado. En este caso se observa que la resistencia de bulbo presente en altas frecuencias prácticamente desaparece.

Cabe señalar que la resistencia de las membranas híbridas disminuye con el contenido de ADNS, esto se observa de las figuras VII-16 y VII-17 en dónde se grafican todos los valores obtenidos de los circuitos equivalentes ajustados de series preparadas con cantidades variables de ADNS.

La serie de membranas preparadas con cantidades variables de ADNS fue analizada mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias (R) cuyo valor en la gráfica está representado en ohm ( $\Omega$ ), elementos de fase constante los cuales están definidos por dos parámetros CPE-T y CPE-P, dónde el primer parámetro está definido como la capacitancia ideal (faradios (F)) y el segundo corresponde a un valor empírico constante. Finalmente también se empleó el elemento de Warburg definido por tres parámetros W1-R correspondiente a la resistencia a la difusión ( $\Omega \text{ s}^{-1/2}$ ), W1-T cuya interpretación se relaciona con la constante de difusión y W1-P que nuevamente es un valor empírico. Estos elementos se combinaron en los circuitos equivalentes mencionados y se ajustaron los espectros de impedancia medidos con una bondad de ajuste de  $3 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-6}$ .

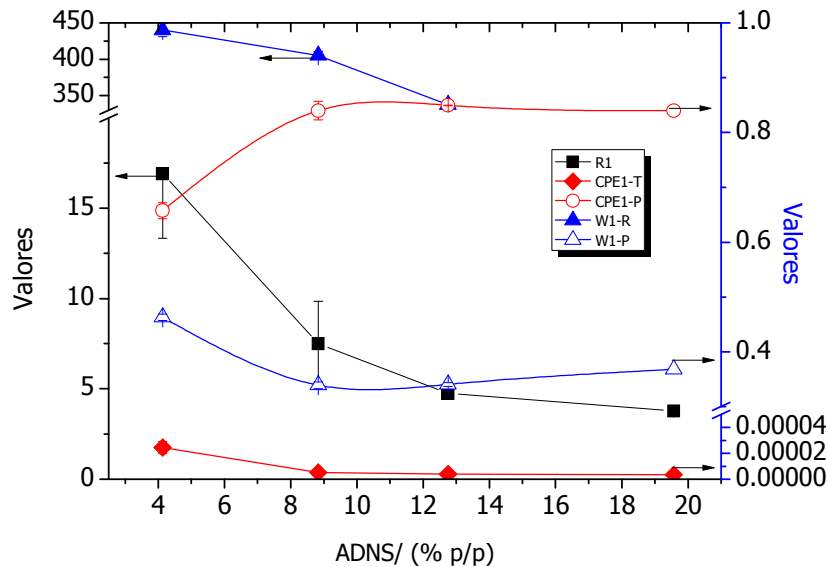


Figura VII- 16. Valores de los circuitos equivalentes en función del % de ADNS en las membranas preparadas con FS(TEOS).

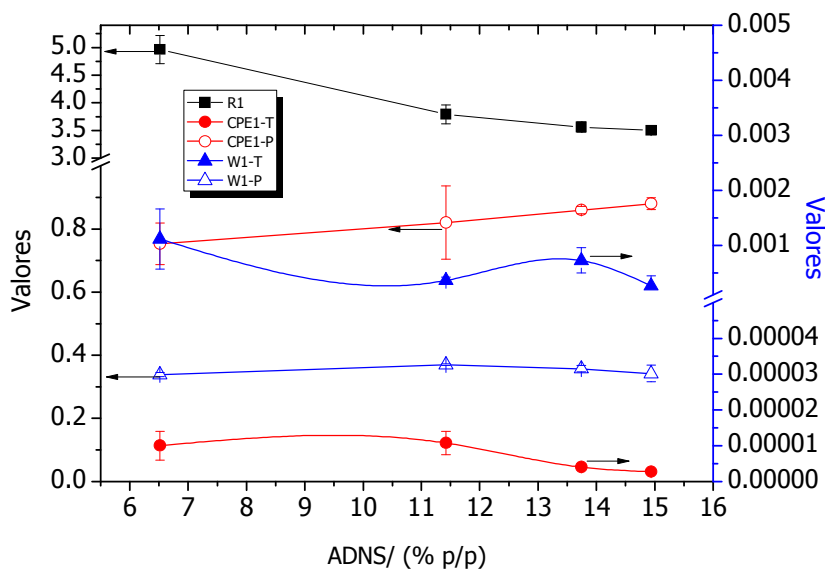


Figura VII- 17. Valores de los circuitos equivalentes en función del % de ADNS en las membranas preparadas con FS(FTMeOSi).

## 2.2 Resonancia Magnética Nuclear de sólidos

De los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para la serie de membranas preparadas con TEOS como agente entrecruzante se observa que tanto en la membrana blanco (TAC + FS(TEOS)) (figura VII-18a) como en la membrana utilizada para conducción protónica (membrana blanco + ADNS) (figura VII-18b) se conservan los desplazamientos ( $\delta$ , - 21 y - 24) de las señales previamente asignadas a los átomos de silicio que provienen del DCDMeSi en las fases de silanos solas. Por esta razón se propone que la estructura entre los átomos de silicio de la fase de silanos sola y la que se encuentra integrada en las membranas se sigue manteniendo. Sin embargo de los espectros mencionados (membranas blanco y membranas con el ADNS) se observa un cambio de relación entre las dos señales correspondientes a los átomos de silicio. Este fenómeno se le atribuye a la presencia del ADNS, el cuál tiene un efecto catalizador sobre la reacción sol – gel, provocando una mayor condensación del sistema que induce un cambio en la relación.

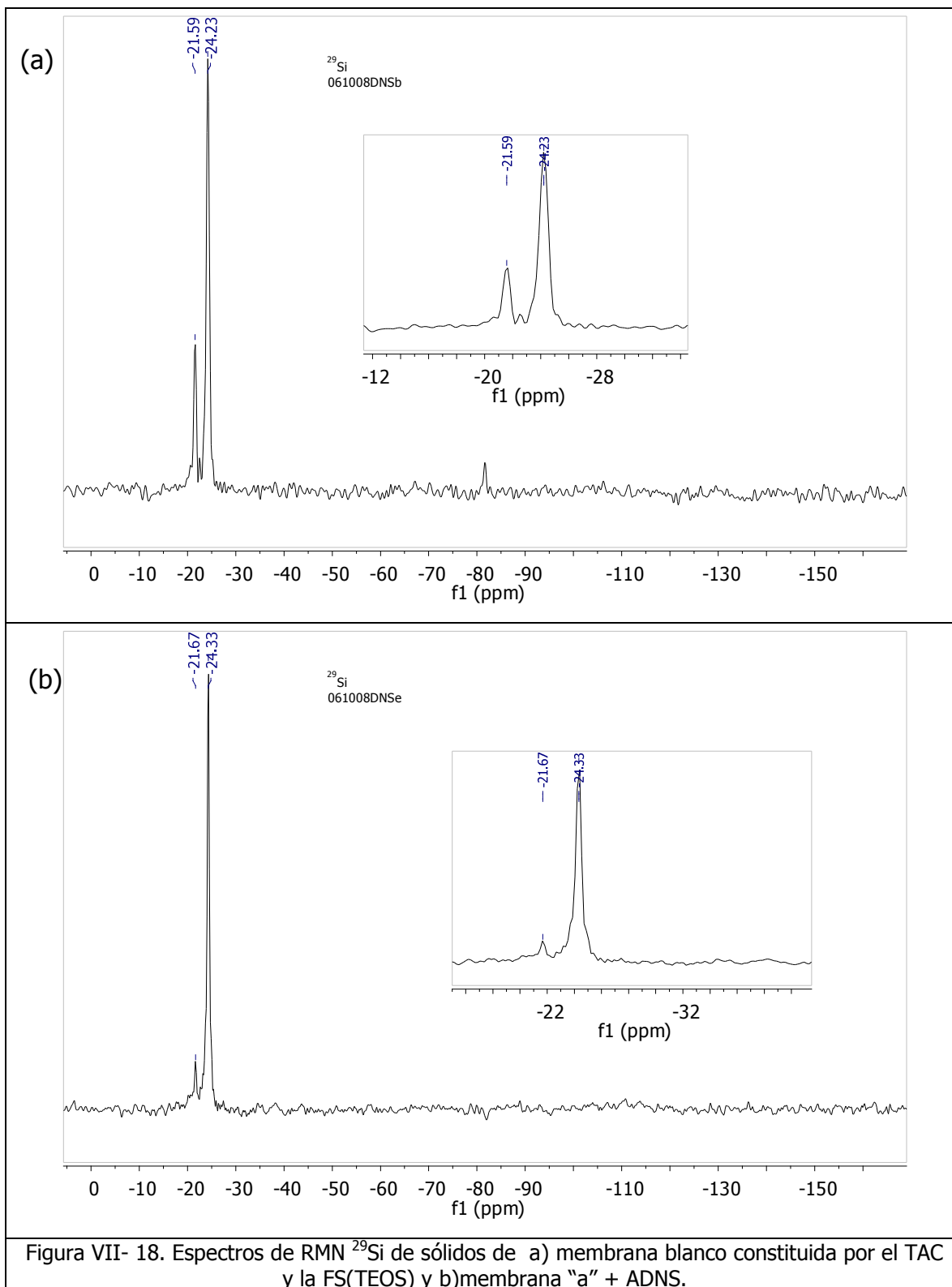
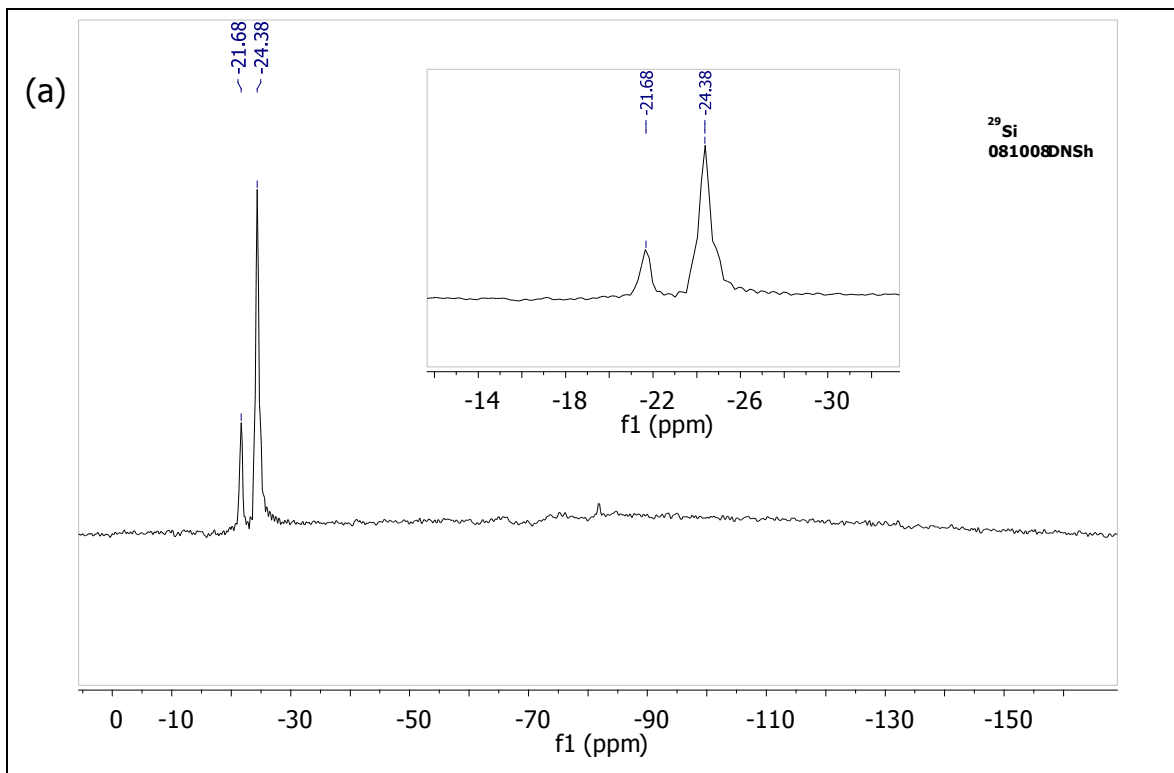
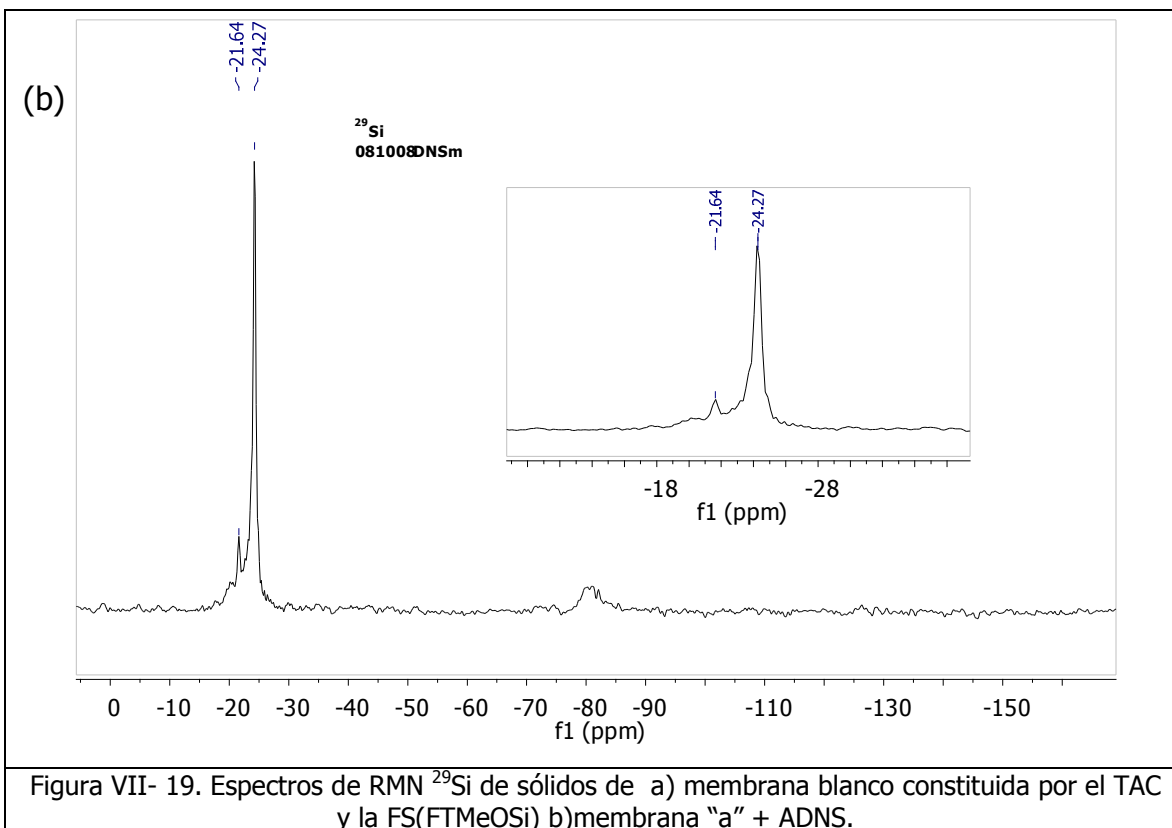


Figura VII- 18. Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(TEOS) y b)membrana "a" + ADNS.

Asimismo, en los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la serie de muestras preparadas con FTMeOSi (figura VII-19), prácticamente sucede lo mismo que con la serie preparada con FS(TEOS). Este hecho reafirma que se puede considerar que el proceso de síntesis no modifica estructuralmente la red de silicios, sin embargo el extractante ácido sí influye en la condensación del sistema.





De los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para la serie preparada con TEOS (figura VII-20), identificamos en el espectro de la membrana blanco (a) el carbono correspondiente a los metilos de la fase de silanos ( $\delta$ , 0.81), las señales de los carbonos correspondientes al triacetato de celulosa, que muestran su asignación sobre el espectro.

En el espectro de la membrana preparada para el transporte protónico (b) se observan las señales mencionadas y adicionalmente aparecen señales muy pequeñas entre 18 y 30 ppm, asignadas al ADNS.

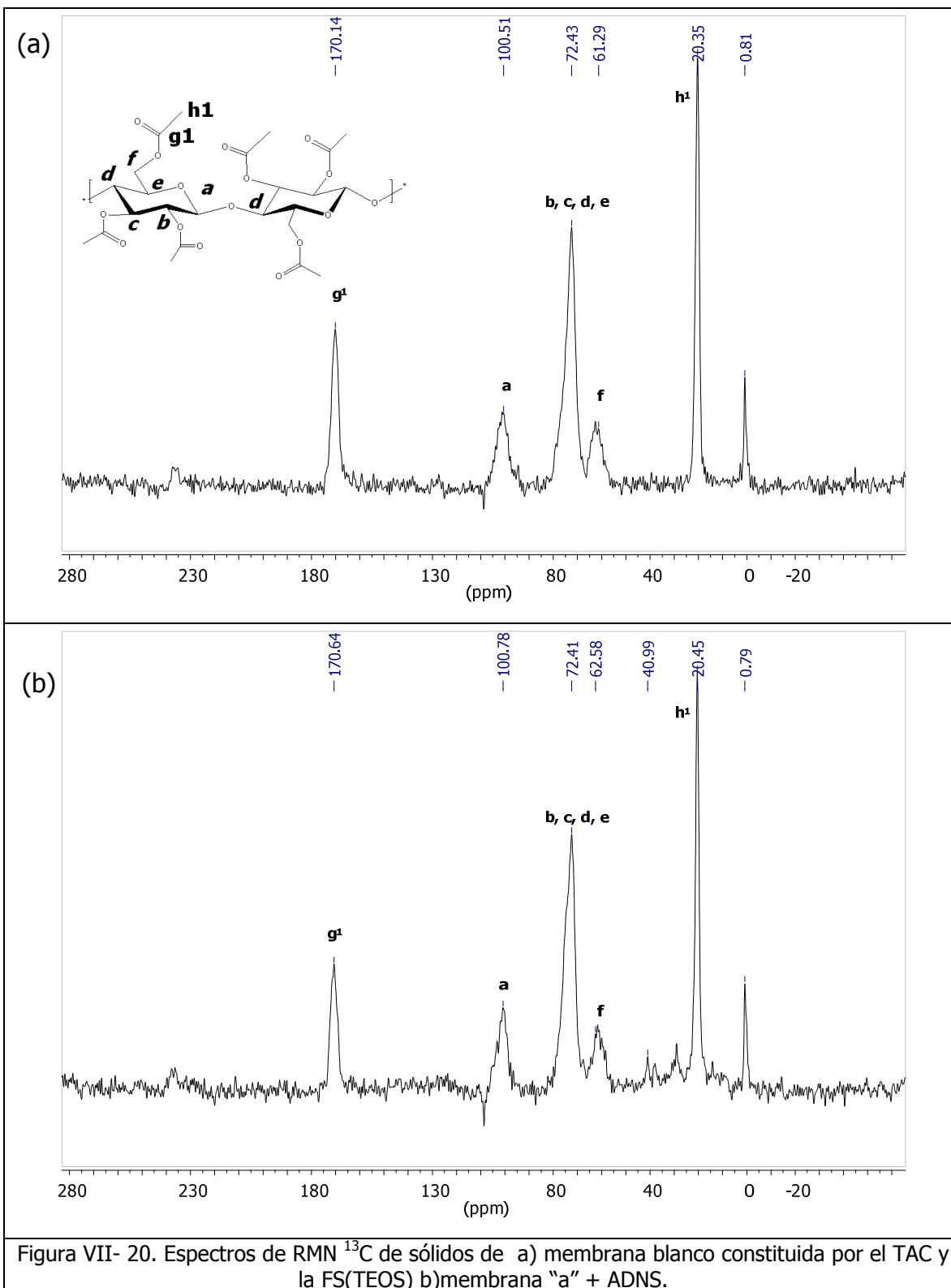
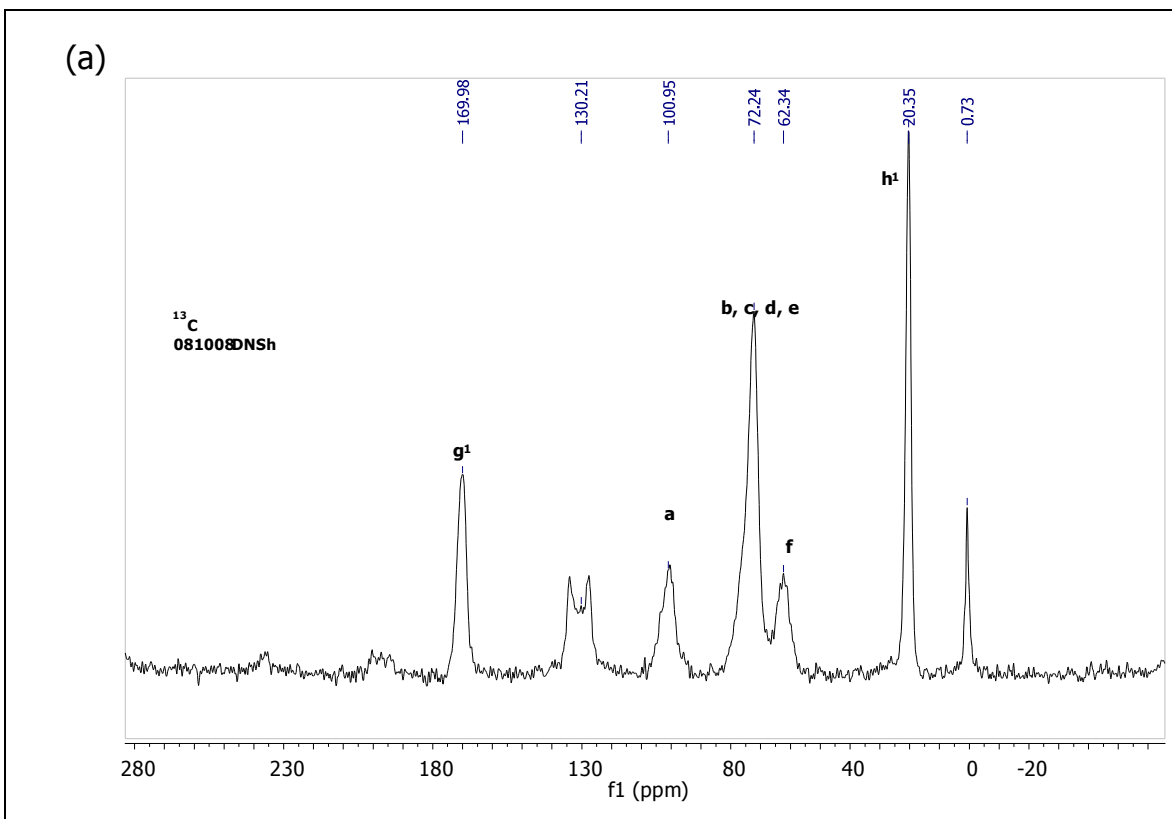
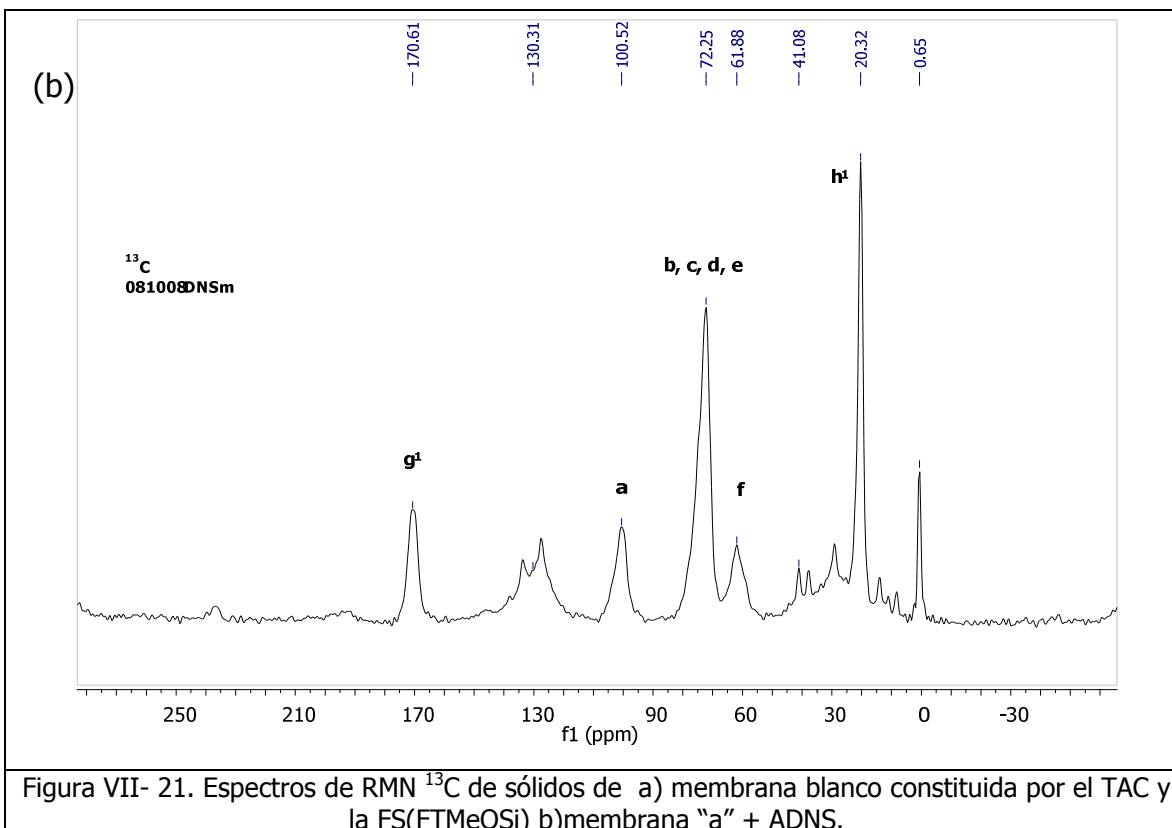


