



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**EFECTO DEL GRADO DE SULFONACIÓN Y DE
ENTRECruzAMIENTO EN LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA DE
MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE
DE POLIESTIRENO Y POLISILOXANOS**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA
ALEJANDRO GUTIÉRREZ SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Josefina de Gyves y Marciniak
VOCAL: Dr. José Luz González Chávez
SECRETARIO: Dr. Julio César Aguilar Cordero
1er. SUPLENTE: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés
2° SUPLENTE: M. en C. Silvia Citlalli Gama González

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 113, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, EDIFICIO B,
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA: DRA. JOSEFINA DE GYVES Y MARCINIAK

SUSTENTANTE: ALEJANDRO GUTIÉRREZ SÁNCHEZ

Agradecimientos.

Se agradece el apoyo económico a través de los proyectos CONACYT CB-2012-01 NUM. 180110 y UNAM-DGAPA-PAPIIT IN117411 y a la Facultad de Química de la UNAM, Subprograma 127 “Formación básica en investigación” para la realización del presente trabajo.

Se agradece a la M. en C. Margarita Portilla Bauza y a la Q. Elvia Reynoso Herrera de la USAI-Facultad de Química por la realización de los análisis térmicos (DSC y TGA) incluidos en este trabajo.

ÍNDICE

| | | |
|------|--|----|
| I. | RESUMEN..... | 6 |
| II. | INTRODUCCIÓN..... | 7 |
| III. | ANTECEDENTES..... | 9 |
| | 3.1 Celdas de combustible..... | 9 |
| | 3.1.1 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC). | |
| | 3.2 Membranas para PEMFC..... | 11 |
| | 3.2.1 Tipos de materiales utilizados para membranas en PEMFC. | |
| | 3.2.1.1 Polímeros perfluorados. | |
| | 3.2.1.2 Polímeros parcialmente fluorados. | |
| | 3.2.1.3 Polímeros no fluorados. | |
| | 3.3 Materiales híbridos..... | 16 |
| | 3.4 Membranas semi-interpenetrantes..... | 20 |
| | 3.5 Conductividad protónica..... | 21 |
| | 3.6 Microscopía electroquímica de barrido (SECM)..... | 24 |
| IV. | OBJETIVO GENERAL..... | 26 |
| V. | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 27 |
| VI. | HIPÓTESIS..... | 28 |
| VII. | PARTE EXPERIMENTAL..... | 29 |
| | 7.1 Reactivos..... | 29 |
| | 7.2 Procedimientos experimentales..... | 29 |
| | 7.2.1 Síntesis de poliestireno sulfonado (SPS). | |
| | 7.2.2 Síntesis de la fase de silanos (FS). | |
| | 7.2.3 Síntesis de membranas híbridas | |
| | 7.3 Caracterización..... | 34 |
| | 7.3.1 Análisis elemental. | |
| | 7.3.2 FTIR. | |
| | 7.3.3 Capacidad de intercambio protónico (CIP). | |
| | 7.3.4 Absorción de agua. | |

| | | |
|---------|---|----|
| 7.3.5 | Conductividad protónica. | |
| 7.3.6 | SECM. | |
| 7.3.7 | Análisis térmicos. | |
| 7.3.7.1 | Estabilidad térmica. | |
| 7.3.7.2 | Agua congelable y no congelable. | |
| VIII. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 40 |
| 8.1 | Caracterización de SPS..... | 40 |
| 8.1.1 | Análisis elemental y CIP. | |
| 8.1.2 | FTIR. | |
| 8.2 | Caracterización de la FS..... | 42 |
| 7.2.1 | FTIR. | |
| 8.3 | Caracterización de membranas híbridas..... | 43 |
| 8.3.1 | Conductividad protónica. | |
| 8.3.1.1 | Membranas de referencia. Nafion® 117 y 212. | |
| 8.3.1.2 | Efecto de la FS. | |
| 8.3.1.3 | Efecto del entrecruzante. | |
| 8.3.1.4 | Efecto de la adición de un plastificante. | |
| 8.3.1.5 | Efecto del grado de sulfonación. | |
| 8.3.2 | CIP, absorción de agua y tipos de agua. | |
| 8.3.3 | SECM. | |
| 8.3.4 | Estabilidad térmica. | |
| IX. | CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS..... | 63 |
| X. | BIBLIOGRAFÍA..... | 65 |

I. RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas semi-interpenetrantes de intercambio protónico preparadas a partir de una fase orgánica de poliestireno sulfonado (25 y 30% de grado de sulfonación) y una fase inorgánica-orgánica de polisiloxanos (fase de silanos, FS).

Se utilizaron tres FS distintas, poli(dimetilsiloxano) (PDMS) como polímero base solo y PDMS entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PTMS). En las fases que contienen entrecruzante se varió la relación molar entrecruzante:PDMS en 1:5 y 1:20 para PTMS y 1:5, 1:10 y 1:20 para TEOS. La caracterización de la FS se realizó mediante espectroscopía de FTIR.

La conductividad protónica de las membranas se determinó por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a 30 y 80 °C, con humedades relativas (%HR) entre 50 y 100%. Las membranas con PTMS son más conductoras que las membranas con TEOS y se observó un aumento en la conductividad conforme aumenta la cantidad de entrecruzante, tanto en TEOS como en PTMS. Las membranas que contienen PTMS y relación molar 1:5 presentaron la más alta conductividad protónica (113 mS/cm a 30 °C y 222 mS/cm a 80 °C), superando al Nafion® 117 (42 mS/cm a 30 °C y 88 mS/cm a 80 °C) usado como material de referencia.

La capacidad de absorción de agua de las membranas híbridas (TEOS 1:5, 1:20 y PTMS, 1:5, 1:20) se determinó por análisis gravimétrico, y la forma en la que se encuentra esta agua (agua congelable y no congelable) por medio de un estudio de DSC, encontrándose que presentan características parecidas. Los resultados de TGA mostraron que, en general, las membranas son estables hasta 270 °C.

Por medio de microscopía electroquímica de barrido (SECM) se analizó la microestructura de la membrana que presentó una mayor conductividad a 80 °C (PTMS 1:5), y se observó una gran homogeneidad de la misma hasta una resolución de 5 µm.

II. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado un aumento considerable de la contaminación ambiental debido al desprendimiento de gases de efecto invernadero (por ejemplo, CO₂, N₂O y CH₄), derivados de la combustión de combustibles fósiles en la obtención de energía eléctrica para industrias, hogares, y transporte. Mundialmente en 2010 el 32 % de la energía eléctrica se obtuvo del petróleo, el 27 % del carbón y el 21 % de gas natural [1]. Este problema crece cada día más, debido a que las reservas mundiales de petróleo disminuyen y la población mundial aumenta, necesiéndose de un mayor consumo energético conforme el tiempo pasa. Esta situación ha despertado interés por la investigación sobre tecnologías alternativas a los combustibles fósiles. Idealmente se busca una alta eficiencia energética, un bajo costo y una contaminación ambiental mínima. Energías basadas en recursos renovables, tales como la energía eólica, solar, geotérmica o energía derivada de biomasa son alternativas prácticamente con cero-emisiones de contaminantes [2], que aunque en estos días se consideran como tecnologías de alto costo, con el tiempo se irán haciendo accesibles desde el punto de vista económico.