Figura VII- 20. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de sólidos de a) membrana blanco constituida por el TAC y la FS(TEOS) b)membrana "a" + ADNS.

Por otro lado, en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , de la serie preparada con la FS(FTMeOSi) se observan mayores diferencias (figura VII.24). En ambos espectros (a) membrana blanco y (b) membrana preparada para el transporte protónico se observan las señales que corresponden a los aromáticos (120 a 140 ppm) esta señal es más ancha en el espectro (b) con respecto al (a) lo cual muestra que existe una pequeña modificación que nos lleva a pensar en un mayor grado de rigidez, es decir un mayor grado de condensación y por lo tanto mayor entrecruzamiento que en la membrana blanco, sin embargo, este cambio no es tan grande ya que los desplazamientos se siguen manteniendo. Los átomos de carbono son un poco más sensibles que los átomos de silicio a estas modificaciones estructurales pues las señales se amplían manifestando menor movimiento.







### 2.3 Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico (IEC) da un indicio de la densidad de protones intercambiables presentes en la membrana, los cuales son responsables de la conducción protónica y, por tanto, es una aproximación indirecta y fiable de la misma. En las membranas sintetizadas con el TAC y el ADNS, los valores de  $\text{IEC}_{\text{EXP}}$  corresponden con los valores de  $\text{IEC}_{\text{TEO}}$ , calculados considerando sólo al ADNS como fuente de grupos ionizables. Sin embargo, en los valores de IEC de las membranas que adicionalmente cuentan con las fases de silanos se observa un incremento del  $\text{IEC}_{\text{EXP}}$  con respecto al  $\text{IEC}_{\text{TEO}}$  calculado como se mencionó previamente. Esto se atribuye a las propiedades ácidas de los silanoles que poseen valores de pKa entre 7 a 10, dependiendo de su naturaleza. Como se aprecia en la tabla VII-3, la IEC de las membranas preparadas con las fases de silanos aumenta con la cantidad de agente sulfonado, al igual que la absorción de agua.

Tabla VII- 3. Capacidades de Intercambio iónico (IEC) teóricas y experimentales para las membranas híbridas usando FS(TEOS) o FS(FTMeOSi), CTA y ADNS como acarreador protónico.

	$IEC_{TEO} /$ $meq\ g^{-1}$	$IEC_{EXP} /$ $meq\ g^{-1}$ ( $\pm 0.03$ )	$IEC_{EXP} - IEC_{TEO} /$ $meq\ g^{-1}$
TEOS	0.199	0.65	0.449
FTMeOSi	0.262	0.64	0.381
FTMeOSi	0.331	0.75	0.415
FTMeOSi	0.355	0.72	0.367

Un valor de IEC menor implica menores valores de conductividad. Las membranas híbridas presentan una mayor densidad de protones intercambiables.

#### 2.4 Capacidad de hidratación.

El agua dentro de las membranas puede clasificarse en 3 tipos. El primero es el agua enlazada no congelable la cual está fuertemente enlazada a la cadena del polímero y juega el papel de plastificante, sin embargo, observar exotermas de cristalización o endotermas de fusión para estas fracciones de agua muy asociadas con la matriz polimérica frecuentemente es imposible.<sup>100</sup> El segundo tipo es agua enlazada congelable, la cual está débilmente enlazada a las cadenas de polímero y puede interactuar débilmente con el agua enlazada no congelable. El tercer tipo es agua de bulto, no está enlazada al polímero y se comporta de la misma manera que el agua libre.<sup>101, 102</sup> La cuantificación de cada estado del agua en la membrana usando DSC es de gran interés, pero es difícil.

DSC es una técnica comúnmente empleada para determinar las proporciones de las diferentes fracciones de agua presentes en los polímeros hidratados. Sin embargo el contenido de cada tipo de agua varía en función de la naturaleza química del polímero (o copolímero). En esta sección mediante DSC se estudió el contenido de agua en la membrana híbrida hidratada preparada con FS(TEOS) (T-g). En la figura VII-22 están representadas las curvas de DSC obtenidas para la membrana T-g con diferentes tiempos de hidratación (7, 14 y 20 días). En la curva obtenida con el menor tiempo de

hidratación sólo se observa un pico endotérmico de fusión del agua localizado en  $-1.4$  °C. Al incrementar el tiempo de hidratación (14 y 20 días) se observan dos fenómenos, en primer lugar el pico mencionado comienza a sufrir un ensanchamiento y en segundo, aparece otra pequeña endoterma de fusión localizada en temperaturas más bajas ( $\sim -6.5$  °C) esto nos indica que por lo menos tres estados del agua congelable están presentes. Este fenómeno se ha encontrado en matrices poliméricas hidrofílicas,<sup>103</sup> donde las moléculas de agua que funden cerca de  $0$  °C se atribuyen al agua de bulto y las que funden a una temperatura más baja se atribuyen a agua enlazada congelable. Sin embargo, si el contenido de agua se incrementa no se observa la diferencia entre estas dos endotermas de fusión debido a que la transición de las moléculas que funden a baja temperatura se encuentra en la línea del agua de bulto.

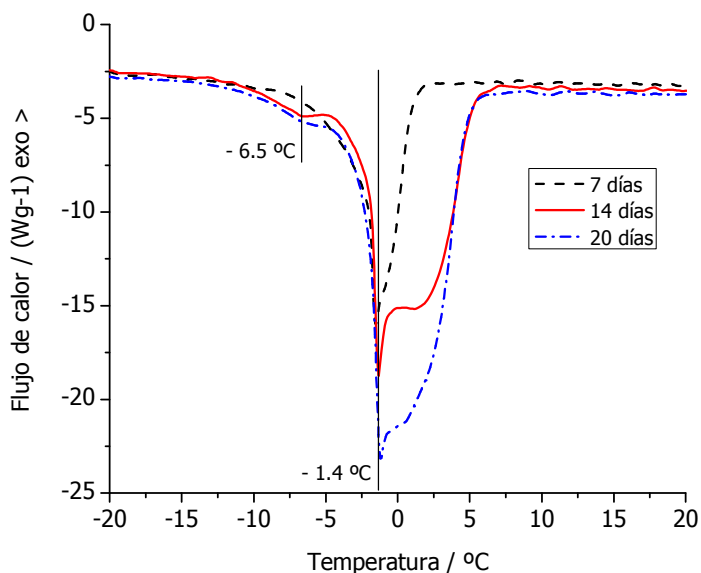


Figura VII- 22. Curva de DSC obtenida para la membrana híbrida (composición, T-g) en función del contenido de agua.

Con estas referencias se atribuye la transición endotérmica localizada en  $-1.4$  °C al agua enlazada congelable. Al incrementar el contenido de agua en la membrana esta transición endotérmica sufre un ensanchamiento; de la figura (VII-22) se observa que este pico no es simétrico por lo que se puede inducir que más de un tipo de agua se encuentra presente en esta transición y se atribuye al agua de bulto que no podemos separar del agua congelable bajo las condiciones del análisis. Adicionalmente la pequeña

endoterma localizada en  $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se atribuye a agua enlazada congelable pero con una interacción mayor con la membrana que origina que su temperatura de fusión sea menor.

También mediante DSC se estudió el contenido de agua en la membrana híbrida hidratada preparada con FS(FTMeOSi) (P-e), lo que se observa en esta membrana (Figura VII-23) son 2 transiciones endotérmicas mejor definidas que en las membranas preparadas con FS(TEOS), realizando la misma asignación anterior; el pico de fusión debido a agua de bulto aparece en  $3.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  y las moléculas de agua que funden a  $-1.3\text{ }^{\circ}\text{C}$  se atribuyen al agua enlazada congelable. La diferencia de los perfiles del agua en las membranas se atribuye a la interacción entre las moléculas de agua y las fases de silanos. En las membranas a base de FS(FTMeOSi) la interacción entre el agua y las membranas híbridas es menor que en las preparadas a base de FS(TEOS). Las membranas a base de FS(TEOS) retienen el agua con mayor fuerza.

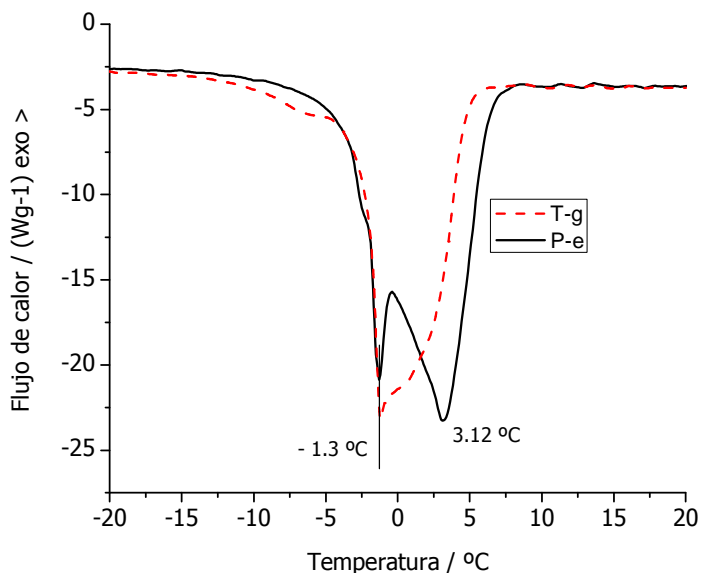


Figura VII- 23. Curva de DSC obtenida para la membrana híbrida a base de FS(FTMeOSi) (composición, P-e).

De las endotermas de fusión en las curvas de DSC se determinó el contenido de agua congelable (tabla VII-4).

Tabla VII- 4. Contenido de agua en las membranas híbridas.

Membrana	Tiempo / Días	% de agua congelable
T-g	7	12 ± 1.78
T-g	14	20 ± 2.12
T-g	20	37 ± 1.92
P-e	20	47 ± 0.54

Para las membranas preparadas con FS(TEOS) se obtiene un valor de 37 % de agua congelable y para las preparadas con FS(FTMeOSi) de 47 %. Con estos datos se puede inferir que la red de silicio empleando FTMeOSi como agente entrecruzante con funcionalidad 3 y además con un anillo aromático voluminoso le confiere una mayor capacidad de hidratación a las membranas en función del tiempo. Esto se puede explicar debido a que por un lado la funcionalidad 3 permite un menor entrecruzamiento que el TEOS con funcionalidad 4, y además que el volumen del grupo aromático puede producir una mayor separación de las cadenas del polímero orgánico y permitir mayor hidratación.

Las propiedades de transporte de las membranas híbridas que contienen en su estructura grupos sulfónicos son fuertemente dependientes del contenido de agua. En la figura VII-24, se representa el contenido de agua total y la resistencia, en función del tiempo de hidratación, de las membranas híbridas hidratadas que presentaron los mejores valores de conducción protónica (membranas T-g y P-e). De los resultados se aprecia que en estado seco, las membranas preparadas no se comportan como conductoras de iones pero, cuando están hidratadas, las membranas llegan a ser conductoras. Las membranas presentan un fenómeno de hidratación en función del tiempo y la resistencia alcanza el equilibrio a los 16 días de hidratación. El contenido de agua en las membranas preparadas con FS(TEOS) se mantiene más o menos constante desde el primer día de hidratación, sin embargo la resistencia disminuye en función del tiempo, con estos resultados se puede inferir que las moléculas de agua van penetrando en la red polimérica poco a poco y por esta razón la resistencia alcanza el equilibrio

aproximadamente en el día 16. En el caso de las membranas preparadas con FS(FTMeOSi) el contenido de agua de hidratación se incrementa en función del tiempo y al igual que las membranas preparadas a base de FS(TEOS) la resistencia alcanza el equilibrio en el día 16.

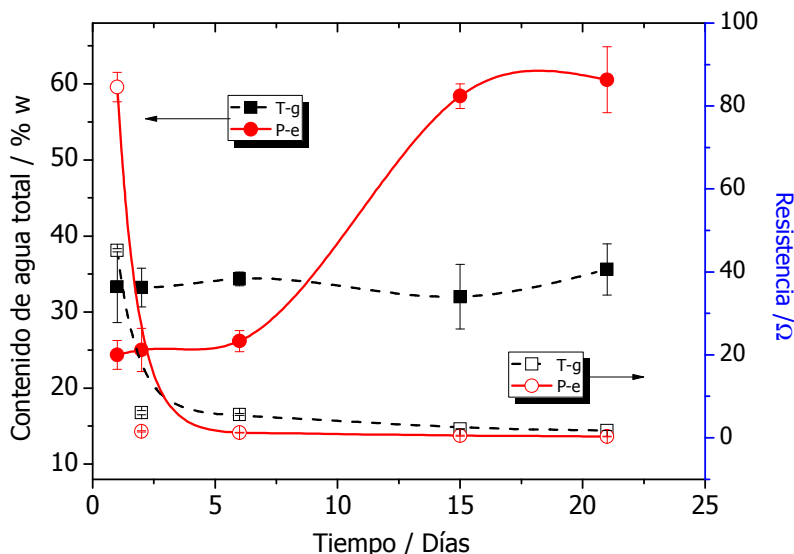


Figura VII- 24. Capacidad de hidratación (símbolos llenos) y valores de resistencia (símbolos vacíos) como una función del tiempo de dos membranas híbridas, T-g (cuadrados) y P-e (círculos), de acuerdo a la composición dada en figura VII-13.

## 2.5 Análisis Térmico

### 2.5.1 Termogravimetría

En la figura VII-25 se presentan los termogramas de las películas preparadas con TAC + FS(TEOS) y TAC + FS(TEOS) + ADNS. En el termograma de la película preparada con TAC y FS(TEOS), (A), se observan dos cambios de pendiente consecutivos, el primero inicia en 250 °C y aparece desplazado a mayor temperatura respecto al reportado para TAC puro en 177 °C.<sup>104</sup> El segundo inicia en 364 °C y se pueden atribuir a la degradación térmica de la FS(TEOS), cuya temperatura de degradación determinada en ausencia de TAC inicia en 428 °C. Como se puede observar en el espectro (B) de la misma figura la estabilidad térmica de la membrana preparada con TAC + FS(TEOS) + ADNS disminuye en comparación con la preparada sin ADNS. Esto se atribuye al hecho de usar un ácido como conductor de protones, el cual puede favorecer la hidrólisis de la

película. Algunas publicaciones han reportado la hidrólisis del triacetato de celulosa con una mezcla de  $H_2O/H_2SO_4$ , donde señalan que la hidrólisis ácida del TAC da origen a la desacetilación,<sup>105</sup> si esta continúa se puede llegar a la depolimerización.<sup>106</sup>

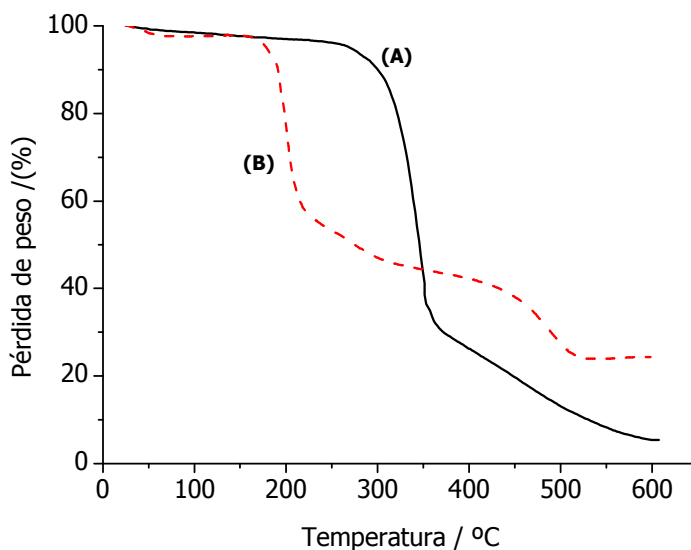


Figura VII- 25. Curvas termogravimétricas de (A) TAC + FS(TEOS) y (B) TAC + FS(TEOS) + ADNS.

Los mismos efectos se observan para las membranas preparadas con CTA + FS(FTMeOSi) + ADNS. Ambas membranas son estables hasta por lo menos 175 °C.

### 2.5.2 TGA-Masas

Con la finalidad de estudiar la degradación que ocurre en las membranas híbridas se realizó TGA – Espectrometría de masas. La figura VII-26 muestra los gráficos de TGA – Masas para las membranas preparadas con TAC + ADNS + (A) FS(TEOS) ó (B) FS(FTMeOSi).

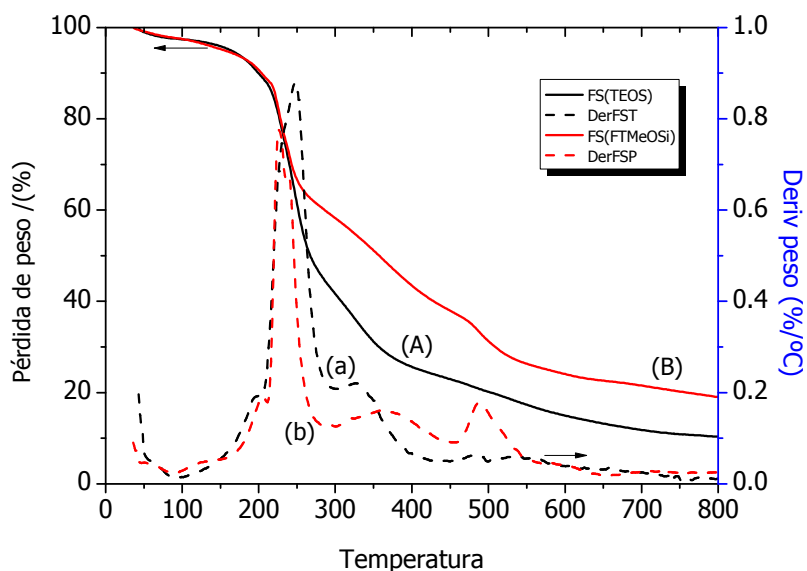


Figura VII- 26. Curvas termogravimétricas de (A) TAC + FS(TEOS) + ADNS y (B) TAC + FS(FTMeOSi) + ADNS con sus respectivas derivadas (a) y (b).

De las espectros de masas obtenidas se observa la desacetilación de la cadena polimérica en  $\sim 200$  °C esto debido a la volatilización del acetato en forma de ácido acético<sup>107</sup>  $m/z = 60$  (figura VII-27). De la literatura está reportado que los principales productos gaseosos derivados de reacciones drásticas de degradación son el hidrógeno, metano y monóxido de carbono. Durante las primeras etapas de la degradación, el monóxido y el dióxido de carbono son los productos dominantes de la descomposición, el metano se forma de manera lenta pero continua durante todo el intervalo de temperaturas.<sup>108</sup>

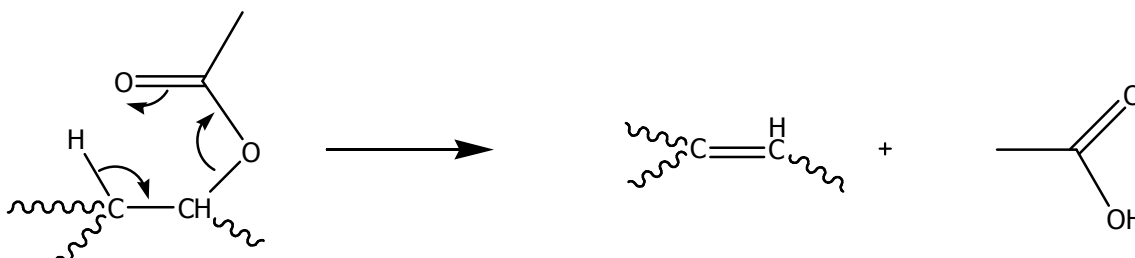
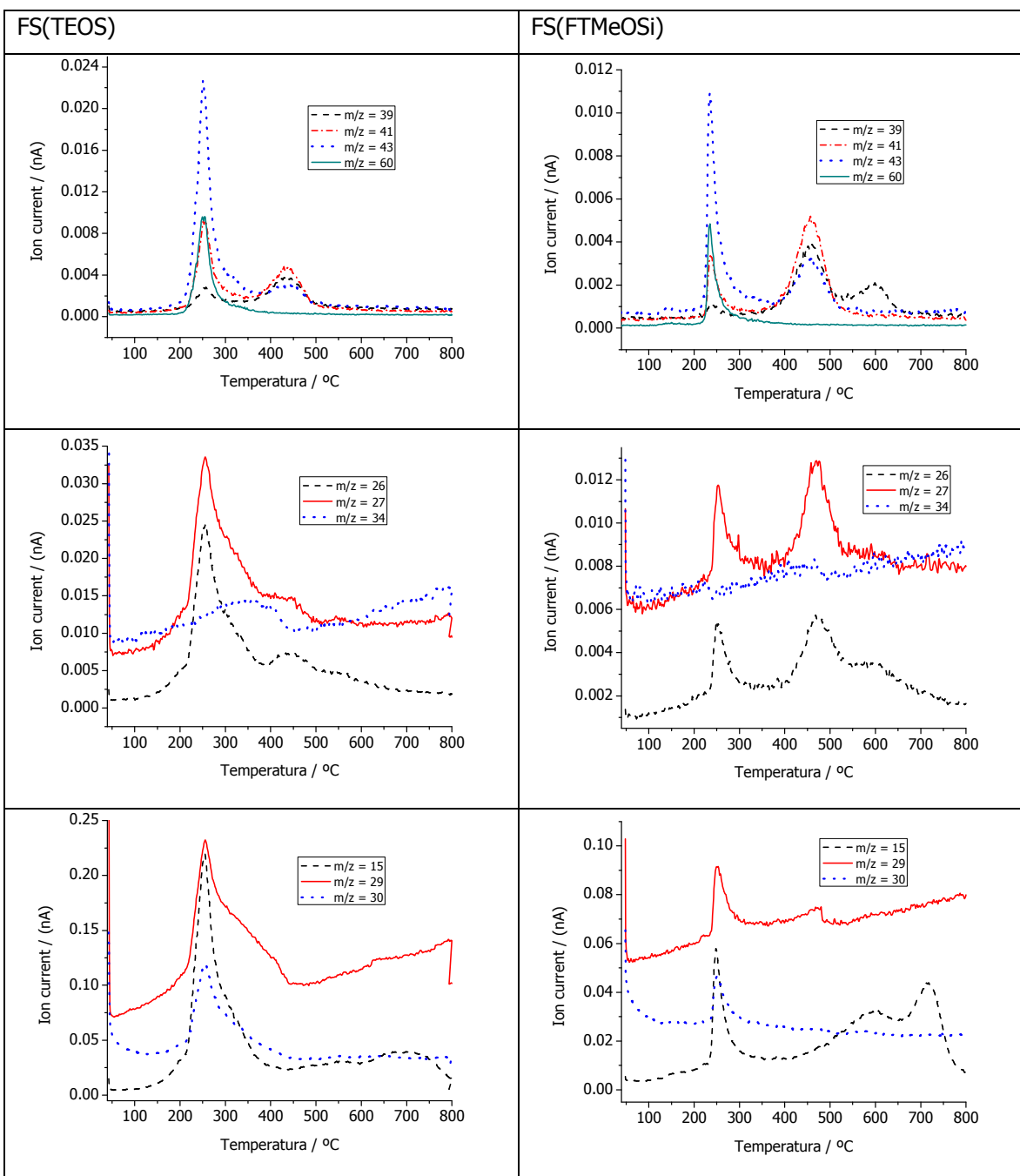
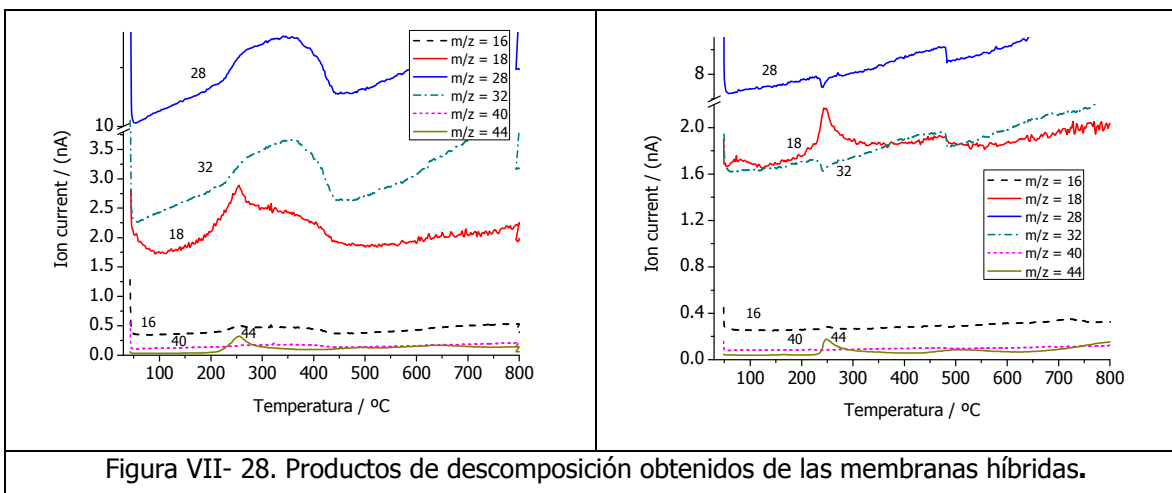


Figura VII- 27. Mecanismo de formación del ácido acético.



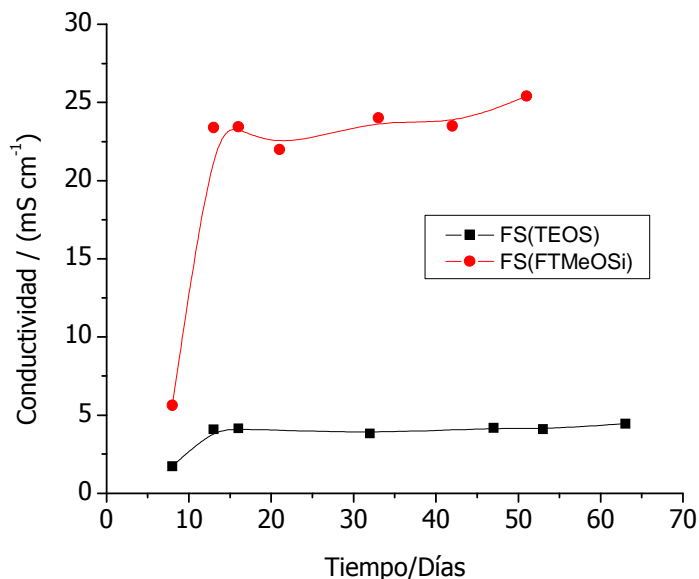
Los fragmentos principales obtenidos de la degradación de las membranas preparadas con ambas fases de silanos se grafican en la figura VII-28 y corresponden a  $C_3H_3^+$   $m/z = 39$ ;  $C_3H_5^+$   $m/z = 41$ ;  $C_3H_7^+$   $m/z = 43$ ;  $C_2H_2^+$   $m/z = 26$ ;  $C_2H_3^+$   $m/z = 27$ ;  $CH_3^+$   $m/z = 15$ ;  $C_2H_5^+$   $m/z = 29$ ;  $C_2H_6^+$   $m/z = 30$ ;  $CO^+$   $m/z = 28$ ;  $O_2^+$   $m/z = 32$ ;  $H_2O^+$   $m/z = 18$ ;  $CH_4^+$   $m/z = 16$ ;  $CO_2^+$   $m/z = 44$ ;  $C_3H_4^+$   $m/z = 40$ .





## 2.6 Estabilidad

Después de equilibrar con agua, la conductividad de las membranas híbridas se midió periódicamente (figura VII-29). Después de cada experimento las membranas se mantuvieron en agua. Se observó que las membranas conservan su conductividad durante el periodo de análisis (60 días), indicando una estabilidad adecuada para uso continuo.



## 2.7 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica es una técnica que permite obtener imágenes de muestras con resolución por debajo del nanómetro por esta razón es muy útil para caracterizar la estructura superficial de membranas.

Diferencias en la morfología superficial de la membrana pueden expresarse en términos de varios parámetros morfológicos medidos por el software del equipo tales como la rugosidad promedio ( $R_{ave}$ ), la raíz cuadrada de los valores  $z$  ( $R_{rms}$ ), la altura promedio  $\bar{z}$  y la distancia pico valle (Rp-v). Una breve descripción de estos parámetros se da a continuación.

La rugosidad promedio ( $R_{ave}$ ), está definida como el valor promedio del perfil de superficie relativa al centro del plano, en donde se incluye el volumen de la imagen por arriba y abajo del plano y se calcula como:

$$R_{ave} = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N}, \text{ donde } \bar{z} = \text{altura promedio } z \text{ en unidades de distancia } (\mu\text{m})$$

La raíz cuadrada de los valores de  $z$  es la desviación estándar de los valores de  $z$  dentro del área específica y se calcula como:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N - 1}} \text{ donde } \bar{z} = \text{altura promedio } z$$

Se debe mencionar que todas las imágenes fueron aplanadas de la misma forma y, por tanto, los valores de los parámetros de rugosidad son relativos y no absolutos.

### 2.7.1 Asimetría de la membrana

En la figura VII.30 se observan las micrografías de ambas superficies, expuesta al aire y al teflón durante la preparación, obtenidas para las membranas preparadas con FS(TEOS) y con FS(FTMeOSi).

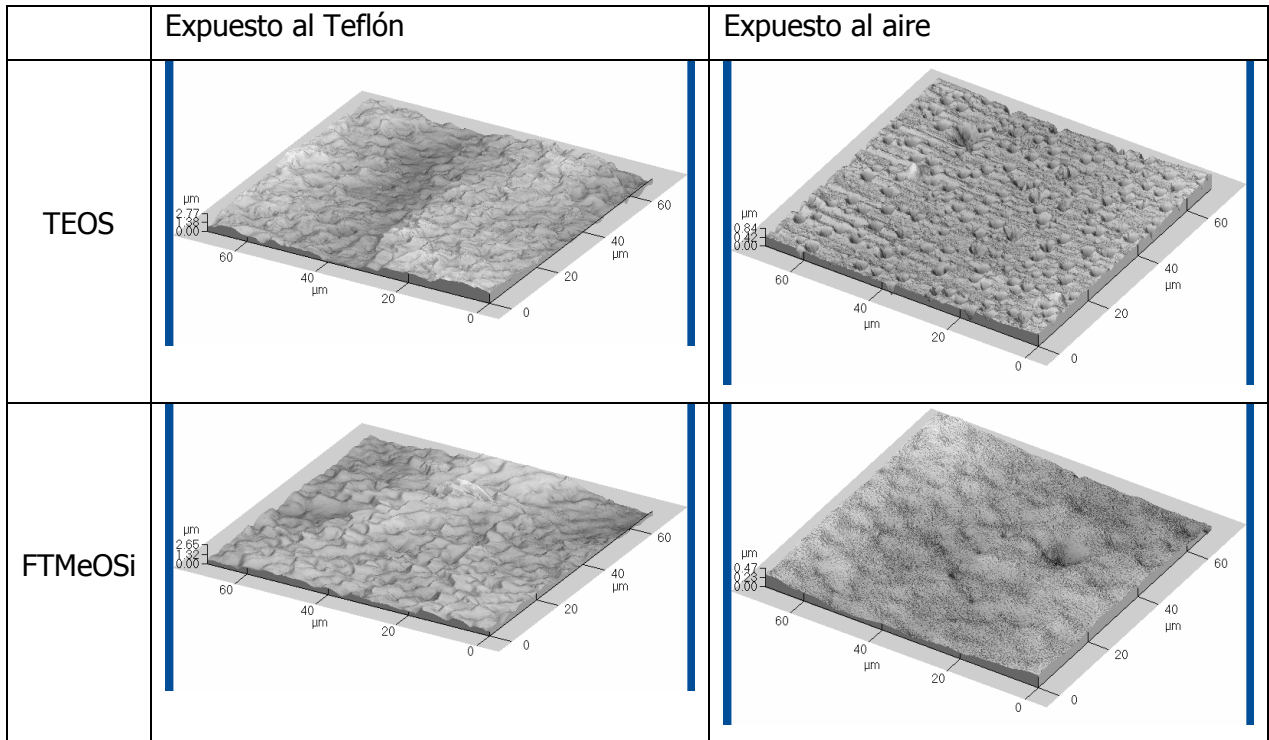


Figura VII- 30. Micrografía de membranas preparadas con ambas fases de silanos, vista en 3 dimensiones.

Se observa que las superficies de cada membrana son diferentes, sin embargo muestran una estructura relativamente uniforme.

Aunque MFA se usa ampliamente para caracterizar membranas, es difícil comparar las mediciones. En este caso se determinaron los parámetros de rugosidad de las superficies expuestas al teflón durante la preparación con el objeto de estudiar la influencia de los parámetros obtenidos mediante MFA con los valores de conductividad.

Tabla VII- 5. Parámetros de rugosidad de las membranas.

	FS(TEOS)	FS(FTMeOSi)
$R_p\text{-V} / \mu\text{m}$	3.36	2.32
$R_{\text{rms}} \text{ roug} / \mu\text{m}$	0.51	0.38
$R_{\text{ave}} \text{ roug} / \text{Å}$	0.42	0.30

La membrana preparada con FS(TEOS) presenta los parámetros de rugosidad más grandes, cabe mencionar que las membranas se analizaron recién preparadas. En este punto las membranas de FS(TEOS) presentan mejor conductividad que las membranas con FS(FTMeOSi). En este caso la rugosidad superficial es inversamente proporcional a la resistencia en membranas con poco contenido de agua de hidratación, donde los canales no han sido completamente llenados.

## 2.8 Requerimientos de una membrana para su aplicación en celdas de combustible.

El desarrollo de membranas para celdas de combustible es una tarea compleja. Las funciones básicas las cuales deben cumplirse y mantenerse bajo las condiciones de operación son el (i) transporte de protones y (ii) la separación de reactantes y electrones. Por otro lado para maximizar la conductividad y resistencia mecánica se deben estudiar la composición y estructura del material así como los parámetros de síntesis. La prueba final para la utilización de una membrana en una celda de combustible es su evaluación en ella.

La literatura reporta que el principal problema de las PEM en celdas de combustible es la degradación química que experimentan por el rompimiento de la cadena polimérica, la pérdida de los grupos funcionales o de algunos de los constituyentes (bloques, cadenas laterales), causados por los radicales OH y HOO, los cuales se forman *in situ* a través de la interacción del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con el metal noble del catalizador, en ambos lados, tanto en el cátodo como en el ánodo. Además, la hidrólisis puede ser la causa del deterioro de la cadena de algunos polímeros con respecto a sus unidades funcionales.

---

Como se menciona, la integridad química y mecánica de una membrana durante su aplicación en una celda de combustible es un requisito fundamental y merece atención en el desarrollo de la misma. El envejecimiento de las membranas esta asociado con la pérdida de alguna de sus funciones, como separador o electrolito. Las membranas a base de TAC pierden éstas funcionalidades al incrementar la temperatura, se vuelven quebradizas y la determinación de sus propiedades mecánico – dinámicas no fue posible, por esa razón no se evaluaron en una celda de combustible.

3. Estudio de la sulfonación del copolímero comercial a base de estireno – butadieno hidrogenado – estireno (HSBS) y la caracterización de los productos obtenidos (HSBSs).

Los copolímeros en bloque de naturaleza elastomérica como el HSBS (estireno – butadieno hidrogenado – estireno) presentan facilidad de fabricación y de procesamiento, derivado de su estructura multifase. Asimismo, manifiestan buenas propiedades mecánicas y bajo costo.<sup>109</sup> Modificaciones químicas de este tipo de polímeros pueden dar lugar a nuevas aplicaciones tecnológicas. Así, por ejemplo, la sulfonación incorpora la conductividad protónica como una nueva característica. La conductividad protónica del HSBS sulfonado (HSBSs) aporta resultados interesantes; así conductividades aproximadas de  $10^{-2}$  S/cm lo hacen considerable para su aplicación en celdas de combustible.<sup>110</sup>

### 3.1 Caracterización del copolímero sulfonado

Los copolímeros sulfonados obtenidos (HSBSs) presentaron diferentes propiedades en función del tiempo de reacción (tabla VII-6).

Tabla VII- 6. Propiedades de los copolímeros sulfonados.

Reacción	Tiempo/ min	% de Azufre*	Valor teórico/ (meq/g)**	GS***/ %	NA****/ (meq/g)	IEC/ (meq/g)	Conductividad (S/cm)
1	150	5.41 ± 0.22	1.69	59	ND	ND	ND
2	112	3.44 ± 0.03	1.08	38	1.05	1.02 ± 0.01	0.01
3	64	3.05 ± 0.01	0.95	33	0.80	0.76 ± 0.03	0.005

\*Determinado por análisis elemental. \*\*Calculado a partir de los datos de análisis elemental.

\*\*\*Grado de sulfonación determinado de los resultados de análisis elemental. \*\*\*\*Número ácido.

ND, no determinado.

Con los datos obtenidos es claro que el grado de sulfonación es dependiente del tiempo de reacción, un mayor tiempo de reacción produce mayor grado de sulfonación, sin

embargo, con un mayor grado de sulfonación la manipulación del copolímero es difícil, complicando la obtención de películas. Por otro lado, tiempos de reacción cortos, producen copolímeros con bajas conductividades, por estas razones, la caracterización y la preparación de las membranas híbridas se continuó sólo con uno de los copolímeros sulfonados, el de la reacción 2, que presenta buena conductividad y facilidad de manipulación.

### 3.1.1 Resultados de las valoraciones ácido – base.

El copolímero sulfonado seleccionado presenta un número ácido (NA) de 1.05 meq  $-\text{SO}_3^-$  /g de membrana y una capacidad de intercambio iónica de 1.02 meq  $-\text{SO}_3^-$  /g de membrana. La correspondencia de los datos es excelente. Por otro lado, el análisis elemental arroja un porcentaje de azufre de 3.44 % correspondiente a 1.08 meq de  $-\text{SO}_3^-$  /g de muestra, lo que implica que todo el azufre determinado por análisis elemental se corresponde con los grupos sulfónicos presentes en el copolímero y además están disponibles para realizar el intercambio iónico. El copolímero seleccionado presentó valores de conductividad de 0.01 S/cm determinado a temperatura ambiente mediante EIS y una absorción de agua de 80%.