Otra de las alternativas más prometedoras que se han estudiado son las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos capaces de convertir la energía química directamente en energía eléctrica con una alta eficiencia (aproximadamente >40%) comparados con otros sistemas como motores de combustión interna (aproximadamente 35%), turbinas (30-40%), dispositivos fotovoltaicos (6-20%) y turbinas de viento (aproximadamente 25%) [3]. Otra característica importante de esta tecnología es su amplio campo de aplicación, tanto en automóviles, pequeñas residencias y aparatos electrónicos portátiles.

Muchos de los estudios recientes sobre celdas de combustible se centran en las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones PEMFC (por sus siglas en inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell), que utilizan generalmente como combustible hidrógeno o metanol, buscando mejorar la eficiencia de la celda en un mayor intervalo de operación (bajas humedades relativas y altas temperaturas) [4]. También se buscan alternativas más baratas y eficientes, tanto

de los electrocatalizadores necesarios para la oxidación del combustible, como de la membrana intercambiadora de protones.

Por esta razón, este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de membranas híbridas semi-interpenetrantes preparadas a base de poliestireno sulfonado y de una red polimérica inorgánica-orgánica hecha a base de polisiloxanos propuestas como alternativa al Nafion®, que es la membrana comercial más utilizada en celdas de combustible, tanto de hidrógeno como de metanol.

III. Antecedentes.

3.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química de un combustible y un oxidante en energía eléctrica [5], por lo que se puede obtener alta eficiencia energética (dependiendo del tipo de celda), comparada con la de un motor de combustión interna, baja emisión de contaminantes como NO_x, SO_x, CO y CO₂, bajo ruido de operación y al no tener partes móviles se alarga la vida de la celda de combustible [6-7].

Las celdas de combustible se clasifican generalmente de acuerdo con el tipo de electrolito que utilizan (Tabla III-1), donde la eficiencia que se puede alcanzar es diferente en cada tipo de celda, debido a que las condiciones de operación son distintas, por ejemplo, temperatura y presión [8].

Tabla III-1. Tipos de celda de combustible. Modificado de [9].

| Tipo de FC | Electrolito | Combustible (ánodo) | Gas (cátodo) | T (°C) | Eficiencia |
|-------------------|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------|------------|
| Carbonato fundido | Carbonato s/álcali | Hidrógeno | Oxígeno atmosférico | 650 | 40-55% |
| Ácido fosfórico | H ₃ PO ₄ | Hidrógeno | Oxígeno atmosférico | 210 | 35-50% |
| PEMFC | PEM | Hidrógeno | Oxígeno atmosférico | 75 | 35-60% |
| DMFC | PEM | Metanol/agua | Oxígeno atmosférico | 75 | 35-40% |
| Alcalina | KOH | Hidrógeno | Oxígeno puro | <80 | 50-70% |
| Óxido sólido | Óxidos cerámicos | Hidrógeno, metano reformado | Oxígeno atmosférico | 800-1000 | 45-60% |

3.1.1 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC).

En una PEMFC se tienen dos componentes clave para el funcionamiento óptimo de la celda: uno de ellos es el electrocatalizador encargado de disminuir la energía de

activación de las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en la celda, y el otro es la membrana intercambiadora de protones que se encarga de transportar los protones derivados de la oxidación del H₂ en el ánodo hacia el cátodo, donde reaccionan con el O₂ y los electrones liberados en la oxidación formando agua como producto. Los electrones viajan del ánodo al cátodo por medio de un conductor electrónico externo estableciendo una corriente eléctrica DC, la cual se puede aprovechar para diversas finalidades [7]. En la Figura III-1 se observa un esquema de una PEMFC.

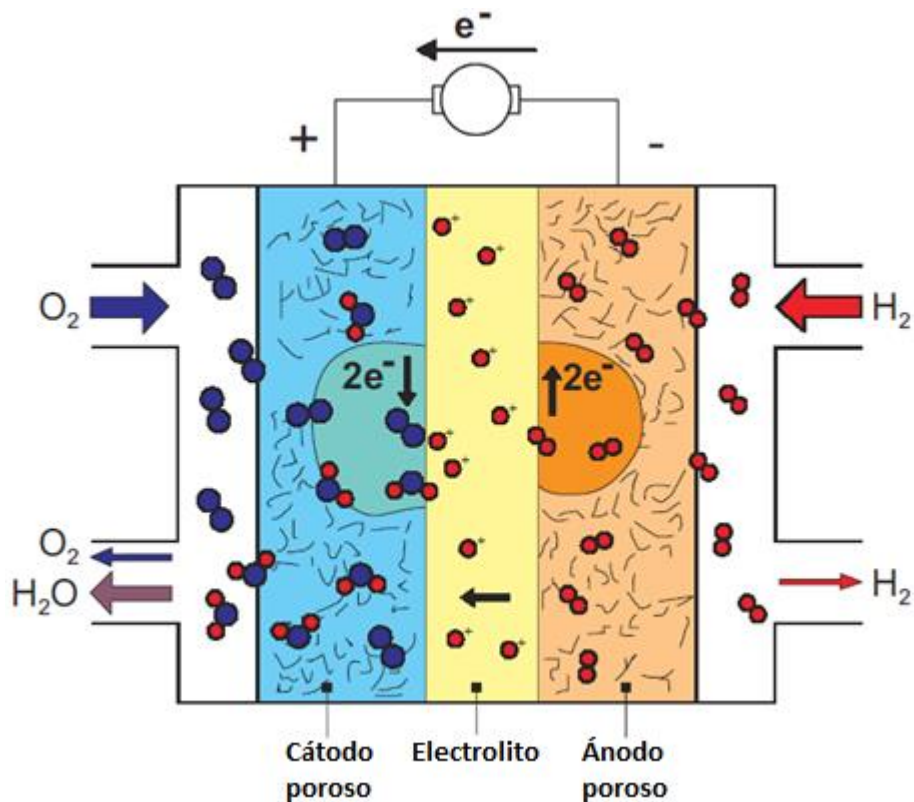
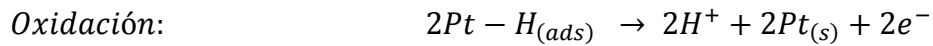


Figura III-1. Esquema de una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones. Modificado de [7].

Las reacciones en una PEMFC se pueden representar como:

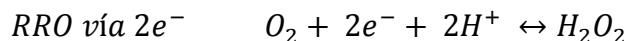
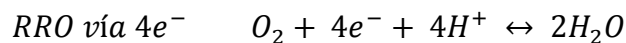


El proceso de oxidación del hidrógeno se lleva a cabo sobre sitios vacantes en catalizadores basados en Pt principalmente, la molécula de H₂ es adsorbida en la superficie del Pt, seguida de una disociación de la molécula y la oxidación de estos átomos de hidrógeno.



Donde Pt_(s) es un sitio vacante en la superficie del catalizador y Pt-H_(ads) es un átomo de hidrógeno adsorbido en ese sitio vacante. Esta reacción es bastante rápida sobre estos catalizadores, pero se requiere que el hidrógeno utilizado como combustible sea de alta pureza, ya que el CO envenena al catalizador, bloqueando sitios activos en su superficie [7].

La reacción de reducción del oxígeno (RRO) puede darse por dos mecanismos distintos en medio acuoso: el primero es un mecanismo directo vía 4 electrones de O₂ a H₂O y el segundo es un mecanismo indirecto vía 2 electrones, de O₂ a peróxido de hidrógeno. En una celda de combustible tipo PEM, la reacción de reducción de oxígeno se da en el cátodo, pero la cinética de la reacción es lenta y por lo tanto se introduce un electrocatalizador basado en Pt regularmente [8].