### 3.1.2 FTIR-ATR

El análisis de los espectros FTIR-ATR obtenidos muestran una clara diferencia entre el copolímero antes y después de la sulfonación (figura VII-33). En ambos espectros se observan las señales características de compuestos alifáticos ( $\nu_{\text{C-H}}$  2920  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu_{\text{C-H}}$  2852  $\text{cm}^{-1}$ ) y aromáticos ( $\delta_{\text{C-H}}$  3025  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$  2950  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  1600  $\text{cm}^{-1}$  y  $\delta_{\text{C-H}}$  699  $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro del HSBSs presenta varias bandas que aparecen en el copolímero sulfonado y que no están presentes en el copolímero sin sulfonar. En particular, 6 bandas distintas asociadas con el ácido sulfónico se identificaron en el copolímero sulfonado. Un pico ancho alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  que indica un número significativo de grupos  $-\text{OH}$  provenientes de enlaces hidrógeno entre los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  con moléculas de agua absorbida.<sup>111</sup> Una banda ancha alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$  puede deberse a los enlaces hidrógenos intermoleculares entre los hidrógenos del sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ).<sup>112</sup> Las bandas localizadas en 1006 y 1126  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con las vibraciones del anillo aromático sustituido con el grupo sulfónico y con grupos sulfonato. Las bandas en 1150



y  $1034\text{ cm}^{-1}$  representan las vibraciones de tensiones asimétricas y simétricas del grupo sulfónico respectivamente.

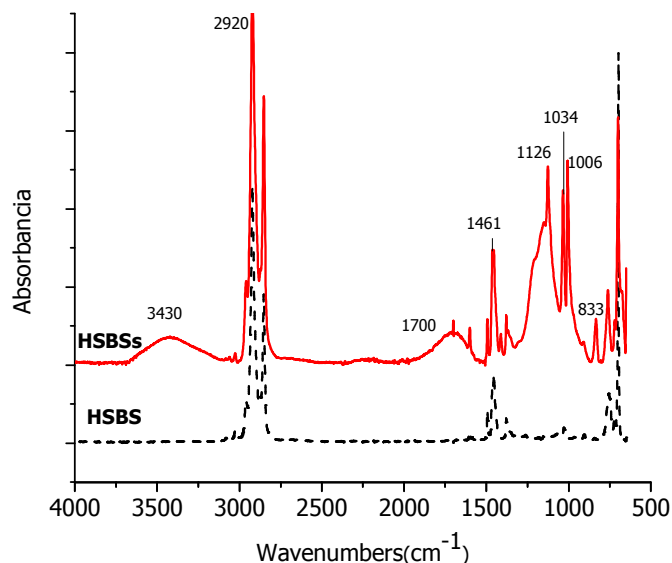


Figura VII- 31. Comparación de los espectros de Infrarrojo obtenidos para las películas de copolímero HSBS antes y después de la sulfonación.

### 3.1.3 Calorimetría diferencial de barrido.

En los copolímeros de bloque, como el HSBS, la fase de poliestireno (EST) es fuerte y rígida, en tanto que la fase de polibutadieno (BTD) es blanda y elastomérica. Una característica de estos copolímeros en bloque, es que tienen dos  $T_g$ , las  $T_g$  originales de los dos homopolímeros respectivos, en tanto que un copolímero aleatorio equivalente tiene una sola  $T_g$  intermedia.

La  $T_g^{\text{BTD}}$  corresponde al dominio del butadieno y está presente claramente en ambos copolímeros, HSBS y HSBSs; aparece tanto en el primer como en el segundo calentamiento (figuras VII-34 y VII-35) en  $\sim -52^\circ\text{C}$  y no cambian con la sulfonación; esto se atribuye a que las regiones de polibutadieno no son afectadas por la sulfonación. En el primer calentamiento (figura VII-37), en el HSBSs, se observa un pico endotérmico en  $142^\circ\text{C}$ , que no está presente en el HSBS, y que se puede asignar a la presencia de

grupos sulfónicos en las cadenas del copolímero. Egiazarov et al.<sup>113</sup> han reportado que en deshidrataciones fuertes de intercambiadores catiónicos con grupos sulfónicos en su forma protónica, el grupo funcional es transformado de la forma disociada a la no disociada. Los átomos de oxígeno de los grupos sulfónicos no disociados son aceptores de electrones más fuertes que los de los grupos disociados. Por lo tanto, los protones de los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  interactúan con los átomos de oxígeno de los grupos sulfónicos adyacentes para formar asociaciones entre ellos enlazadas por puentes de hidrógeno y el rompimiento de estos agregados produce la transición endotérmica, que en este caso se observa en 142 °C.

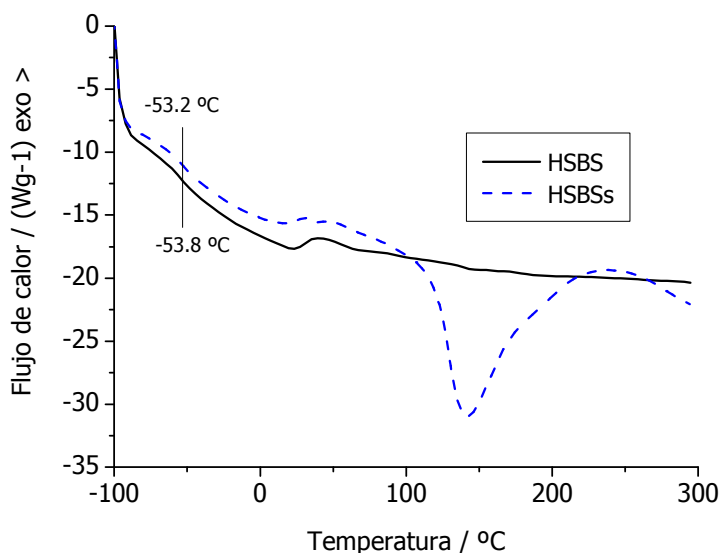


Figura VII- 32. Curvas DSC para el copolímero sin (HSBS) y sulfonado (HSBSs). 1er barrido de calentamiento.

Se ha reportado que la introducción de los grupos sulfonatos tiene 2 efectos sobre la  $T_g$ . Primero, se produce un incremento de las interacciones moleculares de los grupos pendientes. Los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  sobre las cadenas adyacentes pueden formar fácilmente enlaces hidrógeno en las cadenas moleculares, incrementando las interacciones entre las cadenas macromoleculares. Segundo, la introducción de los grupos sulfonatos incrementa el volumen molecular, que puede suprimir los movimientos torsionales en el polímero y, por tanto, incrementar la rigidez de la cadena. Ambos efectos obstaculizan la rotación interna, dando lugar a un incremento de la  $T_g$  en los polímeros sulfonados.<sup>114</sup>

En este caso, el valor de la  $T_g^{EST}$  asignada al poliestireno en el copolímero de HSBS es observable sólo en el segundo calentamiento y sufre un desplazamiento a temperaturas mayores con la sulfonación, de 96°C en el HSBS a 148°C en el HSBSs, este desplazamiento nos indica una reducción de la movilidad de las cadenas que ocurre como resultado de las interacciones iónicas.<sup>115</sup>

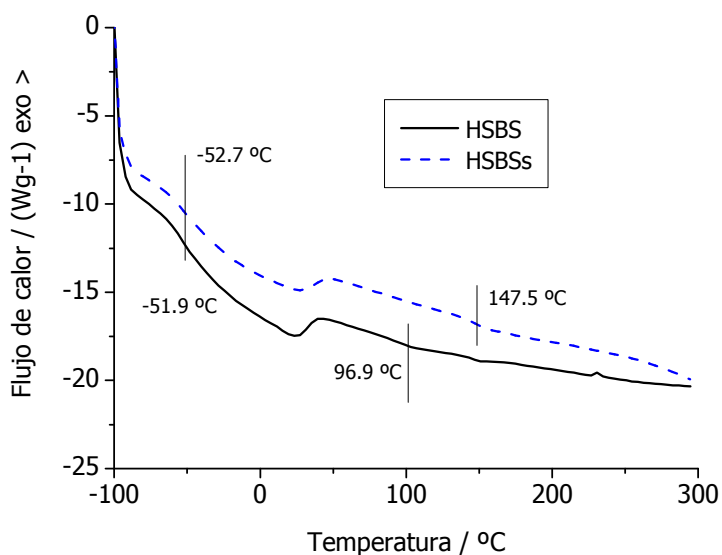


Figura VII- 33. Curvas DSC para el copolímero sin (HSBS) y sulfonado (HSBSs). Segundo barrido de calentamiento.

#### 3.1.4 TGA – Espectrometría de masas

Con la finalidad de estudiar la degradación que ocurre en los copolímeros se realizó TGA – Espectrometría de masas. La figura VII-36 muestra los gráficos de TGA – Masas para el HSBS y la figura VII-37 los gráficos obtenidos para el HSBSs.

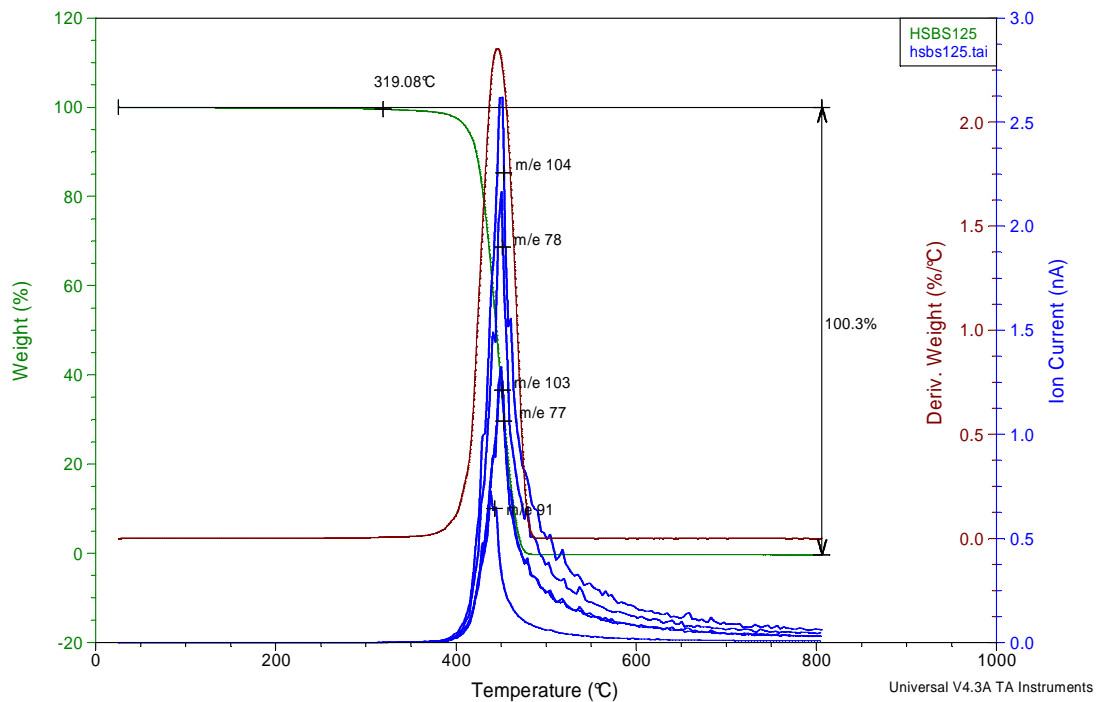


Figura VII- 34. TGA-Masas, para el HSBS. En el gráfico se muestran las pérdidas de peso y los fragmentos (m/z) mas significativos en función de la temperatura.

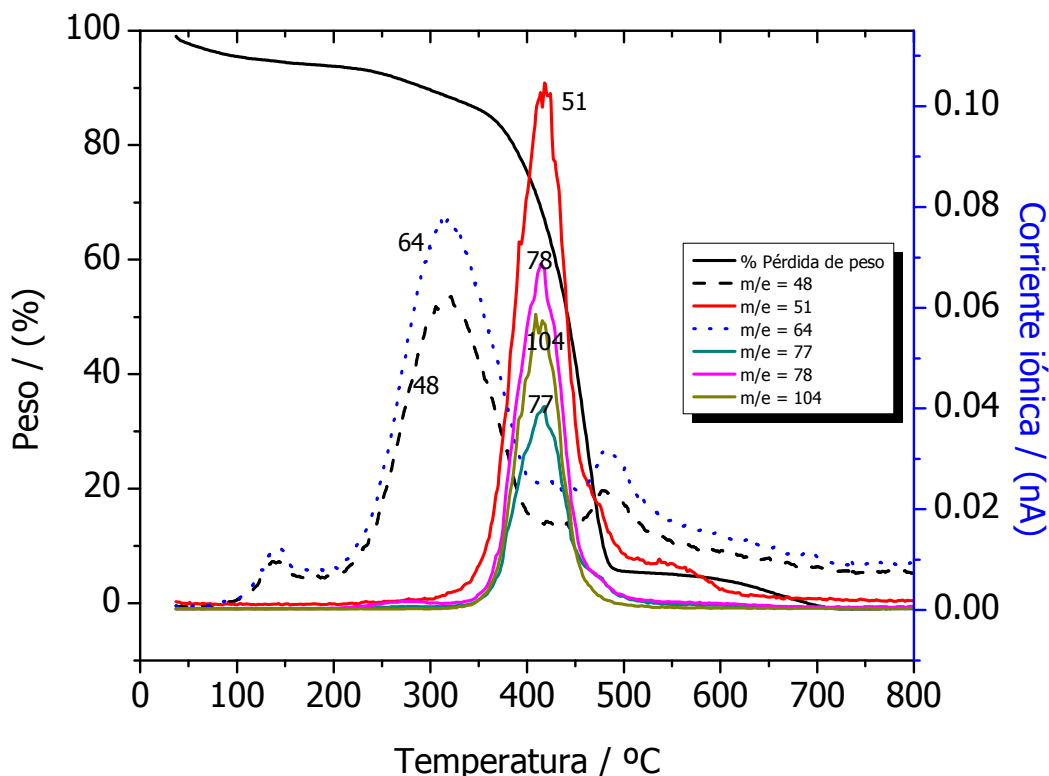


Figura VII- 35. TGA-Masas, para el HSBSs. En el gráfico se muestran las pérdidas de peso y los fragmentos ( $m/z$ ) mas significativos en función de la temperatura.

Los termogramas muestran la historia térmica de los copolímeros no sulfonado y sulfonado, y sus fragmentos más significativos. En la figura VII-36 se observa que el copolímero sin sulfonar presenta una pérdida de peso importante que inicia a una temperatura de 319 °C y que se atribuye a la degradación del copolímero. La degradación de los bloques de poliestireno proceden por rompimiento de la cadena, seguido por la depolimerización y la formación de los principales productos, monómero de estireno, dímeros y trímeros.<sup>116</sup> Los gases involucrados en la degradación del HSBS e identificados a través del análisis de los fragmentos fueron los correspondientes al monómero de estireno ( $m/z$  104 y 103) y los iones provenientes del benceno ( $m/z$  78 y 77).

---

En el caso de los polímeros sulfonados está documentado que las pérdidas de peso determinadas por termogravimetría de este tipo de polímeros ocurre en 3 etapas consecutivas. La primera pérdida atribuida a la humedad atmosférica que ocurre como resultado de la naturaleza higroscópica del HSBSs. Los grupos sulfónicos presentan una fuerte interacción iónica con las moléculas absorbidas, resultando en la eliminación de agua en un intervalo amplio de temperaturas, de 100 a 200 °C. La segunda pérdida de peso, se efectúa entre 200 y 350 °C y se atribuye al rompimiento del enlace de azufre unido al carbono aromático de los anillos de estireno, desulfonación. La última pérdida ocurre por arriba de los 350 °C se atribuye a la descomposición de las unidades formadoras del copolímero.<sup>117</sup> Esta temperatura de degradación es más alta que la del copolímero sin sulfonar, esto implica que el ácido sulfónico unido al esqueleto del copolímero eleva la temperatura de degradación. Este incremento de la temperatura es observado en otros estudios con copolímeros de estireno, en bloque y sulfonados.<sup>118</sup> En este caso los iones principales involucrados y detectados en la degradación del HSBSs son  $m/z = 51$  ( $C_4H_3^+$ )<sup>119</sup> proveniente de la degradación del esqueleto, el  $m/z = 48$  ( $SO^+$ ) y  $64$  ( $SO_2^+$ ) de la desulfonación y finalmente los iones  $m/z = 77$  ( $C_6H_5^+$ ),  $78$  ( $C_6H_6^+$ ) y  $104$  ( $C_8H_8^+$ ) provenientes de benceno y estireno al igual que en el polímero sin sulfonar.

Para realizar el estudio de moléculas que poseen en su estructura grupos funcionales ácidos se prefiere la espectrometría de masas de ion negativo. Además, debido a la estabilidad inherente de los aniones conteniendo grupos sulfonatos, la ionización negativa produce iones más abundantes para los compuestos bencensulfonados que el modo de ionización positiva. Los espectros de iones positivos son muy débiles.<sup>120</sup>

La salida del  $SO_2$  esta acoplada con la del agua en altas temperaturas. Estudios de espectrometría de masas reportan que la desulfonación puede ocurrir en un proceso multipasos donde el primer paso es la migración del carbono aromático del azufre al oxígeno, seguido por la salida del  $SO_2$  y la generación de fenol. Este anillo sustituido por un hidroxilo puede reaccionar rápidamente con el ácido sulfónico adyacente para formar una sulfona cíclica y agua.<sup>121</sup>

---

#### 4. Caracterización de membranas híbridas usando el HSBSs y la fase de silanos previamente sintetizada.

##### 4.1 Caracterización estructural de las membranas híbridas.

Las membranas del copolímero seleccionado presentan buena conductividad protónica, sin embargo su gran capacidad de absorción de agua provoca una fuerza mecánica baja; esto debido a que el agua absorbida actúa como plastificante o disolvente para la membrana.<sup>122</sup> Es esencial que las membranas conductoras posean además de buena conductividad, un comportamiento mecánico apropiado en las condiciones de operación.<sup>123</sup> Se considera que las fases de silanos pueden proporcionar esa propiedad.

##### 4.1.1 FTIR-ATR

En todos los espectros de las membranas híbridas se observan las bandas características del copolímero sulfonado, previamente mencionadas en la sección 3.1.2. En las membranas híbridas preparadas con FS(TEOS) y FS(FTMeOSi) (figura VII-36) se observan adicionalmente las bandas localizadas, en 1260 y 803  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración de deformación simétrica ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) Si-CH<sub>3</sub>) de los grupos metilos unidos a los átomos de silicio y las vibraciones de tensión del Si - C ( $\nu(\text{Si} - \text{C})$ ), respectivamente, provenientes de las fases de silanos del precursor diclorodimetilsilano.<sup>124</sup>

Por otro lado, en las membranas híbridas aparece una banda ancha en la región de 1110 - 1050  $\text{cm}^{-1}$ , que no aparece en el polímero sulfonado, correspondiente a las  $\nu_{\text{as}}$  de los grupos Si - O - Si y Si - O - C,<sup>125</sup> resultantes de la reticulación que otorgan los agentes entrecruzantes a la fase de silanos.

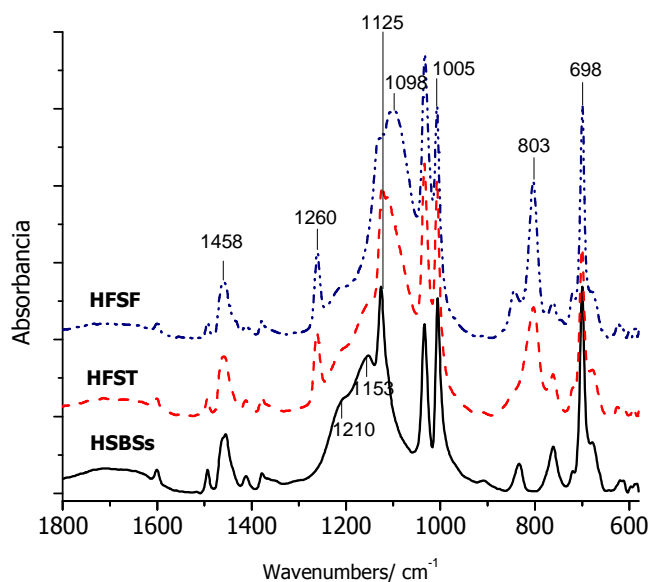


Figura VII- 36. Espectros FTIR obtenidos de la membrana de HSBSs y de las membranas híbridas preparadas con fase de silanos usando TEOS y FTMeOSi.

#### 4.1.2 Caracterización por DSC.

Las membranas híbridas conservan el pico endotérmico alrededor de 142 °C, esta transición es irreversible y se ha asignado a la presencia de grupos sulfónicos en las cadenas del copolímero sulfonado.