Se debe evitar la formación de peróxidos, ya que pueden atacar la membrana vía radicales libres y disminuir su tiempo de vida en la celda de combustible.

3.2 Membranas para celdas de combustible

La membrana intercambiadora de protones, además de transportar los protones, funciona como separador de los gases combustible y oxidante y como aislante

eléctrico, por lo tanto, en términos generales, los requerimientos para una membrana para celda de combustible tipo PEM son [9-11]:

- Alta conductividad protónica a altas temperaturas (100 mS/cm a 100 °C)
- Baja permeabilidad a los gases reaccionantes
(H₂: < 10⁻¹² molcm⁻¹s⁻¹kPa⁻¹, O₂: < 10⁻¹¹ molcm⁻¹s⁻¹kPa⁻¹) para maximizar la eficiencia.
- Excelente estabilidad térmica y química para mayor vida útil de la celda (Resistencia al ataque vía radicales libres).
- Buena estabilidad mecánica bajo condiciones de ensamblado y operación.
- Bajo costo para permitir su comercialización.

El polímero conductor más utilizado comercialmente en celdas de combustible tipo PEM es el Nafion®, creado por la empresa DuPont en los años 70, el cual se convirtió en el polímero utilizado como estándar para las PEMFC debido a su alta conductividad protónica y buena estabilidad térmica, química y mecánica. El Nafion® (Figura III-2) es un polímero con un esqueleto perfluorado con carácter hidrofóbico y con grupos ácido sulfónico de carácter hidrofílico. Estos grupos hidrofílicos son responsables en mayor medida de la absorción de agua por el polímero; además la presencia de átomos electronegativos de flúor en la vecindad del ácido sulfónico –CF₂-SO₃H aumentan su acidez, por lo que en una sola macromolécula se combinan alta hidrofobicidad del esqueleto perfluorado y alta hidrofiliidad de estos grupos ácidos [12].

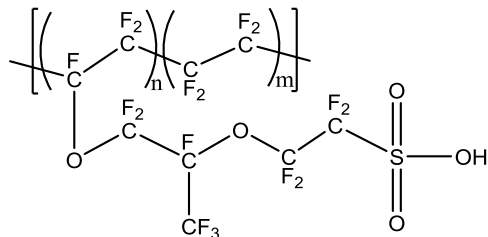


Figura III-2. Estructura química del Nafion®.

3.2.1 Tipo de materiales utilizados en celdas de combustible tipo PEM.

Los materiales más utilizados para la fabricación de membranas para PEMFC se pueden clasificar como [13-15]:

- Polímeros perfluorados.
- Polímeros parcialmente fluorados.
- Polímeros no fluorados aromáticos.

3.2.1.1 Polímeros perfluorados.

Los polímeros perfluorados generalmente son sintetizados por copolimerización de tetrafluoroetileno y perfluoroviniléter, siendo la base de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) funcionalizada con grupos ácido sulfónico [16-17]. Una alta electronegatividad y un pequeño tamaño del átomo de flúor le dan una baja polarizabilidad y una gran fuerza al enlace C-F, por tanto el esqueleto tipo Teflón de estos polímeros les confiere una gran estabilidad química [18]. Ejemplos de estos polímeros son: Nafion® (Dupont), Aciplex (Asahi Chemical Company) y Flemion (Asahi Glass Company).

Dos de las desventajas que presentan este tipo de membranas son: su alto costo, (US\$700/m² para Nafion® [14]), debido a la difícil manufactura que requieren para su síntesis, y la disminución de su conductividad a altas temperaturas (>100 °C) por pérdida de agua.

3.2.1.2 Polímeros parcialmente fluorados.

Los polímeros parcialmente fluorados son utilizados como una alternativa debido a una mayor facilidad de síntesis sin perder las propiedades características de un polímero perfluorado. Generalmente son compuestos aromáticos fluorados con buena conductividad en condiciones de alta temperatura (> 100°C) debido a la acidez de los grupos sulfónicos incrementada por los átomos vecinos de flúor que son electroattractores debido su alta electronegatividad. Se han sintetizado

derivados parcialmente fluorados de hidrocarburos aromáticos (Figura III-3 y Figura III-4) obteniendo buenas conductividades a temperaturas bajas (30 °C) y altas (160 °C) (Tabla III-2).

Tabla III-2. Conductividades reportadas para dos diferentes polímeros parcialmente fluorados.

| Polímero | Conductividad (mS/cm) | CIP (meq/g) | Ref. |
|---|--|-------------|------|
| poli(pentafluoroestireno) sulfonado | 35 (160 °C, p(H ₂ O)=10 ⁵ Pa) | 3.4 | [19] |
| poli(ariléteres) sulfonados y fluorados | ~90 (30 °C, 100% de HR) The "Barrer" Permeability Unit | 1.50 | [20] |

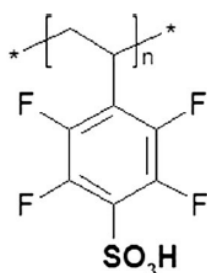


Figura III-3. Estructura del poli(pentafluoroestireno) sulfonado.

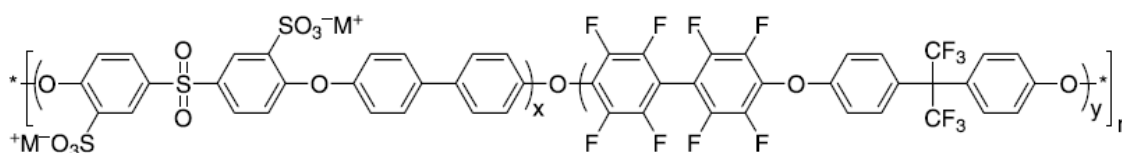


Figura III-4. Estructura tipo poli(ariléter) sulfonado y fluorado.

3.2.1.3 Polímeros no fluorados

Para resolver el problema del alto costo y la difícil síntesis de los polímeros fluorados, se desarrollaron líneas de investigación utilizando polímeros hidrocarbonados como base para las membranas. En la literatura se han reportado

diversos polímeros, principalmente aromáticos, basados en el poliestireno (PS), polieter éter cetonas (PEEK por sus siglas en inglés), polisulfonas (PSU) y polibenzimidazoles (PBI), denominados ionómeros base de alto rendimiento. Este tipo de materiales presentan ciertas ventajas respecto a los polímeros fluorados que los hace atractivos para su aplicación en celdas de combustible [21]:

- Los polímeros hidrocarbonados son generalmente más baratos que los ionómeros perfluorados y muchos de estos materiales están comercialmente disponibles.
- Los polímeros con grupos polares tienen una mayor capacidad de absorción de agua en un intervalo más amplio de temperaturas.
- La descomposición térmica de los polímeros se puede disminuir con un diseño molecular apropiado.
- Su estructura permite la incorporación de grupos polares a la base del polímero, generalmente por reacciones orgánicas clásicas como la sustitución electrofílica o nucleofílica aromática.
- Los polímeros hidrocarbonados en general son reciclables por métodos convencionales.

El grupo sulfónico es el más utilizado en este tipo de polímeros como la parte polar de la macromolécula, capaz de intercambiar protones.

Con los polímeros hidrocarbonados sulfonados se han alcanzado altas conductividades comparadas con el Nafion®, pero en general presentan el inconveniente de que absorben demasiada agua en su interior y sufren un gran hinchamiento a medida que se incrementa el nivel de sulfonación, lo cual es importante para alcanzar valores de conductividad importantes. Algunas formas de contrarrestar este efecto es incrementando el grado de entrecruzamiento de las membranas (por ejemplo, usando alcoholes poliatómicos, aminas) o formando membranas híbridas [22-23].