En el caso de la figura VII-37, se observa que al incrementar la proporción de fases de silanos, el área bajo la curva del pico endotérmico disminuye. Esta transición se ha atribuido a los rearrreglos entre grupos sulfónicos (sección 3.1.3 de resultados), con la evidencia obtenida sólo se puede inferir que las fases de silanos impiden gran asociación entre los grupos sulfónicos, suprimiendo los cambios estructurales en los agregados iónicos.<sup>126</sup>



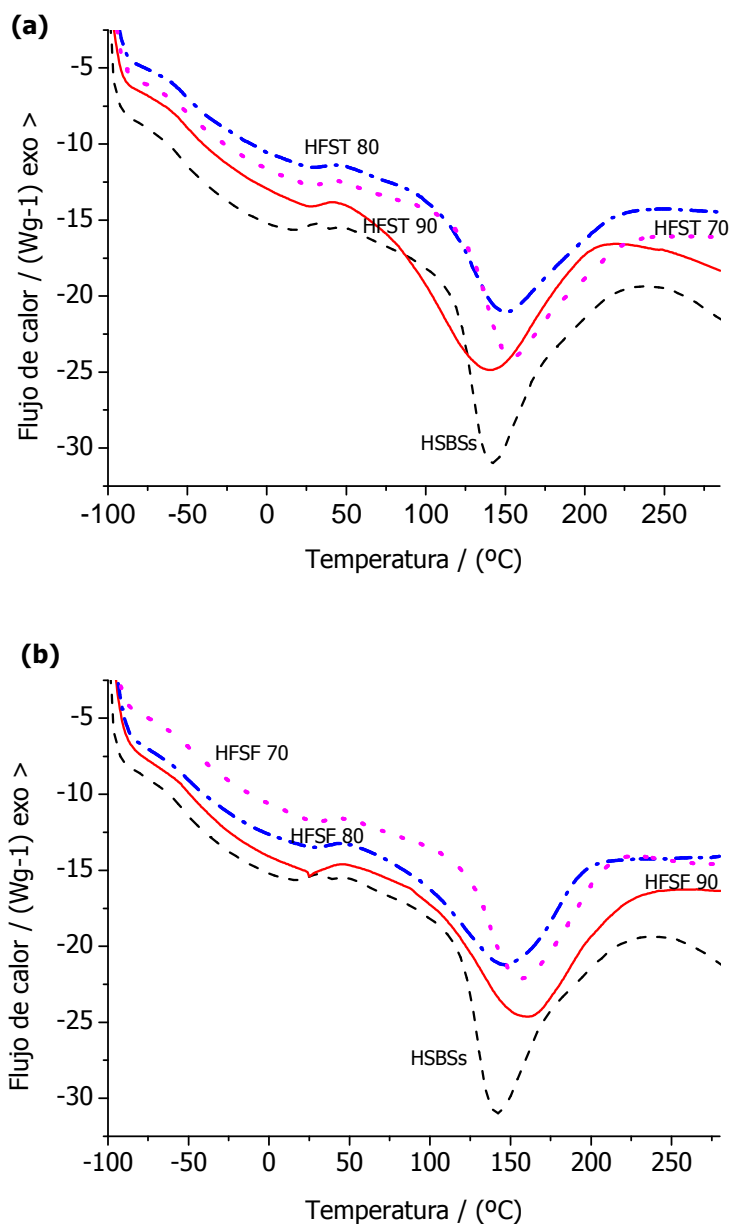


Figura VII- 37. Comparación de las curvas DSC obtenidas para el copolímero sulfonado (HSBSs) y las membranas híbridas preparadas con las fase de silanos usando (a) TEOS y (b) FTMeOSi como agentes entrecruzantes.

#### 4.1.3 Determinación del contenido de agua.

Las membranas hidratadas fueron estudiadas por DSC, con el fin de conocer el comportamiento de las moléculas de agua en la membrana. Estas juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de transporte, tal como la

conductividad protónica, que a su vez, determina el desempeño de la membrana en una celda de combustible.<sup>127</sup>

La figura VII-38 muestra la curva típica de DSC obtenida para las membranas de HSBSs hidratadas. En todas las membranas analizadas preparadas con HSBSs sólo se observa una endoterma de fusión cerca de los 0 °C, que corresponde a las moléculas de agua congelable, como se menciona previamente, el agua con temperaturas de fusión/cristalización muy semejantes a las del agua normal (bulto) es llamada agua congelable.

Los resultados obtenidos para cada una de las películas analizadas se muestran en la tabla VII-7, columna de contenido de agua total, agua congelable y agua enlazada derivada de la vinculación de enlaces hidrógeno con grupos sulfónicos en el polímero

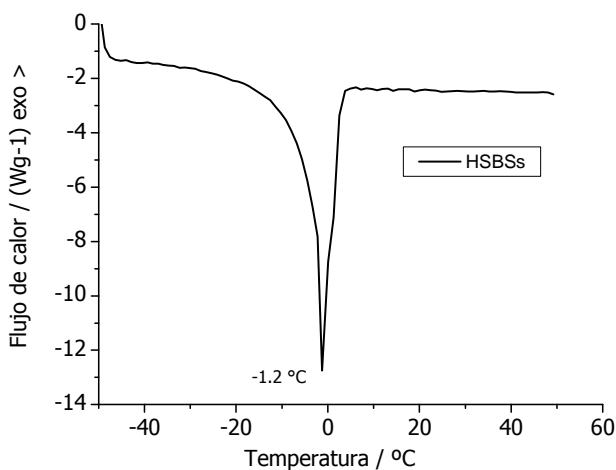


Figura VII- 38. Curva de DSC obtenida para la membrana de HSBSs.

Tabla VII- 7. Diferentes tipos de agua en las membranas y su contenido.

Membrana	% Hidratación total ( $\pm 3.5$ )	% de Agua Congelable ( $\pm 0.9$ )	% de Agua enlazada ( $\pm 3.6$ )
HSBSs	81	19	62
HFST 90	51	36	16
HFST 80	52	27	25
HFST 70	46	18	28
HFSF 90	51	29	22
HFSF 80	54	28	26
HFSF 70	51	23	28

De los resultados se puede concluir que los grupos sulfónicos proporcionan al HSBSs una gran hidrofiliidad, ya que presenta un porcentaje de absorción total de agua del 80%, sin embargo, al agregar las fases de silanos la absorción de agua total disminuye, esto se atribuye a que las fases de silanos al ser reticuladas le dan mayor rigidez a las membranas impidiendo mayor difusión del agua con respecto al HSBSs. Sin embargo, las membranas híbridas obtenidas presentan un % de hidratación de  $\approx 50\%$ , comparado con el 21% para el Nafion 117.<sup>128</sup>

Con fases de silanos el porcentaje de agua congelable se incrementa con respecto a la membrana de HSBSs esto se atribuye a que los OH provenientes de la estructura de las fases de silanos incrementan el número de sitios hidrofílicos y permiten una fuerte asociación de las moléculas de agua con la membrana. Por otro lado con menor cantidad de fase de silanos (10 %) las porciones de agua congelable son mayores y éstas disminuyen al incrementar la concentración de las fase de silanos en la membrana, lo inverso ocurre con el agua enlazada, esto se atribuye a dos efectos cruzados, por un lado la red de silicio puede proporcionar mayor número de sitios hidrofílicos, pero a su vez la misma red entrecruzada impide que el agua penetre, por esta razón al incrementar las concentración de las fases de silanos en la membrana el porcentaje de agua congelable disminuye.

#### 4.1.4 Análisis mecánico dinámico.

La composición química y algunos factores estructurales tales como el peso molecular, entrecruzamiento, cristalinidad y las cargas entre otros, determinan el comportamiento mecánico de los materiales poliméricos.

La rigidez del material, modulo elástico, es una propiedad de deformación que se puede determinar mediante la medida de las componentes de esfuerzo y deformación, esto se realiza entre otros métodos, por análisis mecánico dinámico. La temperatura de transición vítrea es la determinación de mayor importancia con esta técnica, debido a que se determina la transformación de un material rígido a un material viscoso.

La curva de la  $\tan \delta - T$  para el HSBSs se muestra en la figura VII-39. En este caso se observan 2 transiciones importantes, la  $T_g^{BUT}$  asociada con las unidades de butadieno en  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y la  $T_g^{EST}$  correspondiente a las unidades de poliestireno alrededor de  $170\text{ }^\circ\text{C}$ . Este desplazamiento de la  $T_g^{EST}$  a mayor temperatura con respecto al HSBS puro se debe a la sulfonación del copolímero como se menciona en la sección 3.1.3 de la parte VII. Esta transición está relacionada con las restricciones en los movimientos de los bloques de estireno debido a la introducción de los grupos sulfónicos en el anillo aromático.<sup>38</sup>

Al introducir un componente inorgánico en la red del polímero, se espera un mecanismo de refuerzo que se mejora si los componentes son miscibles, además si están presentes interacciones débiles entre componente orgánico e inorgánico la  $T_g$  se incrementa, correspondiendo a la pérdida de movilidad en las macromoléculas.<sup>129, 130</sup>

En las curvas de  $\tan \delta - T$  para las membranas híbridas (Figuras VII-39 y VII-40) están presentes 2 picos de relajación. En el caso de las membranas preparadas con FS(TEOS) se observa un pequeño desplazamiento a mayor temperatura del pico correspondiente a la fase de butadieno con respecto al HSBSs. Por otro lado, en el caso de las membranas preparadas con FS(FTMeOSi), el pico correspondiente a la parte del butadieno se mantiene prácticamente constante; sin embargo el correspondiente al poliestireno se

desplaza a temperaturas más altas y además se ensancha. Esto se atribuye a que al incrementar las fases de silanos se incrementa la restricción en la flexibilidad de la cadena,<sup>131</sup> por otro lado, las FS(TEOS) interactúan más con las regiones de butadieno y las FS(FTMeOSi) con las de poliestireno. La tabla VII-8 reúne los valores encontrados de las relajaciones respectivas a la parte del butadieno y del poliestireno a 10 Hz.

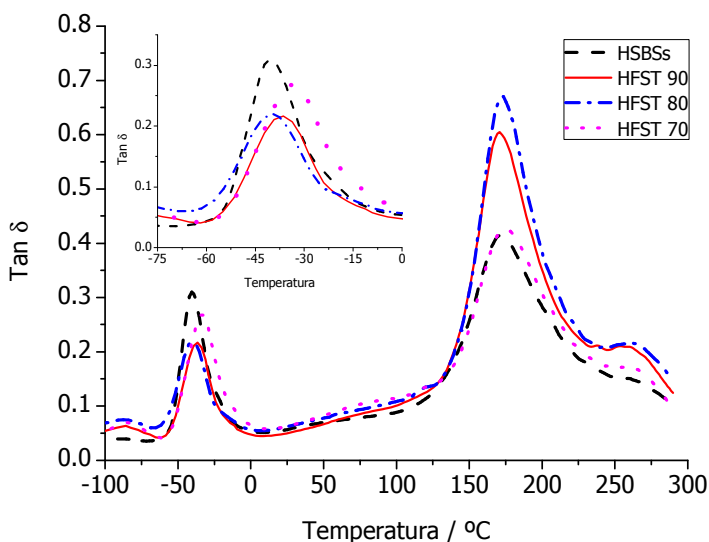


Figura VII- 39. Tan  $\delta$  en función de la temperatura para las membranas preparadas con FS(TEOS).

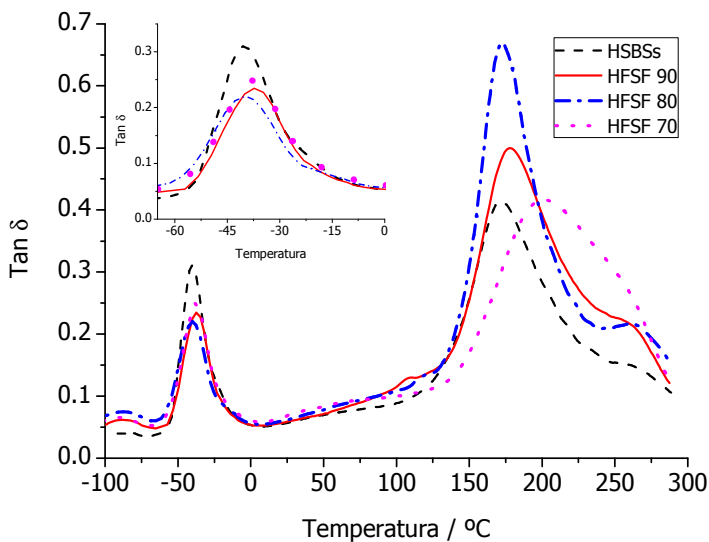


Figura VII- 40. Tan  $\delta$  en función de la temperatura para las membranas preparadas con FS(FTMeOSi).

Tabla VII- 8. Análisis de DMA para las membranas de HSBS.

Membrana	Tg <sup>BUT</sup>	Tg <sup>EST</sup>
HSBSs	-40	171.5
HFST 95	-37.5	172.2
HFST 90	-36.6	170.4
HFST 80	-40.2	172.6
HFST 70	-33.3	174.0
HFSF 90	-37.3	177.8
HFSF 80	-39.9	172.7
HFSF 70	-37.9	199.3

En general, se observa que las fases de silanos desplazan ligeramente las transiciones vítreas a mayor temperatura con respecto al copolímero sulfonado. Las fases de silanos restringen el movimiento molecular y mejoran la estabilidad mecánica del HSBSs.

En la figura VII-41 se presentan los gráficos del módulo de almacenamiento en función de la temperatura, en ellos se observa que en la membrana de HSBSs el módulo disminuye gradualmente de -100 °C a 35 °C donde alcanza una meseta que se mantiene hasta los 100 °C y posteriormente sigue disminuyendo, la disminución se debe a la pérdida de rigidez de la membrana. En el caso de las membranas híbridas, E' disminuye hasta los 50 °C, después se incrementa ~ un 100 % y un 60% en las membranas HFST y HFSF, respectivamente. Este incremento en el módulo de almacenamiento significa que el movimiento está más restringido como resultado del entrecruzamiento de las fases de silanos.

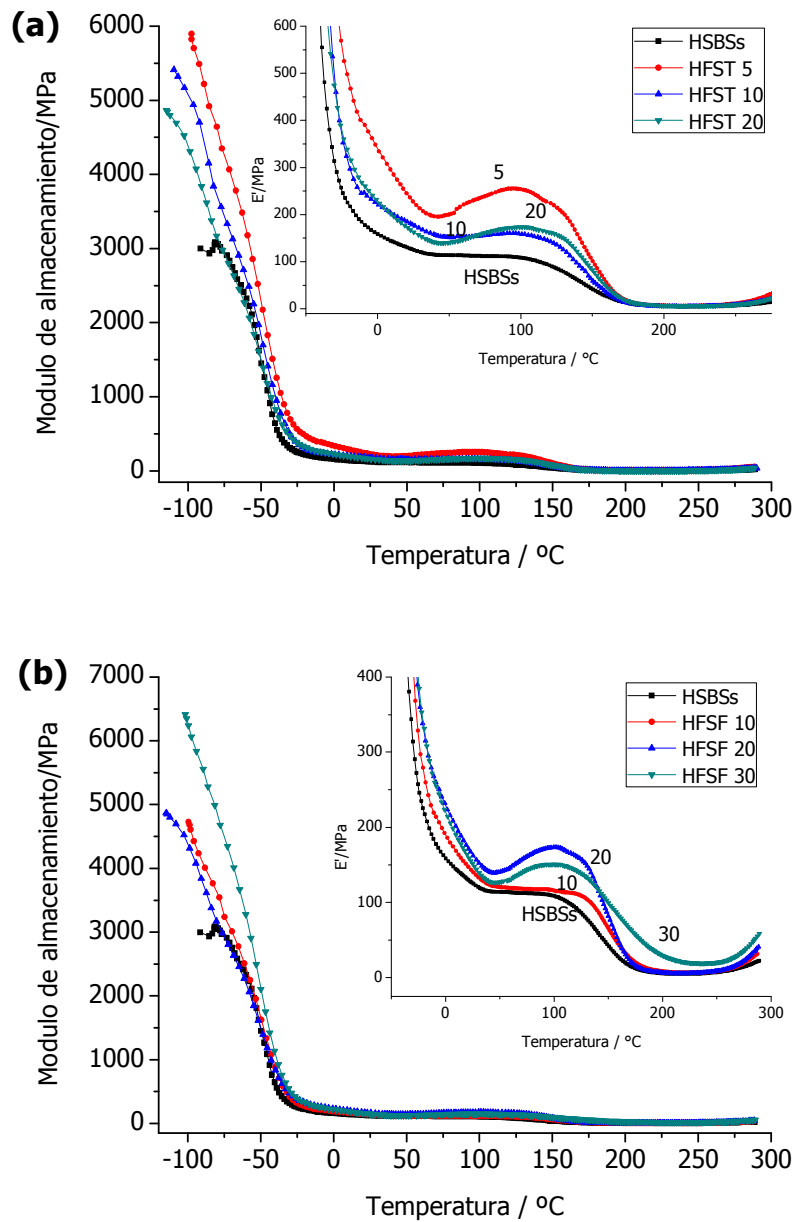
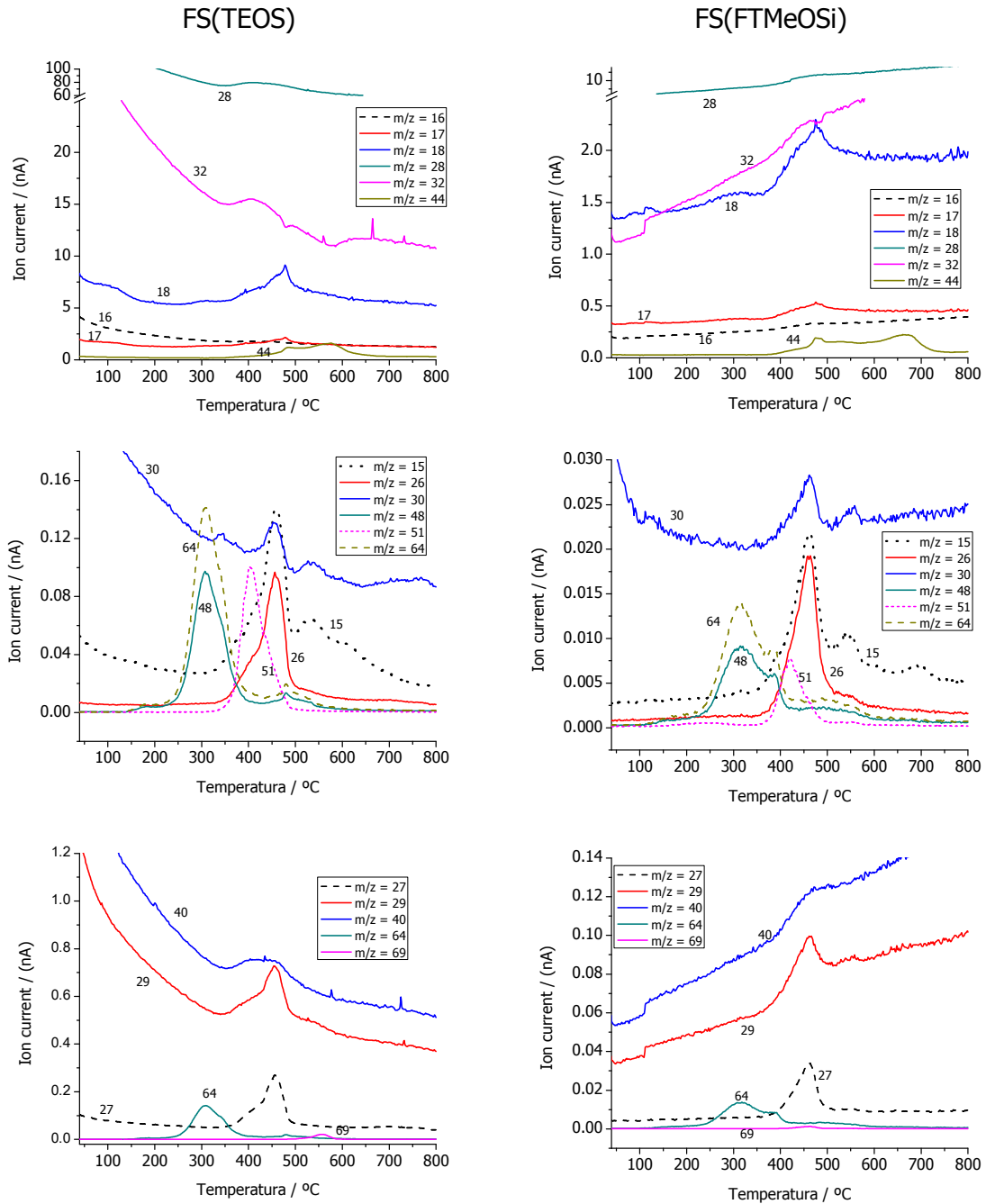


Figura VII- 41. Modulo de almacenamiento para las membranas (a) HFST y (b) HFSF.

## 4.1.5 TGA Masas

Se realizaron las determinaciones de TGA-Masas de las membranas híbridas con el objeto de comparar ambas fases de silanos; los fragmentos de los productos de degradación principales se observan en la figura VII-42; prácticamente se observan los mismos productos de degradación que en el copolímero sulfonado (sección 3.1.4 de resultados).





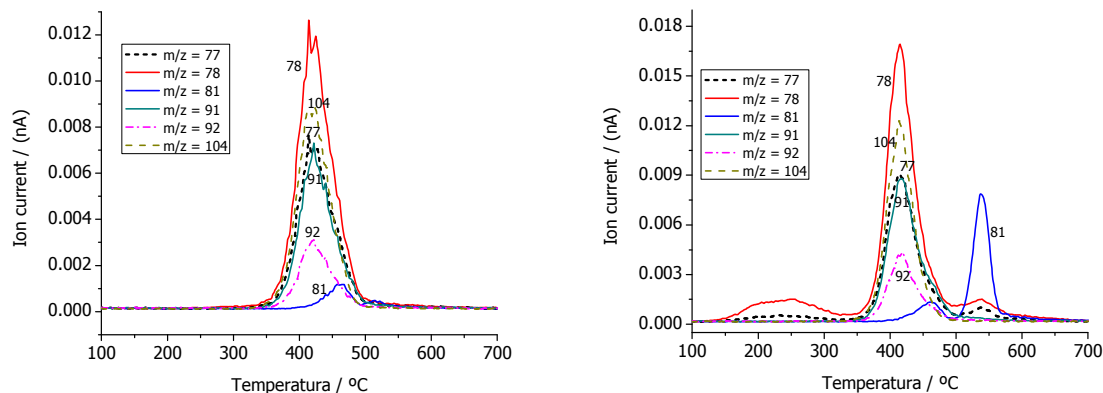


Figura VII- 42. Principales productos de degradación de las membranas híbridas preparadas con ambas fases de silanos, en función de la temperatura.