3.3 Materiales híbridos.

Un material híbrido se puede definir como un material donde existe una mezcla de dos medios a nivel o escala molecular. Una de las principales clasificaciones toma en cuenta el tipo de interacción que existe entre estos dos medios o fases, basada en la diferencia de energía (relacionada con la fuerza de la interacción) existente (Figura III-5). De esta forma los materiales se agrupan en híbridos de clase I y de clase II [24].

- Híbridos de clase I. Estos materiales están unidos por interacciones débiles tipo van der Waals, puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas débiles.
- Híbridos de clase II. Estos materiales están unidos por interacciones químicas fuertes como enlace covalente, iónico o formación de compuestos de coordinación.

Estos materiales se han desarrollado para una gran cantidad de aplicaciones, entre ellas la fabricación de membranas para dispositivos electroquímicos, debido a la versatilidad de estructuras y diferentes niveles de orden que pueden obtenerse con ellos, desde especies moleculares, supramoleculares, aductos poliméricos hasta sistemas extendidos [25].

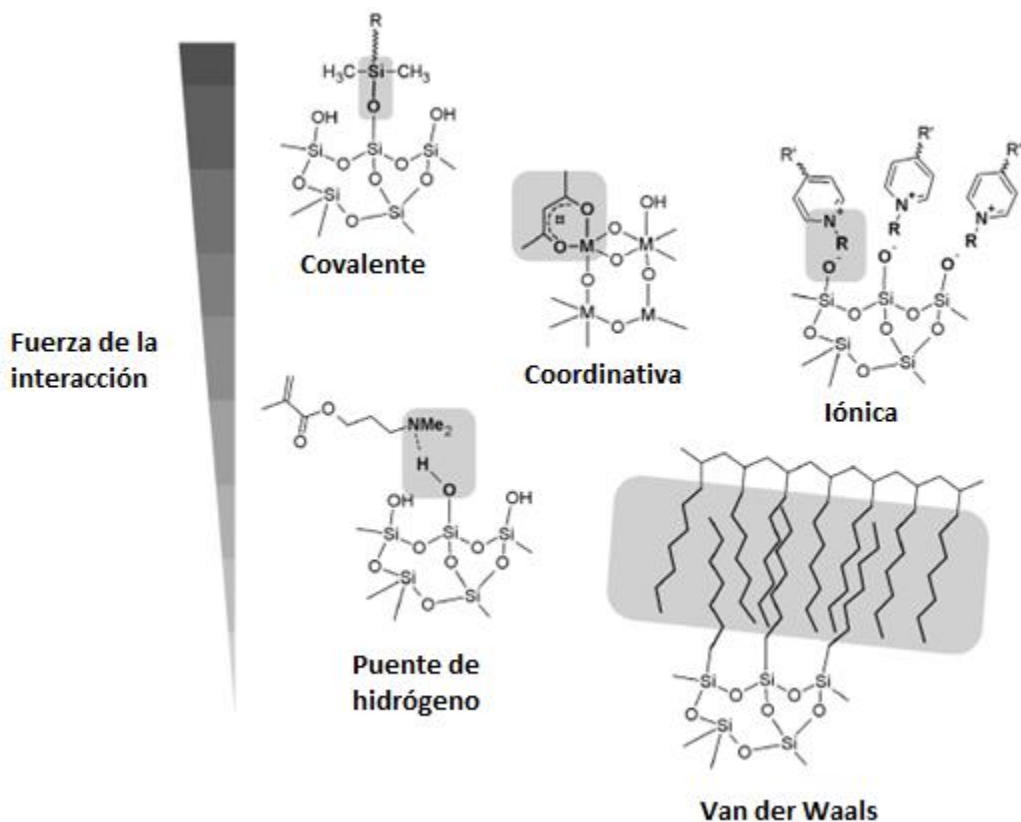


Figura III-5. Interacciones típicas presentes en materiales híbridos y su fuerza relativa [24].

En los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se pueden combinar de forma única las propiedades de ambas fases [26-28]. La fase orgánica provee al material de estabilidad mecánica y conductividad protónica, la fase inorgánica le da estabilidad térmica debido a las altas temperaturas de transición vítrea y de descomposición que presentan, así como estabilidad química [28].

Estos materiales, en especial los basados en silicio, pueden ser sintetizados por el método de sol-gel bajo condiciones suaves de reacción [27-29], es decir, temperaturas bajas. Este método permite la incorporación de un material orgánico a uno inorgánico gracias a las temperaturas a las cuales se lleva a cabo la reacción para evitar la descomposición de la fase orgánica.

Usando este método, se ha tratado de mejorar la estabilidad térmica, la mecánica, así como de reducir el grado de hinchamiento causado por una excesiva toma de

agua del polímero base orgánico en las membranas de intercambio protónico mediante la incorporación de diversos materiales inorgánicos, por ejemplo, se han incorporado a las membranas óxidos higroscópicos (SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) con la finalidad de aumentar su retención de agua. El Nafion® 117 se ha dopado con partículas de SiO_2 por medio de la técnica de sol-gel, mejorando la absorción de agua del Nafion®, su estabilidad térmica (aumentando su temperatura de transición vítrea T_g), así como un mejor desempeño en una celda de combustible a 110 °C y 30% de humedad relativa [30].

Otro tipo de modificadores inorgánicos que han sido utilizados para mejorar las propiedades del Nafion® son los líquidos iónicos (LI), que son sales orgánicas líquidas a temperatura ambiente con una presión de vapor muy baja, alta estabilidad térmica y electroquímica [31]. Se han utilizado líquidos iónicos basados en sales de amonio como el cloruro de tetra-n-butilamonio para impregnar membranas de Nafion®, lográndose extender el intervalo de temperatura de operación de una celda de combustible con membrana de Nafion® hasta 120 °C. Además se han utilizado LI basados en imidazolio como el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, con el cual se alcanzaron altas conductividades a temperaturas mayores a los 100 °C (40 mS/cm a 205 °C y 100 mS/cm a 180 °C) [32].

También se han utilizado polímeros orgánicos-inorgánicos en la formación de materiales híbridos para membranas de celda de combustible. Entre éstos se encuentran los polisiloxanos, especialmente el poli(dimetilsiloxano) (PDMS)- (Figura III-6), donde el enlace Si-O le confiere al polímero una estabilidad térmica muy importante para aplicaciones de alta temperatura [33]. El PDMS (Figura III-6) tiene una distancia del enlace Si-O, mayor a la del enlace C-C (1.53 Å) y el ángulo del enlace Si-O-Si, mucho más amplio que el enlace en una estructura tetraédrica común (aproximadamente 110°), lo que hace muy flexible esta cadena polimérica.

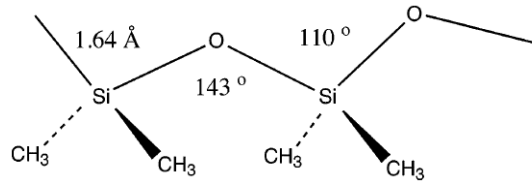


Figura III-6. Segmento del polímero PDMS.

Los polisiloxanos pueden ser sintetizados por el método de sol-gel utilizando como precursores alcóxidos de Si. Usualmente la reacción se divide en dos pasos: el primero es la hidrólisis de los alcóxidos para formar grupos hidroxilo y el segundo es la poli condensación de los grupos hidroxilo y alcoxilo residuales para formar una red tridimensional [26].