#### 4.1.6 Microscopía

La distribución de las fases de silanos se estudio mediante un microscopio electrónico de barrido que cuenta con un detector de electrones retrodispersados y un microanalizador EDAX que permitió la determinación de la composición química local de las muestras. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras VII-43 y VII-44 para las membrana a base de FS(TEOS) y a base de FS(FTMeOSi), respectivamente.

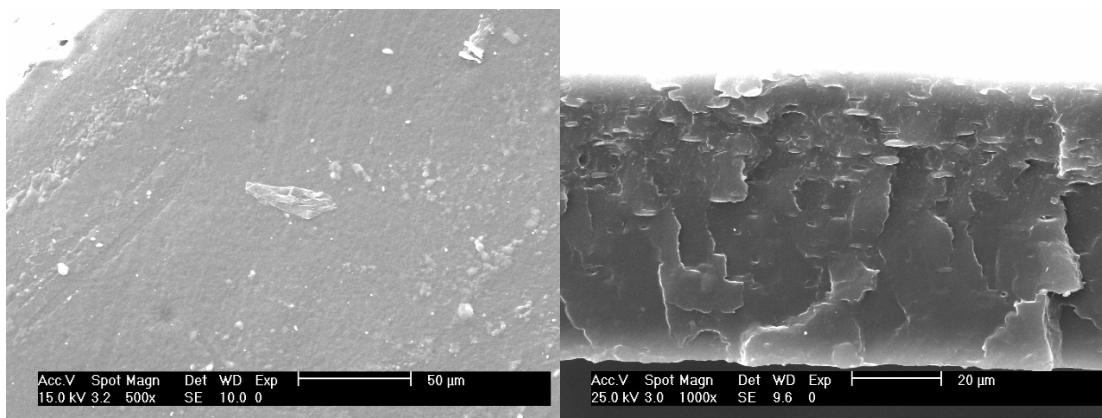


Figura VII- 43. Micrografía de la superficie y de la sección transversal de una membrana preparada con FS(TEOS).

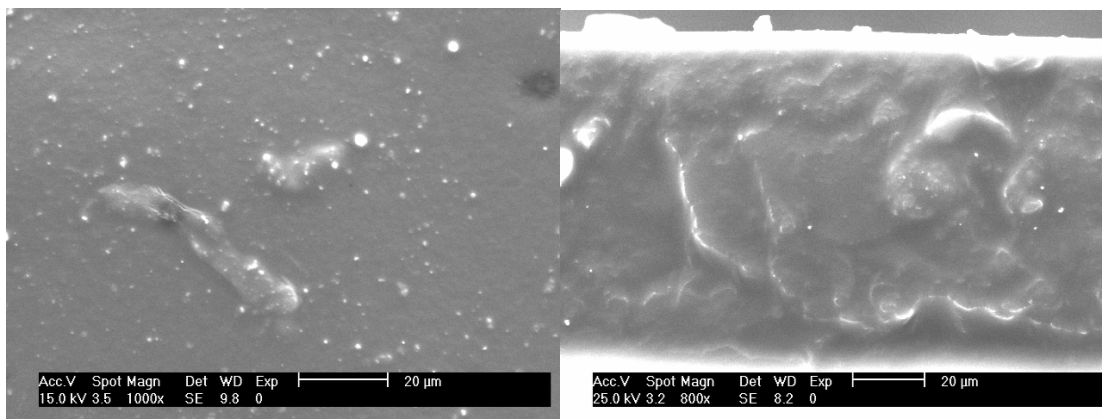


Figura VII- 44. Micrografía de la superficie y de la sección transversal de una membrana preparada con FS(FTMeOSi).

Al realizar el análisis de la composición química, con el objeto de conocer la distribución de las fases de silanos en las membranas híbridas, se analizó la superficie de la membrana en diferentes puntos además de realizar un corte transversal para analizar a diferentes niveles de la superficie (figura VII-45).

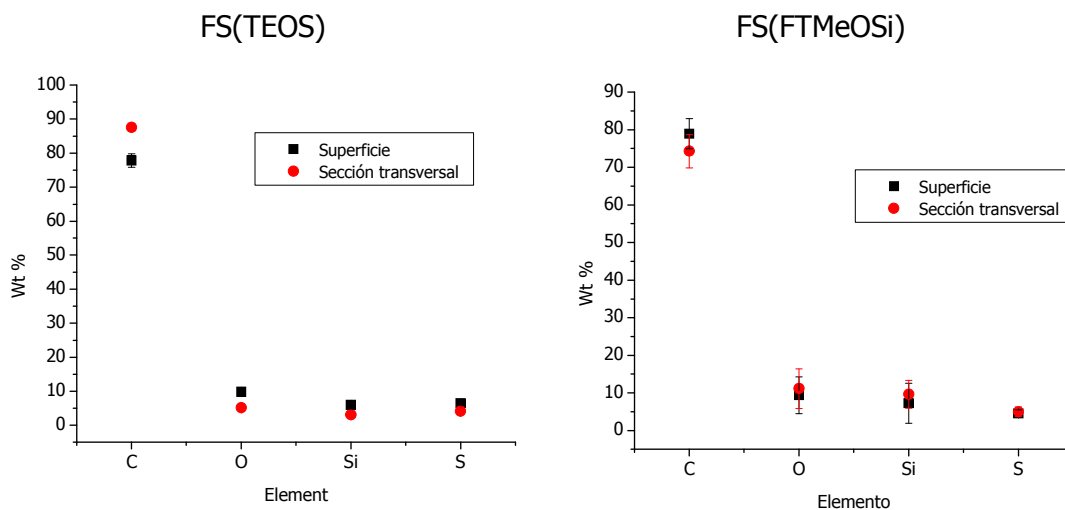


Figura VII- 45. Análisis químico EDAX, de la superficie y de un corte transversal de las membranas híbridas a base del copolímero HSBS.

Los elementos químicos analizados C, O y Si, muestran una distribución constante, por lo que puede decirse que las fases de silanos se encuentran repartidas homogéneamente en la membrana.

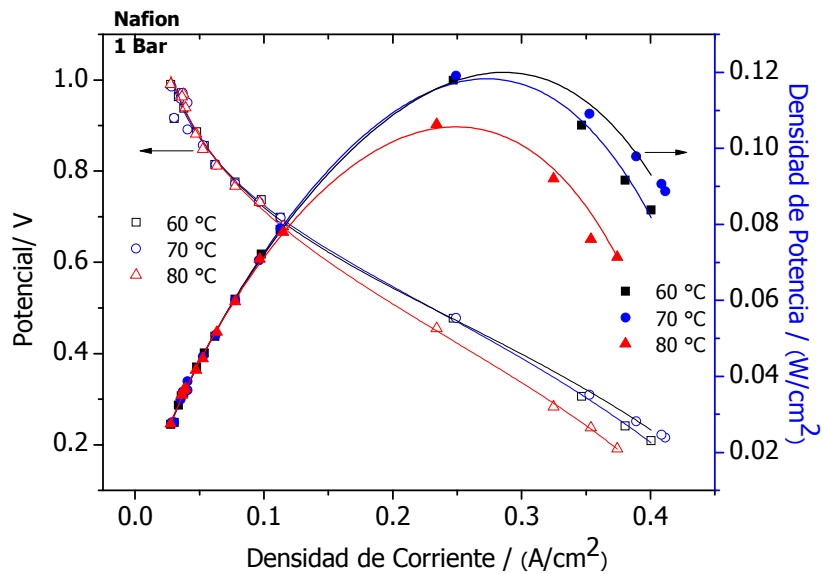
## 4.2 Evaluación de las membranas en una celda de combustible.

### 4.2.1 Curvas de polarización

El buen estado y correcta operación de la celda de combustible se demuestra trabajando con  $H_2/O_2$  a diferentes temperaturas y presiones y determinando las curvas de polarización y potencia.

En la figura VII-46 se muestra el comportamiento en monocelda de una membrana de Nafion, a 1 y 2 Bar de presión y diferentes temperaturas como referencia, para la evaluación de las membranas híbridas sintetizadas. El comportamiento se resume en un gráfico de sus características de corriente contra potencial. La potencia (P) liberada por una celda de combustible está dada por el producto de la corriente y el potencial.

$$P = iV$$



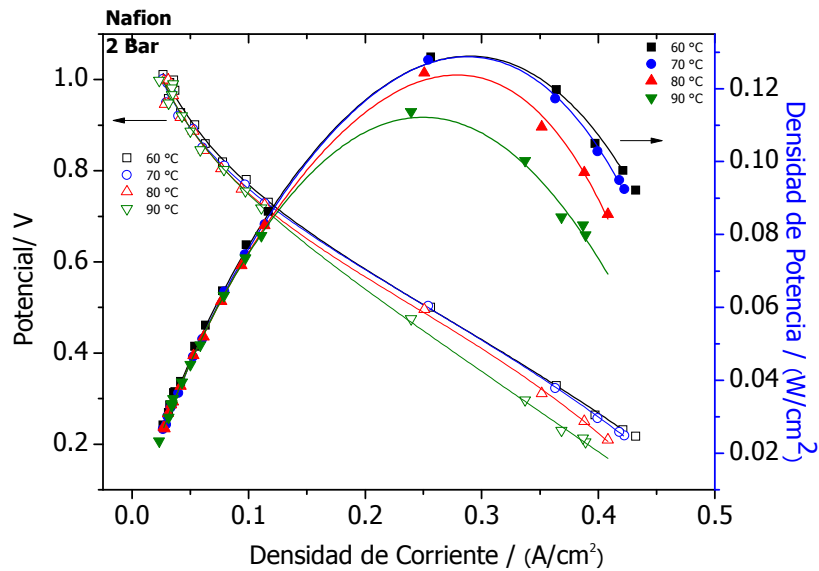


Figura VII- 46. Curvas de polarización de la membrana de Nafion.

Una curva de densidad de potencia de una celda de combustible se representa por la densidad de potencia liberada como una función de la densidad de corriente y puede construirse con la información de una curva de  $i - V$ . La densidad de potencia de la curva es producida multiplicando el voltaje en cada punto de la curva de  $i - V$  por la correspondiente densidad de corriente.

Todas las curvas de corriente – potencial ( $i - V$ ), muestran el voltaje de salida de la celda de combustible para una corriente dada. En la figura VII-47 se muestra el comportamiento en monocelda de la membrana preparada con HSBSs, a dos presiones distintas, 1 y 2 Bar y diferentes temperaturas para cada presión. En las figuras VII-48 y VII-49 se representa el comportamiento de las membranas híbridas que mostraron mejor desempeño en la celda de combustible, HFST 90 y HFSF 90 respectivamente. En todos los gráficos se presenta una disminución del voltaje de celda a bajas densidades de corriente, esta pérdida se debe principalmente a pérdidas por activación, debidas a reacciones electroquímicas. La corriente generada por la celda de combustible está directamente relacionada a que tan rápido proceden las reacciones electroquímicas.

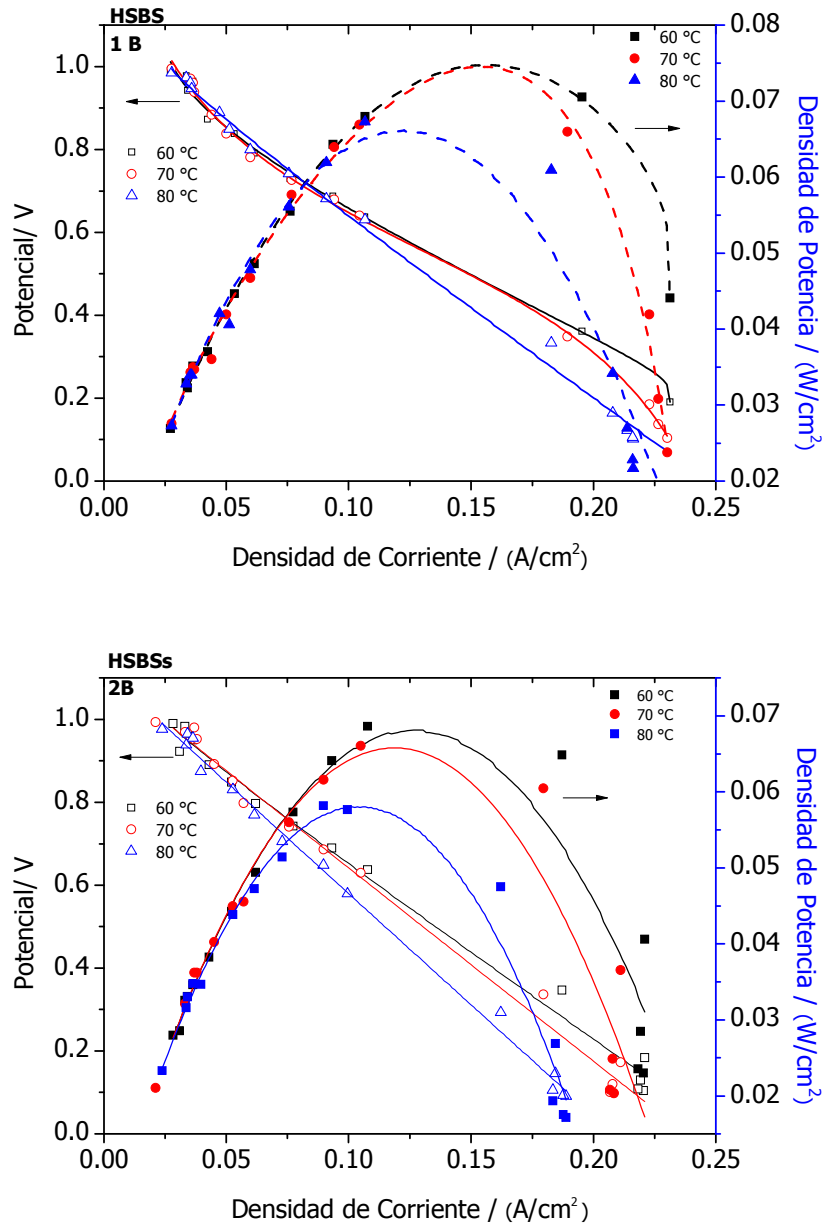


Figura VII- 47. Curva de polarización de la membrana de HSBSs.

En las curvas de polarización obtenidas para la membrana de HSBSs y las membranas híbridas a 1 bar no se observaron diferencias en la región de pérdidas por activación (zona con densidades de corriente menores a 0.1 A/cm<sup>2</sup>) en función de la temperatura.

Sin embargo a 2 bar este efecto se manifiesta al incrementar la temperatura a 80 °C en la membrana de HSBSs y a 90 °C para las membranas híbridas.

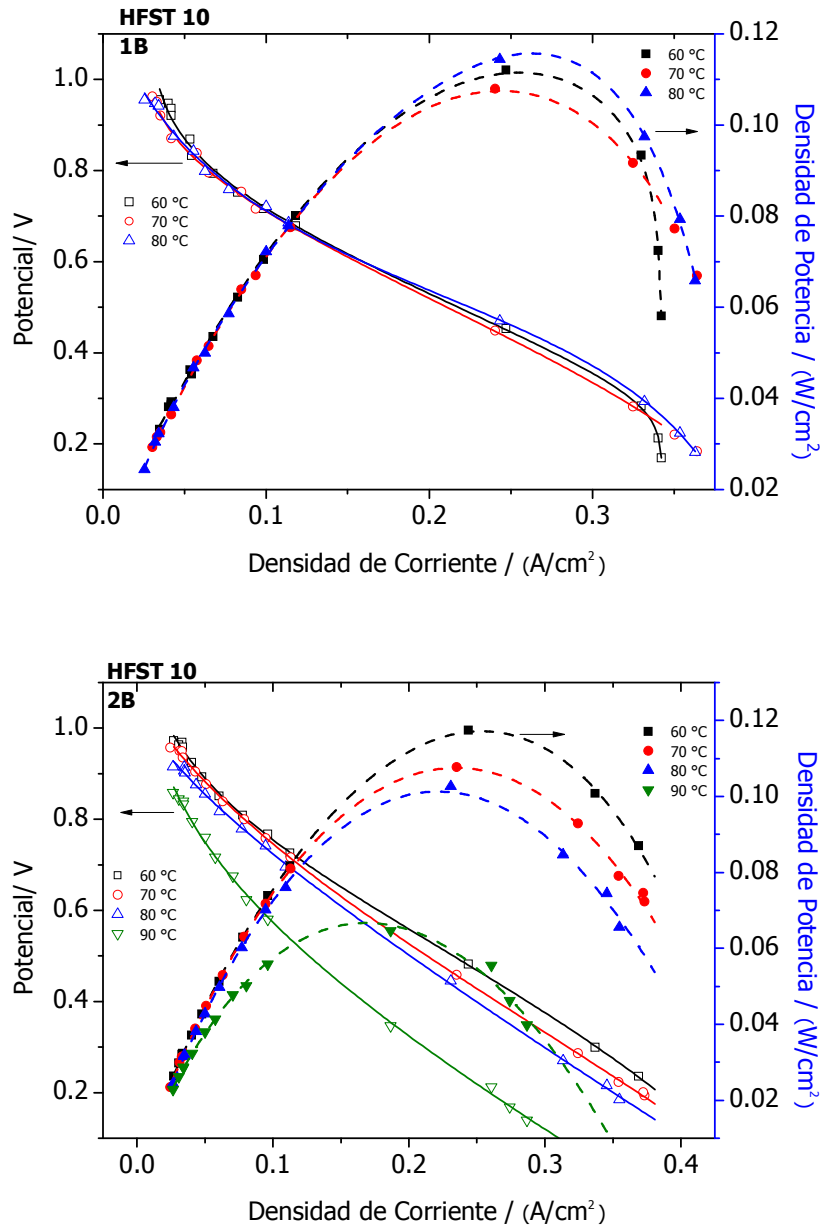


Figura VII- 48. Curvas de polarización de las membranas preparadas con un 10 % FS(TEOS).

Con densidades de corriente alrededor de 0.1 A/cm<sup>2</sup>, las pérdidas óhmicas, debidas a la conducción iónica y electrónica, empiezan a ser importantes y las pérdidas por activación dejan de ser significativas. En esta zona, el potencial cae en forma suave y es

en esta zona donde la resistencia interna de la pila interviene como el factor más importante. La temperatura determina la resistencia interna de la pila debido principalmente a dos factores cruzados: al tratarse de un conductor iónico, un aumento de la temperatura favorece el transporte de los protones a través de la membrana. Por otro lado, los protones se transportan a través de las regiones hidrofílicas, las cuales deben estar hidratadas, pero al incrementar la temperatura se favorece la deshidratación lo que provoca un aumento de la resistencia al transporte protónico.

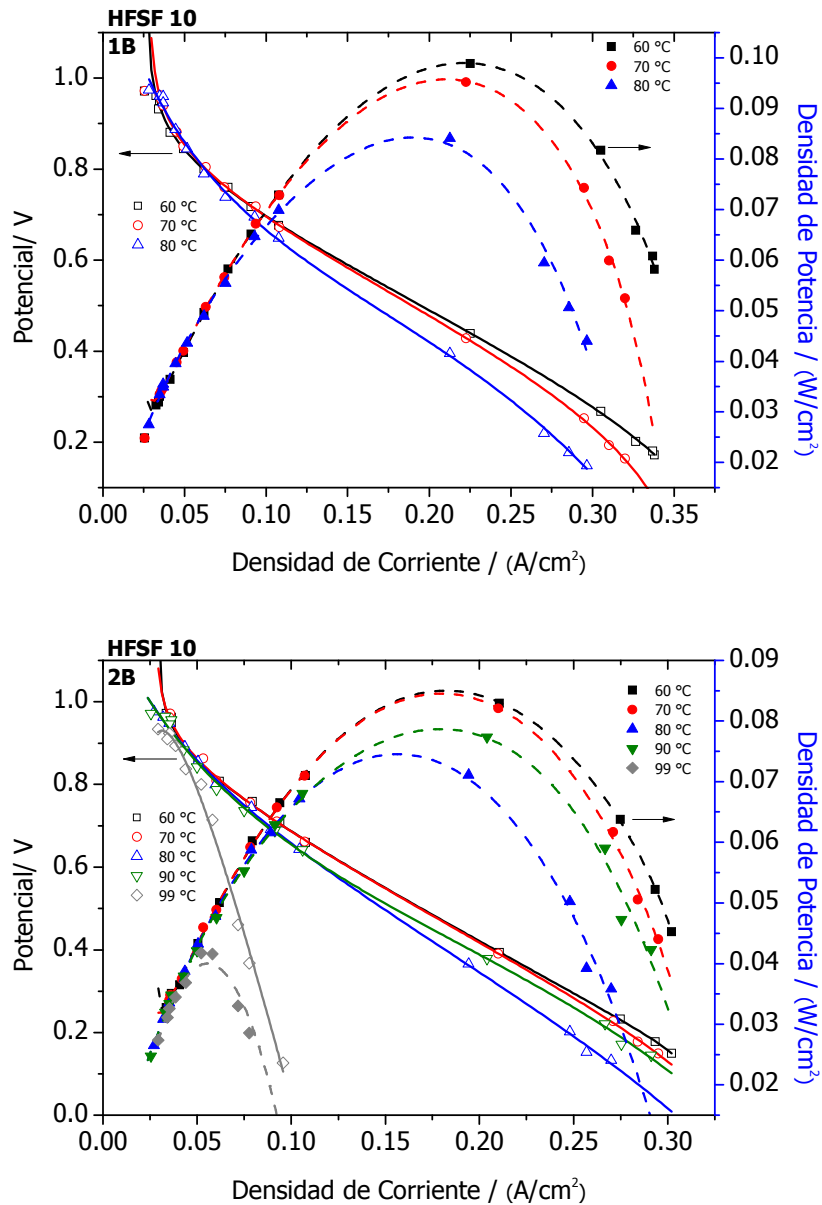


Figura VII- 49. Curvas de polarización de las membranas preparadas con un 10 % FS(FTMeOSi).