Con este tipo de materiales se han logrado formar materiales híbridos tanto de Clase I como de Clase II. Por ejemplo, se preparó un material basado en la poli(arilétercetona) y una red de polisiloxanos entrecruzada (Figura III-7), alcanzando conductividades entre 179 y 192 mS/cm a 80 °C, superiores al Nafion® 117, además mostró una gran estabilidad térmica, mecánica y química a especies oxidantes gracias al entrecruzamiento de la red de polisiloxanos [34].

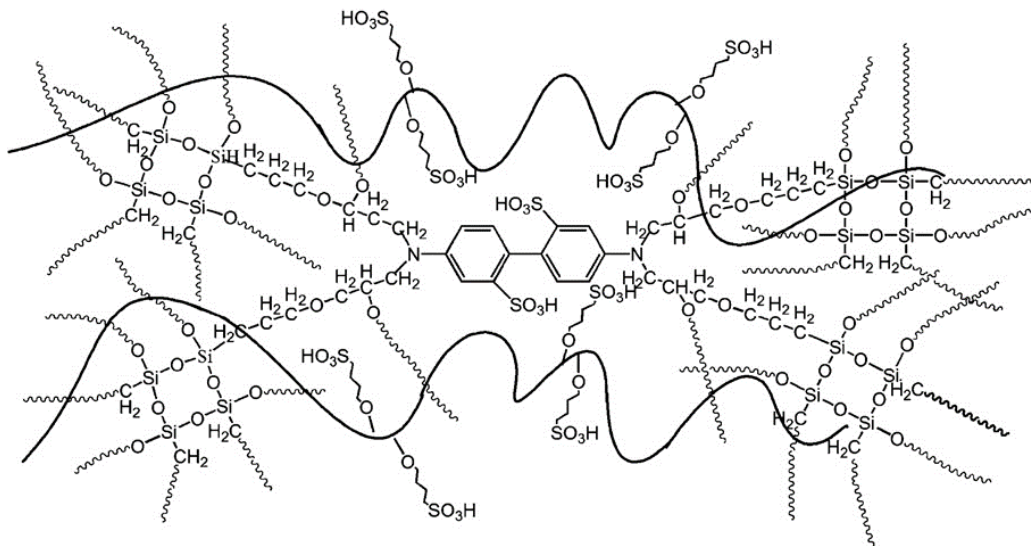


Figura III-7. Ilustración de la estructura de las membranas híbridas de Clase II. Tomada de [34].

3.4 Membranas semi-interpenetrantes (semi-IPN)

Las redes poliméricas semi-interpenetrantes o semi-IPN (semi-interpenetrating network, por sus siglas en inglés) están compuestas por un polímero lineal y un polímero entrecruzado [35] (Figura III-8).

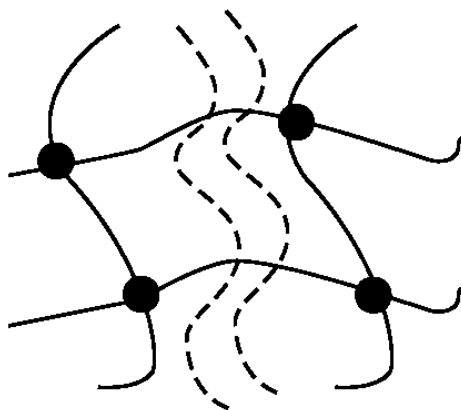


Figura III-8. Esquema de una red polimérica semi-IPN donde sólo uno de los dos polímeros que la conforman está entrecruzado. Tomada de [35].

Para la síntesis de estas membranas se utiliza un polielectrolito, generalmente polielectrolitos sulfonados, debido a las altas conductividades que pueden obtenerse tanto en agua como en disolventes orgánicos. Utilizando este tipo de arquitectura polimérica se ha logrado disminuir la permeabilidad a metanol (para DMFC) comparado contra Nafion® (Tabla III-3), se reduce el hinchamiento de la membrana por toma excesiva de agua y se incrementa notablemente la estabilidad mecánica debido al entrecruzamiento de uno de los polímeros [36-37]. Además se han alcanzado conductividades comparables al Nafion® utilizando este tipo de estructuras poliméricas utilizando poli(vinilpirrolidona) (PVP), alcohol polivinilo entrecruzado con glutaraldehído (PVA/GA) y poli(fluorovinilideno) (PVDF).

Tabla III-3. Comparación de propiedades de algunas membranas semi-IPN utilizadas como electrolito con aplicación en celdas de combustible de metanol directo.

| Polímero base | Red secundaria | Conductividad (mS/cm) | Permeabilidad a MeOH ($10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$) | Ref |
|---------------|----------------|--|--|---------|
| Nafion® 117 | - | 70-80 a 23 °C. Totalmente hidratada en agua. | 10.7 | [37,38] |
| Nafion® | PVP | 69 | 1.26 | [39] |
| SPS | PVA/GA | 95 | 0.253 (40% MeOH) | [40] |
| SPS | SPS-PVDF | 55-88 a 23 °C | 80% menor que el Nafion® 117 | [39] |

El concepto de membranas semi-IPN se ha extendido hacia los materiales híbridos utilizando exitosamente materiales orgánicos-inorgánicos como polímeros entrecruzados con polisiloxanos como el poli(etoxisilano) (PEOS) [41], PDMS con tetraetilortosilicato (TEOS) y feniltrimetoxisilano (PTMS) como entrecruzantes [42].

3.5 Conductividad protónica.

Una de las funciones de la membrana intercambiadora de protones en una celda de combustible es la de transportar los protones que se han formado en el ánodo de la celda hacia el cátodo; por consiguiente, se busca tener una membrana con alta conductividad protónica para mejorar la eficiencia de la celda de combustible.

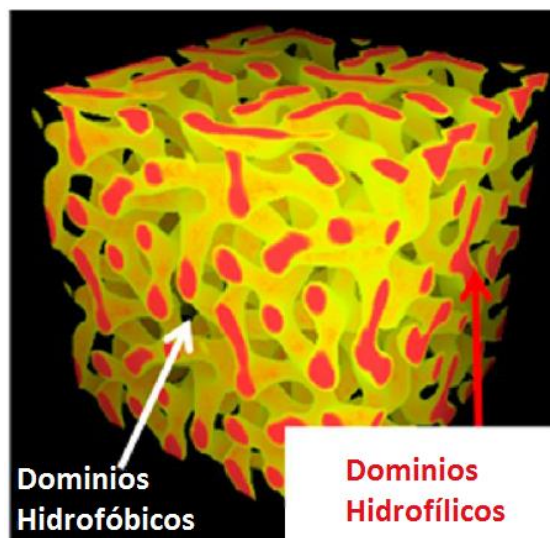


Figura III-9. Morfología ideal de una PEM, donde existe una nanoseparación de fases entre la parte hidrofílica e hidrofóbica del polímero. Adaptado de [47]

Se ha intentado elucidar la nanoestructura que presenta el Nafion® y se han propuesto distintos modelos por Gierke, Fujimura, Dreyffus, Litte y otros [45-47]. A pesar de ser modelos distintos, concuerdan en que los grupos hidrofílicos (grupos sulfónicos) presentes en el Nafion® crean agregados iónicos dentro de la matriz del esqueleto perfluorado, formando una red de estos agregados a lo largo del material existiendo una nanoseparación de fases (Figura III-9), permitiendo una interacción con disolventes polares (H_2O , $MeOH$, $EtOH$, etc.) a lo largo de la fase hidrofílica y así una conductividad protónica apreciable en estos dominios (canales de conducción) de escala nanométrica, siendo la distribución espacial y geometría de los dominios las diferencias más marcadas entre los modelos morfológicos propuestos [43]. Se ha observado que la conductividad protónica aumenta conforme la membrana se hidrata, debido a que la presencia de agua en los agregados iónicos facilita el transporte protónico.