En esta zona, de pérdidas óhmicas, las membranas híbridas presentaron un mejor comportamiento que la membrana de HSBSs, con lo que podemos deducir que las fases de silanos contribuyen a evitar la deshidratación de las membranas ya que como se observó en la sección 4.1.3 (de resultados y discusión) las fases de silanos incrementan el número de sitios hidrofílicos y permiten fuerte asociación con las moléculas de agua.

A altas densidades de corriente, las pérdidas por concentración, debidas al transporte de materia son las que se manifiestan, el potencial cae de manera más brusca que en la zona de densidades de corriente intermedias. En las curvas de polarización de las membranas a base de HSBSs se muestra que al incrementar la temperatura el desempeño de las membranas no mejora en esta región. Otro fenómeno que se observa es que en esta zona las pérdidas por concentración son ligeramente mayores cuando se trabaja a 2 bar ya que el potencial comienza a caer bruscamente a densidades de corriente ligeramente menores que a 1 bar.

La tabla VII-9 compara los valores de densidades de potencia máximas experimentalmente obtenidas para el Nafion, el HSBSs y las membranas híbridas preparadas. En la tabla se puede observar que todas las densidades de potencia máxima obtenidas para las membranas preparadas con HSBSs, son menores con respecto a la membrana de Nafion, sin embargo, es de mencionarse que las fases de silanos logran mejorar el desempeño de la membrana de HSBSs al incrementar la densidad de potencia hasta un 49% en el caso de la FS(TEOS) y de un 32 % en el caso de la FS(FTMeOSi) con respecto al HSBSs solo.

Los mejores valores se obtuvieron para las membranas preparadas con un 10% de FS(TEOS) donde se observa que los valores se mantienen mas o menos estables, excepto a 2B y 80 °C, donde caen ligeramente.



Tabla VII- 9. Densidades máximas de potencia experimentales para las membranas preparadas.

Muestra	Espesor / $\mu\text{m}$	Densidad de Potencia <sub>max</sub> ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) P = 1B			Densidad de Potencia <sub>max</sub> ( $\text{mW cm}^{-2}$ ) P = 2B		
		60 °C	70 °C	80 °C	60 °C	70 °C	80 °C
		<b>Nafion</b>	80	120	118	106	130
<b>HSBSs</b>	41	75	75	66	74	67	59
<b>HFST 95</b>	55	92	86	72	89	80	82
<b>HFST 90</b>	44	112	108	112	118	107	103
<b>HFST 80</b>	80	86	90	80	77	71	58
<b>HFST 70</b>	40	60	53	ND	60	59	52
<b>HFSF 95</b>	40	95	84	63	102	94	80
<b>HFSF 90</b>	45	99	95	84	83	82	71
<b>HFSF 80</b>	51	78	40		83	83	79
<b>HFSF 70</b>	65	50	ND	ND	ND	ND	ND

#### 4.2.2 Cronoamperometría

El paso de hidrógeno, es decir la difusión no deseada del gas del ánodo al cátodo a través de la membrana, ha sido una de las principales causas del deterioro de las membranas ionoméricas perfluoradas normalmente empleadas en PEMFCs.<sup>132</sup> El paso de hidrógeno puede tener por lo menos tres efectos, incluyendo la reducción de la eficiencia del combustible, disminución del potencial del cátodo y formación del radical peróxido.<sup>133</sup>

Uno de los efectos de la permeación de  $\text{H}_2$  a través de la membrana es la disminución del potencial de circuito abierto de celda (OCV) debido a la reacción entre el combustible y el oxidante en la superficie del cátodo. Tal reacción puede conducir a la producción de radicales peróxido, causando la degradación de la PEM y de la capa de catalizador. El cruce de  $\text{H}_2$  aumenta cuando la temperatura, presión y humedad de la celda se incrementan. La velocidad de permeación de hidrógeno a través de una muy delgada PEM (25 a 50  $\mu\text{m}$  de espesor) es típicamente más baja de 1  $\text{mA cm}^{-2}$  después de tiempos largos de operación.<sup>132</sup>

Algunos métodos para medir el paso de hidrógeno se basan en la determinación directa del paso de  $H_2$  (permeabilidad) a través de la membrana. En este caso se empleó el método basado en la evaluación electroquímica en monocelda con flujo de  $N_2$  en el cátodo de la celda de combustible e  $H_2$  en el ánodo, así la corriente en el estado de equilibrio corresponde a la oxidación del  $H_2$  que ha pasado.

En las figuras VII-50 y VII-51 se muestran los resultados de la cronoamperometría de las membranas híbridas preparadas con FS(TEOS) y FS(FTMeOSi) respectivamente; las densidades de corriente límite ( $i_L$ ) que se observan son debidas a la oxidación de  $H_2$  en el electrodo de trabajo (cátodo de la celda de combustible) actuando como ánodo en el experimento de cronoamperometría. Al graficar los valores de  $i_L$  en función del potencial del electrodo de trabajo y realizar una regresión lineal se obtiene la densidad de corriente límite para la oxidación de hidrógeno en el cátodo de la celda de combustible ( $i_{H_2Ox}$ ) representada por la ordenada y el valor de la resistencia eléctrica del sistema correspondiente al inverso de la pendiente. Cuando  $i_{H_2Ox} < 2\text{mA/cm}^2$ , la pérdida de eficiencia de la celda debido a paso de hidrógeno se considera despreciable.<sup>134</sup>

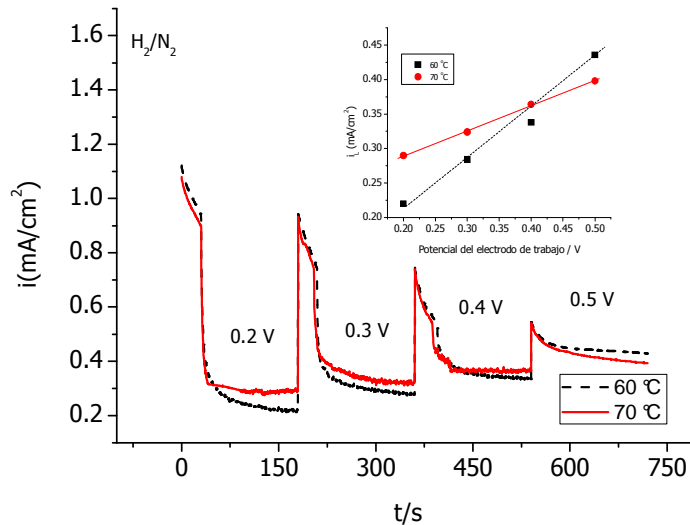


Figura VII- 50. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para membranas híbridas preparadas con FS(TEOS) a 2 diferentes temperaturas.

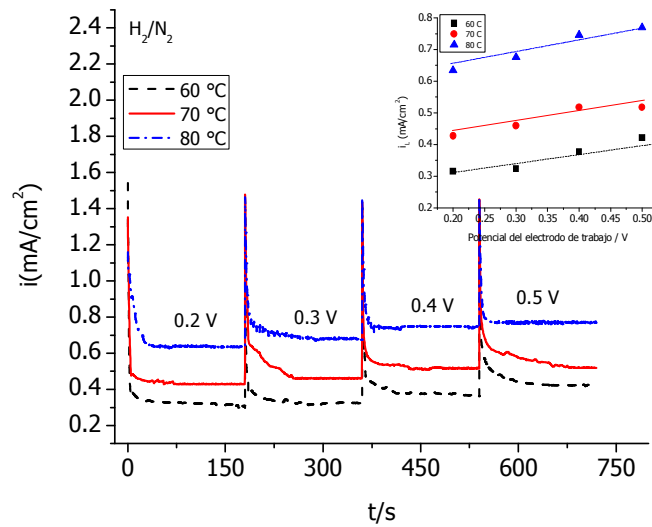


Figura VII- 51. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para membranas híbridas preparadas con FS(FTMeOSi) a 3 diferentes temperaturas.

Tabla VII- 10. Valores obtenidos de la cronoamperometría para membranas híbridas.

Membrana	$i_{H_2Ox}$ (mA/cm <sup>2</sup> )			Resistencia eléctrica (Ω/cm <sup>2</sup> )		
	60 °C	70 °C	80 °C	60 °C	70 °C	80 °C
HSBSs	0.567	0.713		3109	1701	
HFST 90-10	0.074	0.217	-	1424	2747	
HFSF 90-10	0.230	0.366	0.539	2688	3049	2092

Se aprecia en las figuras que el paso de hidrógeno se incrementa en función de la temperatura, sin embargo se pueden considerar despreciables.

Con fines comparativos se presentan los datos de la membrana de HSBSs y de las membranas híbridas en la figura VII-52 como se puede ver la cantidad de H<sub>2</sub> que pasa a través de las membranas híbridas es menor en 70°C al compararlas con la membrana del copolímero solo; esto se puede atribuir nuevamente a que las fases de silanos proporcionan mayor rigidez a las membranas y con esto bloquean la permeación de hidrógeno a través de los canales. Por otro lado, el H<sub>2</sub> permea mejor en las membranas

híbridas preparadas con la FS(FTMeOSi) que en las de FS(TEOS) esto puede atribuirse a que los grupos fenilo al ser más voluminosos incrementan la separación de las cadenas con respecto a la FS(TEOS).

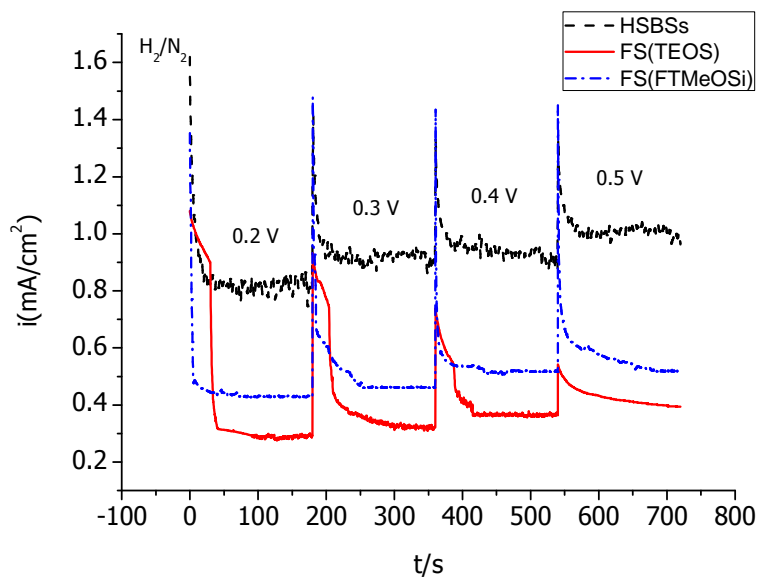


Figura VII- 52. Curvas de densidad de corriente en función del tiempo para la membrana HSBSs y las membranas híbridas preparadas con ambas FSs a 70 °C.

---

## VIII. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 1. Conclusiones

Se obtuvieron dos redes de silicio (fases de silanos) preparadas con los agentes entrecruzantes TEOS y FTMeOSi y fue posible integrarlas en membranas de TAC y HSBSs.

Las fases de silanos preparadas fueron caracterizadas mediante FTIR y RMN, gracias a estas técnicas se determinó que incrementar el tiempo de reacción conduce a la formación de material más entrecruzado y por lo tanto más rígido.

Se evaluó la conductividad protónica, estabilidad térmica, capacidad de intercambio iónico y de hidratación de las membranas preparadas con ambas fases de silanos a base de TAC. Los valores de conductividad obtenidos para las membranas híbridas a base de TAC y FS(TEOS) están en el intervalo de 0.03 – 4.14 mS/cm y utilizando FS(FTMeOSi) van de 0.03 – 23.44 mS/cm. El valor obtenido para el Nafion 115 bajo las mismas condiciones es de 30 mS/cm.

Con los datos anteriores es claro observar que las membranas híbridas sintetizadas con FTMeOSi como agente entrecruzante presentaron una mayor conductividad que las obtenidas con TEOS, esto se atribuye a una menor reticulación, y por tanto, una mayor capacidad de hidratación, lo que favorece la conducción protónica a través de la membrana.

Al estudiar la composición del sistema para las membranas a base de TAC (considerando la cantidad de la matriz orgánica fija) se logró la obtención de películas en una región limitada con cantidades relativamente bajas de ADNS ( $pK_a \sim -1.7$ ); esto debido a que su acidez no permite la formación de membranas. De este estudio se obtiene la composición de las membranas híbridas con la mejor conductividad protónica. En el caso

---

de FS(TEOS) (membrana T-g) 13 % de ADNS, 34 % de TAC, 53 % FS y en el caso de FS(FTMeOSi) (membrana P-j) 19 % de ADNS, 29 % de TAC, 52 % FS.

Se logró la preparación del copolímero de estireno – butadieno hidrogenado – estireno sulfonado (HSBSs) con diferentes grados de sulfonación. Esto se confirmó con FTIR, valores de análisis elemental, IEC, valor ácido, medidas de conductividad y DSC. Por otro lado, se constató que incrementando el tiempo de reacción, se incrementa el grado de sulfonación. Los grupos sulfónicos en la cadena del polímero generan dominios hidrofílicos que son favorables para mantener el agua y transportar los protones.

El copolímero sulfonado seleccionado y utilizado para la preparación de las membranas híbridas presenta una alta capacidad de hidratación 80 %, además de estabilidad térmica hasta por lo menos 200 °C.

En las membranas híbridas la capacidad de hidratación disminuye, con respecto a HSBSs solo, esto se atribuye a que las fases de silanos al ser reticuladas le dan mayor rigidez a las membranas impidiendo mayor difusión del agua.

La caracterización por microscopía de barrido con electrones ofreció evidencia de una distribución homogénea de las fases de silanos en las membranas híbridas preparadas con el copolímero sulfonado.

La evaluación de las membranas de HSBSs en una celda de combustible mostró que el Nafion presenta densidades de potencia del doble que el polímero obtenido. Sin embargo se observó que las fases de silanos mejoran el desempeño de las membranas de HSBSs en una celda de combustible al incrementar la densidad de potencia hasta un 49% en el caso de la FS(TEOS) y de un 32 % en el caso de la FS(FTMeOSi) con respecto al HSBSs solo. Por otra parte, el paso de hidrógeno en este tipo de membranas puede considerarse despreciable.

## 2. Perspectivas

Las celdas de combustible son una alternativa limpia y eficiente de utilizar el hidrógeno para generar electricidad. La principal razón del por qué las celdas de combustible no son usadas extensivamente es el hecho de que económicamente no son competitivas. Una vía para reducir su costo es desarrollar materiales más baratos que toleren altas temperaturas de operación y generen una mayor capacidad energética.

Durante el desarrollo de esta investigación, se realizó la sulfonación del HSBSs y se obtuvieron buenas conductividades, por esta razón se propone preparar HSBSs con mayor grado de sulfonación, tiempo de reacción intermedio entre el empleado en la preparación de las membranas híbridas y el que no presentó buenas propiedades mecánicas. Asimismo, estudiar las condiciones de reacción para la incorporación de las fases de silanos.

Evaluar las fases de silanos con otros copolímeros de mayor resistencia mecánica y térmica y ensayar su comportamiento en una celda de combustible.

## IX. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Gao, Y., Choudhury, N.-R., Dutta, N., Matisons, J., Reading, M., Delmotte, L., Organic-Inorganic Hybrid from Ionomer via Sol-Gel Reaction, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3644-3652.
- <sup>2</sup> Ciuffa, F., Croce, F., D'Epifanio, A., Panero, S., Scrosati, B., Lithium and proton conducting gel-type membranes, *J. Power Sources* 127 (2004) 53-57.
- <sup>3</sup> González-Bellavista, A., Macanás, J., Muñoz, M., Fabregas, E., Sulfonated poly(ether ether ketone), an ion conducting polymer, as alternative polymeric membrane for the construction of anion-selective electrodes, *Sensors and Actuators B.* 125 (2007) 100-105.
- <sup>4</sup> Tricoli, V., Nannetti, F., Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2625-2633.
- <sup>5</sup> Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Adv. Colloid Interface Sci.* 119 (2006) 97-130.
- <sup>6</sup> Kreuer, K.D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 29-39.
- <sup>7</sup> Choi, P., Jalani, N.H., Datta, R., Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) E123-130.
- <sup>8</sup> Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Froba, M., Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid, *Materials, Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3216 – 3251.
- <sup>9</sup> Fuel Cell Handbook, By EG&G Services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation Under Contract No. DE-AM26-99FT40575 U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory P. O., 5th ed, 2000.
- <sup>10</sup> St-Pierre, J., Wilkinson, D. P., Fuel Cells: a New, Efficient and Cleaner Power Source, *AIChE Journal*, 47 (2001) 1482-1487.
- <sup>11</sup> Vasquez, L.O., Fuel cell research trends, Nova Science Publishers, New York 2007.
- <sup>12</sup> Scott, K., Shukla, A. K., Polymer electrolyte membrane fuel cells: Principles and advances, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology* 3 (2004) 273–280.
- <sup>13</sup> Larminie, J., Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, John Wiley & Sons Inc., West Sussex, SQ, England, 2003
- <sup>14</sup> Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., McGrath, J. E., Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs), *Chem. Rev.* 104 (2004) 4587-4612.
- <sup>15</sup> Kerres, J. A., Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Membr. Sci.* 185 (2001) 3–27.