Para este proceso de transporte protónico (en medio acuoso) se han propuesto dos principales mecanismos: El mecanismo de Grotthus (proton hopping), donde se cree que el transporte protónico ocurre por “saltos” de un sitio iónico hidratado a otro a través de una red de formación y ruptura de puentes de hidrógeno (Figura III-10) en agregados protónicos hidratados como el ión hidronio (H_3O^+), el ión Zundel ($H_5O_2^+$)

y el ión Eigen (H_9O_4^+) [43-46], la energía de activación depende de la energía de ruptura del puente de hidrógeno y la distancia existente entre los grupos polares [47]. El otro mecanismo más aceptado es el mecanismo de difusión vehicular (Figura III-11), que se basa en que el agua y el protón forman un aducto, donde el agua actúa como un vehículo difusor para el transporte de la carga [47].

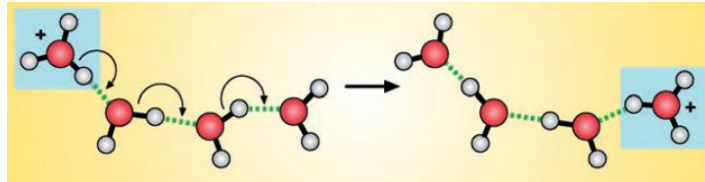


Figura III-10. Ilustración simplificada del mecanismo de Grotthius para el transporte protónico. Tomado de [46].

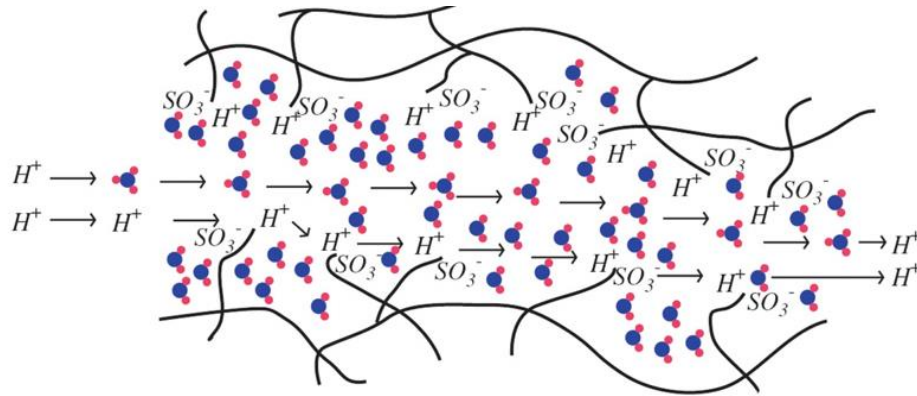


Figura III-11. Ilustración simplificada del mecanismo de difusión vehicular. Tomado de [13].

En la mayoría de los casos estos mecanismos no se encuentran del todo aislados y ocurren simultáneamente, pero sí dependen del nivel de hidratación de la membrana. El mecanismo de transporte protónico dominante en el Nafion® a baja humedad relativa (HR) es el vehicular, mientras que en alta HR es el de Grotthius [47].

Debido a estos mecanismos de transporte protónico presentes en las PEM, la presencia de agua es vital para que exista un buen transporte protónico, en sistemas reales se ha logrado diferenciar tipos de agua en los canales debido al tipo de interacción que tienen con los grupos iónicos que forman los agregados polares en las membranas. Estos tipos de agua se pueden identificar por diferencias en la

temperatura a la cual el presentan una transición de fusión y se clasifican en agua congelable y agua no congelable [48].

El agua no congelable se define como el agua que se encuentra fuertemente enlazada a los grupos iónicos. Estas moléculas de agua se encuentran muy polarizadas debido a la cercanía con este ión y no pueden cristalizar [49]; el agua no congelable no presenta una transición térmica característica al realizar un análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El agua congelable se encuentra débilmente polarizada y tiene un comportamiento similar al del agua pura, por lo que presenta una transición de fase (sólido-líquido) cercana a los 0 °C.

3.6 Microscopía electroquímica de barrido.

La microscopía electroquímica de barrido o SECM (Scanning electrochemical microscopy) se encuentra dentro de la familia de técnicas de microscopía de barrido por sonda, las cuales proveen imágenes de la superficie topográfica y en algunas ocasiones propiedades superficiales a escala atómica [50].

En la SECM se utiliza un ultramicroelectrodo (UME) o punta para mapear una superficie de interés. La respuesta electroquímica por parte del ultramicroelectrodo o de la superficie (sustrato) en respuesta al UME puede dar información cuantitativa sobre una región interfacial [51]. La punta puede moverse en tres dimensiones (x, y, z), por lo que se puede realizar un mapeo superficial en direcciones (x,y) a z constante. La corriente que fluye a través del UME próximo a un sustrato (conductor, semiconductor o aislante) sumergido en una solución, se utiliza para la caracterización de proceso o de la superficie del material [52]. La punta y el sustrato forman parte de una misma celda electroquímica, donde usualmente se utilizan otros electrodos (referencia, auxiliar). La resolución de este microscopio está limitada por el tamaño de la punta y la cercanía de la punta con el sustrato [53]. Se muestra una por medio de la respuesta de un UME a una especie electroactiva formada en el sustrato (Figura III-12), en este caso se midió la difusión del complejo $\text{Ru}(\text{NH})_6^+$ a través de una membrana porosa [54].

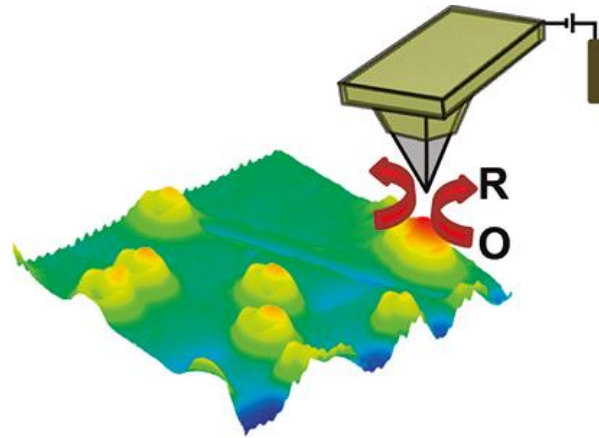


Figura III-12. Ilustración del mapeo de una superficie a través de SECM. Tomada de [54].

Esta técnica se ha utilizado para estudiar distintos tipos de materiales, entre ellos: membranas celulares [55], electrocatalizadores [56] y membranas tipo PEM [57] para celdas de combustible.

IV. Objetivo General.

Establecer la influencia de los grados de sulfonación del poliestireno y de entrecruzamiento de la fase de silanos en la conductividad protónica de membranas híbridas orgánicas-inorgánicas a base de poliestireno sulfonado y polisiloxanos.