- <sup>16</sup> Kreuer, K-D., Paddison, S. J., Spohr, E., Schuster, M., Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4637-4678.
- <sup>17</sup> Büchi, F. N., Gupta, B., Haas, O., Scherer, G. G., Study of radiation-grafted FEP-G-polystyrene membranes as polymer electrolytes in fuel cells, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 345-353.
- <sup>18</sup> Ay, M., Midilli, A., Dincer, I., Exergetic performance analysis of a PEM fuel cell, *Int. J. Energy Res.* 30 (2006) 307-321.
- <sup>19</sup> Beuscher, U., Cleghorn, S., Johnson, W., Challenges for PEM fuel cell membranes, *International Journal of Energy Research.* 29 (2005) 1103-1112.
- <sup>20</sup> Li, Q., He, R., Jensen, J. O., Bjerrum, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4896-4915.
- <sup>21</sup> Lufrano, F., Squadrito G., Patti, A., Passalacqua, E., Sulfonated polysulfone as promising membranas for polymer electrolyte fuel cells, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1250-1257.
- <sup>22</sup> Carrette, L., Friedrich, K., Stimming, U., Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications, *Chemphyschem.* 1 (2000) 162-193.
- <sup>23</sup> Nouel, K., Fedkiw, P., Nafion –based composite polymer electrolyte membranes, *Electrochimica Acta.* 43 (1998) 2381-2387.
- <sup>24</sup> Malhotra, S., Datta, R., Membrane-Supported Nonvolatile Acidic Electrolytes Allow Higher Temperature Operation of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L22-L26.
- <sup>25</sup> Watanabe, M., Uchida, H., Seki, Y., Emori, M., Self-Humidifying Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3847-3852.
- <sup>26</sup> Watanabe, M., Uchida, H., Emori, M., Polymer Electrolyte Membranes Incorporated with Nanometer-Size Particles of Pt and/or Metal-Oxides: Experimental Analysis of the Self-Humidification and Suppression of Gas-Crossover in Fuel Cells, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3129-3137
- <sup>27</sup> Thampan, T. M., Jalani, N. H., Choi, P., Datta, R., Systematic Approach to Design Higher Temperature Composite PEMs, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A316-A325.
- <sup>28</sup> Li, Q., He, R., Jensen, J. O., Bjerrum, N. J., Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, *Chem. Mater.* 2003, 15, 4896-4915.
- <sup>29</sup> Adjemian, K. T., Srinivasan, S., Benziger, J., Bocarsly, A. B., Investigation of PEMFC operation above 100 °C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes, *J. Power Sources* 109 (2002) 356–364
-

- <sup>30</sup> Hasegawa, S., Sato, K., Narita, T., Suzuki, Y., Takahashi, S., Morishita, N., Maekawa, M., Radiation-induced graft polymerization of styrene into a poly(ether ether ketone) film for preparation of polymer electrolyte membranes, *J. Membr. Sci.* 345 (2009) 74–80.
- <sup>31</sup> Walsby, N., Preparation and Characterization of Radiation-Grafted Membranes for Fuel Cells. Academic dissertation, Helsinki 2001.
- <sup>32</sup> Huslage, J., Rager, T., Schnyder, B., Tsukada, A., Radiation-grafted membrane/electrode assemblies with improved interface, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 247-254.
- <sup>33</sup> Sherazi, T. A., Ahmad, S., Kashmiri, M. A., Guiver, M. D., Radiation-induced grafting of styrene onto ultra-high molecular weight polyethylene powder and subsequent film fabrication for application as polymer electrolyte membranes: I. Influence of grafting conditions, *J. Membr. Sci.* 325 (2008) 964–972.
- <sup>34</sup> Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A., Proton Conducting Composite Membranes from Polysulfone and Heteropolyacid for Fuel Cell Applications, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 43 (2005) 1538–1547.
- <sup>35</sup> Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S., Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (2004) 95–106
- <sup>36</sup> Di Vona, M. L., Marani, D., D'Epifanio, A., Traversa, E., Trombetta, M., Licocchia, S., A covalent organic/inorganic hybrid proton exchange polymeric membrane: synthesis and characterization, *Polym.* 46 (2005) 1754–1758.
- <sup>37</sup> Erdogan, T., Unveren, E. E., Inan, T. Y., Birlan, B., Well-defined block copolymer ionomers and their blend membranes for proton exchange membrane fuel cell, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 172–181.
- <sup>38</sup> del Río, C., Jurado, J. R., Acosta, J. L., Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization, *Polym.* 46 (2005) 3975–3985.
- <sup>39</sup> Elabd, Y. A., Napadensky, E., Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities, *Polym.* 45 (2004) 3037–3043.
- <sup>40</sup> Smitha, B., Sridhar, S., Khan, A. A., Solid polymer electrolyte membrane for fuel cell applications – a review, *J. Membr. Sci.* 259 (2005) 10-26.
- <sup>41</sup> Wang, J-T., Wainright, J. S., Savinell, R. F., Litt, M., A direct methanol fuel cell using acid-doped polybenzimidazole as polymer electrolyte, *J. Applied. Electrochemistry* 26 (1996) 751-756.
- <sup>42</sup> Ghil, L-J., Kim, C-K., Kang, J-S., Kim, Y-T., Rhee, H-W., Poly(dimethyl siloxane) Membrane for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (2009) 1–5.
-

- <sup>43</sup> Ge, Q., Wang, Z., Yan, Y., High-Performance Zeolite NaA Membranes on Polymer-Zeolite Composite Hollow Fiber Supports, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17056 – 17057.
- <sup>44</sup> Sancho, T., Soler, J., Pina, M. P., Conductivity in zeolite–polymer composite membranes for PEMFCs, *J. Power Sources* 169 (2007) 92–97.
- <sup>45</sup> Ballinas-Casarrubias, L., Terrazas-Bandala, L. P., Ibarra-Gómez, R., Mendoza-Duarte, M. E., Manjarrez-Nevárez, L., González-Sánchez, G., Structural and performance variation of activated carbon-polymer films, *Polym. Adv. Technol* 17 (2006) 991–999.
- <sup>46</sup> Anson, M., Marchese, J., Garis, E., Ochoa, N., Pagliero, C., ABS copolymer-activated carbon mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, *J. Membr. Sci.* 243 (2004) 19–28.
- <sup>47</sup> Lue, S. J., Chen, J-Y., Yang, J. M., Crystallinity and Stability of Poly(vinyl alcohol)- Fumed Silica Mixed Matrix Membranes, *J. Macromol. Sci. B. Phys.* 47 (2008) 39–51.
- <sup>48</sup> Niepceron, F., Lafitte, B., Galiano, H., Bigarré, J., Nicol, E., Tassin, J-F., Composite fuel cell membranes based on an inert polymer matrix and proton-conducting hybrid silica particles, *J. Membr. Sci.* 338 (2009) 100–110.
- <sup>49</sup> Masuda, K., Ogawa, M., Ohkita, H., Bente, H., Ito, S., Hybrid solar cells of layer-by-layer thin films with a polymer/fullerene bulk heterojunction, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 762–767
- <sup>50</sup> Tasaki, K., Venkatesan, A., Wang, H., Jouselme, B., Stucky, G., Wudl, F., Hydrogen Cyano Fullerene Derivatives as Acid for Proton Conducting Membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2008) B1077-B1084.
- <sup>51</sup> Saga, S., Matsumoto, H., Saito, K., Minagawa, M., Tanioka, A., Polyelectrolyte membranes based on hydrocarbon polymer containing fullerene, *J. Power Sources* 176 (2008) 16–22.
- <sup>52</sup> Jeon, J-D., Kim, M-J., Kwak, S-Y., Effects of addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mechanical properties and ionic conductivity of solvent-free polymer electrolytes based on porous P(VdF-HFP)/P(EO-EC) membranes, *J. Power Sources* 162 (2006) 1304–1311.
- <sup>53</sup> Santiago, E. I., Isidoro, R. A., Dresch, M. A., Matos, B. R., Linardi, M., Fonseca, F. C., Nafion–TiO<sub>2</sub> hybrid electrolytes for stable operation of PEM fuel cells at high temperature, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4111–4117.
- <sup>54</sup> Chen, H. L., Wu, L. G., Tan, J., Zhu, C. L., PVA membrane filled  $\beta$ -cyclodextrin for separation of isomeric xylenes by pervaporation, *Chem. Eng. J.* 78 (2000) 159–164
- <sup>55</sup> <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
- <sup>56</sup> Gröhn, F., Kim, G., Bauer, B.J., Amis, E.J., Nanoparticle Formation within Dendrimer-Containing Polymer Networks: Route to New Organic-Inorganic Hybrid Materials, *Macromolecules* 34 (2001) 2179–2185.
- <sup>57</sup> Liu, J., Xua, T., Gongb, M., Fua, Y., Fundamental studies of a new hybrid (inorganic–organic) positively charged membrane. II. Membrane preparation via alcoholysis reaction and
-

- amination processes of silicone and titanate coupling agents, *J. Membr. Sci.* 264 (2005) 87–96.
- <sup>58</sup> Nagarale, R. K., Gohil, G. S., Vinod, Shahi, K., Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Advances in Colloid and Interface Science* 119 (2006) 97 – 130
- <sup>59</sup> Jitianu, A., Britchi, A., Deleanu, C., Badescu, V., Zaharescu, M., Comparative study of the sol–gel processes starting with different substituted Si-alkoxides, *Journal of Non-Crystalline Solids* 319 (2003) 263–279.
- <sup>60</sup> Wen, J., Wilkes, G. L., Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, *Chem. Mater.* 8, (1996) 1667-1681.
- <sup>61</sup> Roy, A., Hickner, M. A., Yu, X., Li, Y., Glass, T. E., McGrath, J. E., Influence of Chemical Composition and Sequence Length on the Transport Properties of Proton Exchange Membranes, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 44 (2006) 2226–2239.
- <sup>62</sup> Zawodzinski, T. A.Jr., Neeman, M., Sillerud, L. O., Cottesfeld, S., Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 6040-6044.
- <sup>63</sup> Gubler, L., Scherer, G. G., Trend for fuel cell membrane development, *Desalination* 250 (2010) 1034-1037.
- <sup>64</sup> Paddison, S.J., Bender, G., Kreuer, K-D., Nicoloso, N., and Zawodzinski, T.A., The microwave region of the dielectric spectrum of hydrated Nafion® and other sulfonated membranes, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 3 (2000) 293-302.
- <sup>65</sup> Basile, A., Iulianelli, A., Alternative sulfonated polymers to Nafion for PEM fuel cell en Vasquez, LO., *Fuel Cell Research Trends*, 135-160, Nueva York, Nova Science Publishers, Inc (2007).
- <sup>66</sup> Wang, J., *Analytical electrochemistry*, 3th ed, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- <sup>67</sup> Gomadam, P. M., Weidner, J. W.,, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 2005 (29) 1133–1151.
- <sup>68</sup> Orazem, M. E., Tribollet, B., *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, New Jersey USA, 2008.
- <sup>69</sup> Mendoza, F. J., Durán, R. R., Genescá, J. Ll., *Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión*, edición de Internet, <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, consultada 20 de marzo de 2010.
- <sup>70</sup> EG&G Services Parsons, Inc., *Fuel Cell Handbook*, U.S. Department of Energy, 5ta Ed, West Virginia, 2000.

- <sup>71</sup> Luo, Z., Chang, Z., Zhang, Y., Liu, Z., Li, J., Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion membrane for PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy* (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.013, in press.
- <sup>72</sup> Basu, S., *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*, Springer, Nueva Delhi, 2007.
- <sup>73</sup> Gursel, SA., Schneider, J., Ben youcef, H., Wokaun, A., Scherer, GG., Thermal Properties of Proton-Conducting Radiation-Grafted Membranes, *J.Appl.Polym. Sci.*, 108 (2008) 3577–3585.
- <sup>74</sup> Ben youcef, H., Gubler, L., Yamaki, T., Sawada, S-i., Gürsel, SA., Wokaun, A., Scherer, GG., Cross-Linker Effect in ETFE-Based Radiation-Grafted Proton-Conducting Membranes II. Extended Fuel Cell Operation and Degradation Analysis, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) B532-B539.
- <sup>75</sup> Gubler, L., Scherer, GG., A Proton-Conducting Polymer Membrane as Solid Electrolyte – Function and Required Properties, *Adv Polym Sci* 215 (2008) 1–14.
- <sup>76</sup> Cheremisinoff, NP, *Polymer characterization Laboratory techniques and analysis*, Noyes publications New Jersey, EUA, 1996.
- <sup>77</sup> Menczel, JD., Prime, PB., *Thermal analysis of polymers Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2009.
- <sup>78</sup> Brown, ME., *Introduction to thermal analysis techniques and applications*, Kluwer Academic Publishers, 2nd ed., Dordrecht, 2001.
- <sup>79</sup> Nielsen LE., Landel, R. F., *Mechanical properties of polymer and composites*, 2da Ed., Marcel Dekker, New York, 1994.
- <sup>80</sup> O´Hayre, R. P., Cha, S-W., Colella, W., Prinz, F. B., *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, New York, 2006.
- <sup>81</sup> Larminie J., Dicks, A., *Fuel Cell Systems Explained*. 2nd Ed. John Wiley & Sons, England, 2002.
- <sup>82</sup> Makowski HS, et al. US Patent, 3 (1980) 4,184,988.
- <sup>83</sup> Yosbitsugu. S., Ekdunge, Per., Simonsson, D., Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method . *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1254-1259.
- <sup>84</sup> Zhang, J., Teng, H., Zhou, X., Shen, D., Frozen bound water melting induced cooperative hydration of poly(vinyl methyl ether) in aqueous solution *Polymer Bulletin*, 48 (2002) 277.
- <sup>85</sup> Navarro A G., *Membranas Electrolíticas de poro relleno para pilas de combustible poliméricas*. Tesis doctoral, 2007.
- <sup>86</sup> Loy, DA., Jamison, G.M., Baugher, B.M., Myers, S. A., Assink, R. A., Shea, K. J., Sol-Gel Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials. Hexylene- and Phenylene-Bridged Polysiloxanes, *Chem. Mater.* 8 (1996) 656-663.
-

- <sup>87</sup> Aparicio, M., Lecoq, E., Castro Y., Duran, D., Proton Conducting Organic/Inorganic Sol–Gel Membranes Produced from Phenyltriethoxysilane and 3-Methacryloxypropyl Trimethoxysilane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 34 (2005) 233–239.
- <sup>88</sup> C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol – Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing*, Academic Press, Inc, USA, 1990.
- <sup>89</sup> M. Špírková, J. Brus, D. Hlavatá, H. Kamišová, L. Matejka, A. Strachota, Preparation and characterization of hybrid organic-inorganic epoxide-based films and coatings prepared by the sol-gel process, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 937-950.
- <sup>90</sup> Lux, P., Brunet, F., Virlet J., Cabane, B., Combined DEPT 1D and INEPT DOF COSY 2D Experiments in <sup>29</sup>Si NMR Spectroscopy of Alkoxysilane Polymers, *Magn. Reson. Chem.* 34 (1996) 173-180.
- <sup>91</sup> Brus, J., Dybal, J., Copolymerization of tetraethoxysilane and dimethyl(diethoxy)silane studied by <sup>29</sup>Si NMR and ab initio calculations of <sup>29</sup>Si NMR chemical shifts, *Polymer* 40 (1999) 6933–6945.
- <sup>92</sup> Brus, J., Kotlík, P., Polyacrylate Effects on Tetraethoxysilane Polycondensation, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2739-2744.
- <sup>93</sup> Sugahara, Y., Inoue, T., Kuroda, K., <sup>29</sup>Si NMR study on co-hydrolysis processes in Si(OEt)<sub>4</sub>–RSi(OEt)<sub>3</sub>–EtOH–water–HCl systems (R=Me, Ph): effect of R groups, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 53–59.
- <sup>94</sup> Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., Pellowski, W., Koziol, J., Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nucl.Chem.* 253 (2002) 389–394.
- <sup>95</sup> Munch, A., Wesslén, B., Sommer-Larsen, P., West, K., Hassander, H., Jannasch, J., Ion conductive electrolyte membranes based on co-continuous polymer blends, *J. Mater. Chem.*, 13 (2003) 2168–2176.
- <sup>96</sup> Ocampo, A. L., Aguilar, J. C., Rodríguez de San Miguel, E., Monroy, M., Roquero, P., de Gyves, J., Novel proton-conducting polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 382–387.
- <sup>97</sup> Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., Pellowski, W., Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and Co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes, *Desalination* 242 (2009) 29–37.
- <sup>98</sup> Exponent, High Production Volume (HPV) Challenge Program Test Plan and Data Review Dinonylnaphthalene Category, Maynard (2004).
- <sup>99</sup> Silvano MA., Bogan LE., Zolotorofe DL., Rohm and Haas company Patent (2009) 20090076297.
- <sup>100</sup> Hatakeyama H., Hatakeyama, T., Interaction between water and hydrophilic polymers *Thermochimica Acta*, 308 (1998) 3.
-

- <sup>101</sup> Kim, D. D., Shin, K. H., Park, H. B., Chung, Y. S., Nam, S. Y., Lee, Y. M., Synthesis and characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers containing carboxyl groups for direct methanol fuel cells *J. Membr. Sci.*, 278 (2006) 428.
- <sup>102</sup> A. Agrawal, R. V. Manek, W. M. Kolling and S.H. Neau, Studies of the Interaction between Water and Ethylcellulose: Effect of Polymer Particle Size *AAPS PharmSciTech.*,4 (2003) 1.
- <sup>103</sup> Ping, Z. H., Nguyen, Q. T., Chen, S. M., Zhou, J. Q. Ding, Y. D., States of water in different hydrophilic polymer – DSC and FTIR studies, *Polym.* 42 (2001) 8461-8467.
- <sup>104</sup> Nouh, SA., Mohamed, A., EL Hussieny HM., Sakr, EM., Thermal and optical properties of electron beam irradiated cellulose triacetate, *Mater. Chem Phys.* 110 (2008) 376-379.
- <sup>105</sup> Heinze, T., Liebert, T., Chemical characteristics of cellulose acetate, *Macromol. Symp.* 208 (2004) 167-237.
- <sup>106</sup> Kamide, K., Cellulose and cellulose derivatives, 5ta Ed. Elsevier, The Netherlands, 2005.
- <sup>107</sup> Lucena, M da C., de Alencar, AV., Mazzeto, SE., Soares, SA., The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate, *Polym. Degrad. Stab.* 80 (2003) 149–155.
- <sup>108</sup> Scotney, A., The thermal degradation of cellulose triacetate—I The reaction products, *Europ. Polym. J.*, 8 (1972) 163-174.
- <sup>109</sup> De Sarkar, M., P. De, P., Bhowmick, A.K., Thermoplastic Elastomeric Hydrogenated Styrene–Butadiene Elastomer: Optimization of Reaction Conditions, Thermodynamics, and Kinetics, *Journal of Applied Polymer Science* 66 (1997) 1151–1162.
- <sup>110</sup> Navarro, A., Del Río, C., Acosta, J.L., Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS) Microstructural and electrical characterizations, *Journal of Membrane Science* 300 (2007) 79–87.
- <sup>111</sup> Hwanga, HY., Koh, HC., Rhim, JW., Nam, SY., Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties, *Desalination* 233 (2008) 173–182.
- <sup>112</sup> Peres, B., Claudio de Santa Maria, L., Sena, ME., Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation, *Materials Letters*, 2007, 61, 2540–2543.
- <sup>113</sup> Egiazarov, Y. G., Kravchuk, L. S., Radkevich, V. Z., Ivko, A. A., Bogushevich S. E., Influence of Exchangeable Cation on Dehydration and Thermal Stability of FIBAN K-1 Fibrous Sulfonic Cation Exchanger, *Russian Journal of Applied Chemistry* 75 (2002) 34.
- <sup>114</sup> Guan, R., Gong, C., Lu, D., Zou, H., Lu, W., Development and Characterization of Homogeneous Membranes Prepared from Sulfonated Poly(phenylene oxide), *J. Applied Polym. Sci.*, 98 (2005) 1244–1250.
- <sup>115</sup> Weiss, RA., Lundberg, RD., Turner, SR., Comparisons of Styrene Ionomers Prepared by Sulfonating Polystyrene and Copolymerizing Styrene with Styrene Sulfonate, *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 23 (1985) 549-568.
-

- <sup>116</sup> B. N. Jang, C. A. Wilkie, The thermal degradation of polystyrene nanocomposite, *Polym.* 46 (2005) 46 2933–2942.
- <sup>117</sup> Suleiman, D., Elabd, Y. A., Napadensky, E., Sloan, J. M., Crawford, D. M., Thermogravimetric characterization of sulfonated poly(styrene-isobutylene-styrene) block copolymers: effects of processing conditions, *Thermochimica Acta*, 430 (2005) 149.
- <sup>118</sup> Storey, R.F., Chisholm, B.J., Lee, Y., Synthesis and mechanical properties of poly(styrene-b-isobutylene-b-styrene) block copolymer Ionomers, *Polym. Eng. Sci.* 37 (1997) 73-80.
- <sup>119</sup> Guo, Y., Gu, X., Kaiser, R. I., Mass spectrum of the 1-butene-3-yne-2-yl radical ( $i\text{-C}_4\text{H}_3\text{X}^2\text{A}'$ ), *International Journal of Mass Spectrometry*, 249 (2006) 420-425.
- <sup>120</sup> Alonso, M.C., Barceló, D., Tracing polar benzene- and naphthalenesulfonates in untreated industrial effluents and water treatment works by ion-pair chromatography-fluorescence and electrospray-mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 400 (1999) 211–231.
- <sup>121</sup> Granados-Focil, S., A new class of polyelectrolytes, poly (phenylene sulfonic acids) and its copolymers as proton exchange membranes for PEMFC's, Tesis doctoral, Enero 2006.
- <sup>122</sup> Hwang, H.Y., Koh, H.C., Rhim, J.W., Nam, S.Y., Preparation of sulfonated SEBS block copolymer membranes and their permeation properties, *Desalination*, 233 (2008) 173–182.
- <sup>123</sup> Bhadra, S., Kimb, H.K., Choi, J.S., Rhee, K.Y., Lee, J.H., Hyperbranched poly(benzimidazole-co-benzene) with honeycomb structure as a membrane for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 2470–2477.
- <sup>124</sup> Abdel-Razik, E.A., Grafting of Dichlorodimethylsilane onto Cellulose Acetate as a Model System in Homogeneous Media, *Polymer International* 40 (1996) 207-211.
- <sup>125</sup> Gummaraju, R.V., Moore, R.B., Mauritz, K.A., Asymmetric [Nafion®]/[Silicon Oxide] Hybrid Membranes via the In Situ Sol-Gel Reaction for Tetraethoxysilane, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34 (1996) 2383-2392.
- <sup>126</sup> de Almeida S.H., Kawano, Y., Thermal behavior of nafion membranes, *J. Therm. Anal. Cal.*, 58 (1999) 569-577.
- <sup>127</sup> Ren, X., Henderson, W., Gottesfeld, S., Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) L267.
- <sup>128</sup> Escribano, P.G., del Río C., Acosta, J.L., Preparation, characterization and single cell testing of new ionic conducting polymers for fuel cell applications, *J. Power Sources*, 187 (2009) 98-102.
- <sup>129</sup> Mammeri, F., Bourhis, E.L., Rozes L., Sanchez, C., Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 3787.
- <sup>130</sup> Musto, P., Ragosta, G., Scarinzia G., Mascia, L., Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles *Polymer*, 45 (2004) 4265-4274.
-



<sup>131</sup> Radhakrishnan, CK., Kumari, P., Sujith A., Unnikrishnan, G., Dynamic mechanical properties of styrene butadiene rubber and poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends, *J. Polym Res*, 15 (2008) 161-171.

<sup>132</sup> Francia, C., Specchia, S., Penáis, N., Spinelli, P., Evaluation of the hydrogen crossover rate through Nafion membranas in PEMFCs, II Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel cells and advanced batteries, Vila Real, Portugal, September 13th – 17th 2009.

<sup>133</sup> Cheng, X., Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Shen, J., Song, D., Zhang, J., Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, *J. Power Sources* 167 (2007) 25–31

<sup>134</sup> del Río C., Escribano PG., Morales, E., Torre MA., Ojeda MC., Sánchez, F., Acosta JL., Fabrication of new and more efficient polymer membranes for fuel cells applications II. Electrochemical characterization, II Iberian Symposium oh Hydrogen, fuel cells and advanced batteries, Vila Real, Portugal, Sep 13-17, Poster P15-SA.