V. Objetivos Particulares.

1. Sintetizar poliestireno con diversos grados de sulfonación (% mol), así como optimizar las condiciones de la reacción de sulfonación.
2. Sintetizar membranas híbridas orgánicas-inorgánicas a partir de poliestireno sulfonado con diversos grados de sulfonación, introduciendo una matriz inorgánica a base de poli(dimetilsiloxano) sólo y entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PTMS).
3. Caracterizar estructuralmente a las membranas híbridas por medio de espectroscopia de infrarrojo de transformada de fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), y microscopía electroquímica de barrido (SECM).
4. Determinar las propiedades macroscópicas de las membranas híbridas, cómo: capacidad de intercambio protónico (CIP), estabilidad térmica, absorción de agua y conductividad protónica en función de la temperatura y la humedad relativa.
5. Correlacionar las propiedades macroscópicas con la estructura de las membranas híbridas.

VI. HIPÓTESIS

Las membranas híbridas inorgánicas-orgánicas a base de poliestireno sulfonado y polisiloxanos representan una alternativa viable al Nafion® con aplicaciones en celda de combustible de hidrógeno. La introducción de una red inorgánica-orgánica de polisiloxanos le conferirá a la membrana una mejora en sus propiedades macroscópicas de estabilidad térmica, mecánica y conductividad protónica debido a la microseparación de fases presente en este tipo de materiales híbridos.

VII. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Reactivos.

Para la sulfonación del polímero se utilizó poliestireno (M_w 192 000, Aldrich). El reactivo sulfonante se preparó con anhídrido acético (98%, Aldrich) y H_2SO_4 (97.6%, J.T. Baker). Como disolventes se utilizaron CH_2Cl_2 (99.9%, J.T. Baker) e isopropanol (99.5%, Química Meyer). Para la síntesis en atmósfera inerte se utilizó N_2 de ultra alta pureza (99.999%, INFRA).

Para la preparación de membranas híbridas se utilizó como polímero inorgánico-orgánico poli(dimetilsiloxano) (PDMS) terminado en OH (99%, Aldrich). Como agentes entrecruzantes se usaron tetraetilortosilicato (TEOS, $Si(OC_2H_4)_4$, 98%, Aldrich) y feniltrimetoxisilano (PTMS, $C_6H_5-Si(OCH_3)_3$, 97%, ABCR). Como disolvente se utilizó una mezcla 70:30 de $CHCl_3$ (99.9%, J.T. Baker) y etanol absoluto (99.5%, Analytica).

Con el interés de disponer de una membrana de referencia se preparó una membrana de Nafion® 117 empleando una disolución de Nafion® 117 (~5% en una mezcla de alcoholes alifáticos de bajo peso molecular y H_2O , Aldrich). Además se usó, sin tratamiento previo, una membrana comercial de Nafion® 212.

Para la medición de la capacidad de intercambio iónico se utilizó HCl (37%, ACS reagent, Aldrich), NaOH (97%, Aldrich), biftalato de potasio (100.0%, J.T. Baker) y fenolftaleína como indicador.

7.2 Procedimientos experimentales.

7.1.1 Síntesis de poliestireno sulfonado.

Se preparó una disolución de poliestireno comercial al 20% m/v en CH_2Cl_2 (20g/100 mL), la cual se colocó en un matraz de bola de tres bocas, con embudo de adición, condensador de reflujo y una entrada de N_2 (Figura VII-1). A continuación, la disolución se purgó por 15 min bajo N_2 y con agitación se llevó a reflujo a 40 °C, adicionando sulfato de acetilo como el agente sulfonante. Este reactivo se preparó

previamente a partir de una disolución al 50 % v/v (60 mL) de anhídrido acético en CH_2Cl_2 , a la cual se agregó lentamente un volumen determinado de H_2SO_4 concentrado (de acuerdo con el grado de sulfonación previsto) a $0\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de N_2 (Figura VII-2). Una vez adicionado el sulfato de acetilo la reacción se dejó a reflujo bajo atmósfera de N_2 por 4 horas. Transcurrido este tiempo la reacción se detuvo con 30 mL de isopropanol, se dejó enfriar a temperatura ambiente y el producto se precipitó en agua. Se lavó hasta pH neutro y se dejó secar por 24 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El producto se molió en un molino SPEX8000 con un vial de carburo de tungsteno por 20 min, se lavó hasta pH neutro y se secó de nuevo por 24 h a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El polímero se activó agitándolo por 40 min en una disolución de HCl 1N, se lavó a pH neutro y se secó a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h

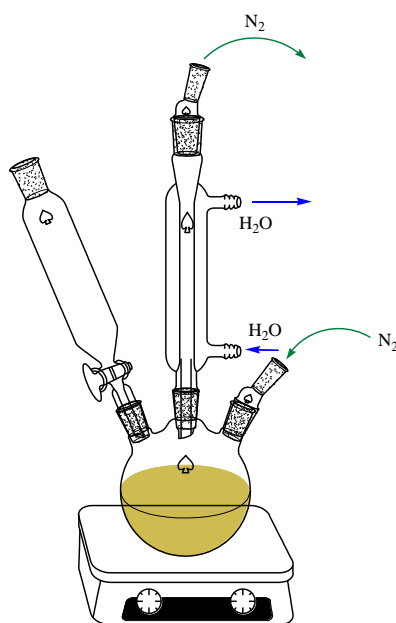


Figura VII-1. Ilustración del equipo utilizado en la reacción de sulfonación.

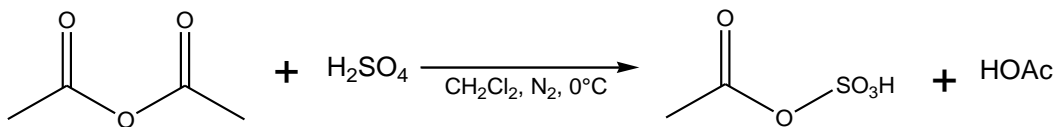


Figura VII-2. Reacción de formación del agente sulfonante.

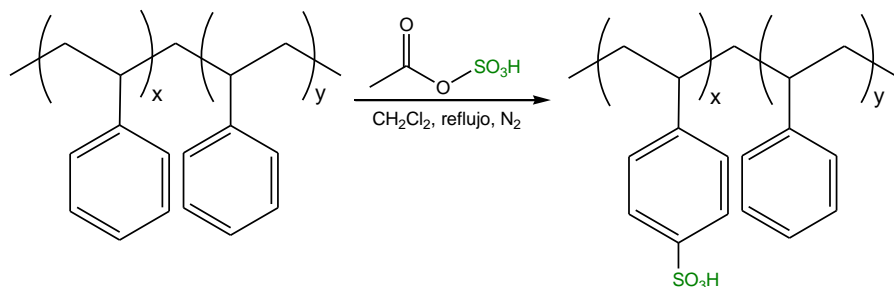


Figura VII- 3. Reacción de sulfonación del poliestireno.

7.1.2 Síntesis de la fase de silanos (FS)

Con objeto de disponer de redes poliméricas con diferentes estructuras y grados de entrecruzamiento se prepararon fases de silanos mediante la reacción de PDMS con dos entrecruzantes distintos (Figura VII-5 y Figura VII-6), TEOS y PTMS (Figura VII-4). Se varió la relación molar entre el entrecruzante y el PDMS en proporciones 1:5 y 1:20. Una vez mezclados los componentes, la solución se dejó en agitación durante 20 min.

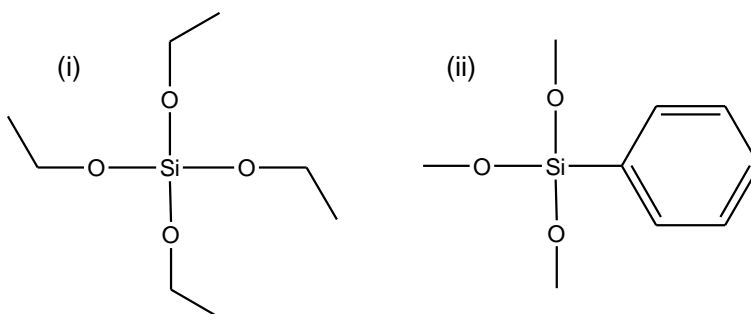


Figura VII-4. Estructura de los entrecruzantes utilizados, (i) TEOS, (ii) PTMS.

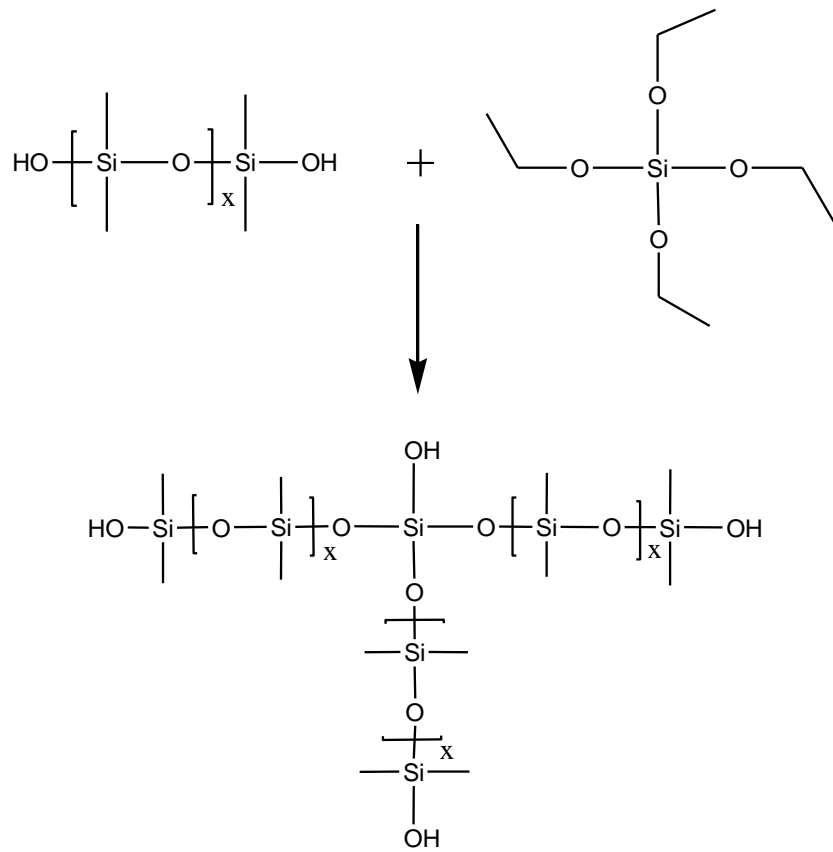


Figura VII-5. Reacción de condensación entre PDMS con TEOS.

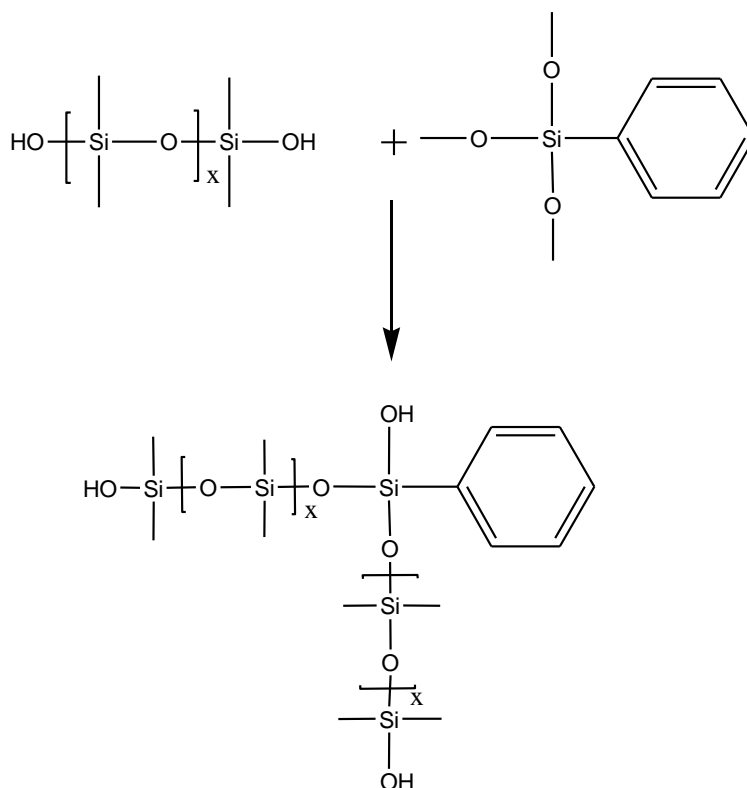


Figura VII-6. Reacción de condensación de PDMS con PTMS.

6.1.3 Síntesis de membranas híbridas.

En un vaso de teflón se preparó una disolución al 2% m/v (0.2 g en 10 mL) de poliestireno sulfonado en $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ (70:30) [58] y se agitó hasta homogeneidad, se añadió la fase de silanos al 20% en masa respecto al poliestireno sulfonado y se agitó por 15 minutos más. Transcurrido este tiempo se vertieron 10 mL de la disolución en una caja Petri de teflón y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 16 h. Una vez transcurrido este tiempo, las membranas se desprendieron de la caja. A continuación, para eliminar residuos de disolvente en la membrana, se les aplicó un tratamiento térmico en la estufa de 1 h a 70°C y de 30 minutos al vacío hasta peso constante. Finalmente se sumergieron en agua desionizada para su hidratación.

2.4 Preparación de membranas de Nafion® 117.

Las membranas de Nafion® 117 se prepararon depositando 6 mL de una disolución de Nafion® 117 en una caja Petri de teflón. Se dejó evaporar el disolvente a

temperatura ambiente por 16 h, después de las cuales se desprendieron y se sometieron a un tratamiento térmico en la estufa de 30 min a 70 °C y 30 min al vacío hasta peso constante para eliminar residuos de disolvente. Finalmente se sumergieron en agua desionizada para su hidratación.

7.3 Caracterización

7.3.1 Análisis elemental.

El análisis elemental de los polímeros sulfonados se realizó con un equipo Perkin-Elmer 2400 para C, H, N y S. El análisis se llevó a cabo por duplicado con una muestra de alrededor de 2 mg. Este análisis se utilizó para la determinación del grado de sulfonación (% mol) del poliestireno sulfonado utilizando la Ecuación VII-1, donde %S y %C son los porcentajes de azufre y de carbono en la muestra, respectivamente; M_c es la masa molar del carbono (12.011 g/mol) y M_s es la masa molar del azufre (64.066 g/mol). El grado de sulfonación representa el número de grupos ácido sulfónico por unidad de estireno en el polímero.

$$GS(\% \text{ mol}) = \frac{8(\%S)M_c}{(\%C)M_s} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 1}$$

7.3.2 FTIR-ATR.

Los espectros de infrarrojo de transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se determinaron de 800-2000 cm^{-1} utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX acoplado a un dispositivo de ATR (DureSampl IR II SensiIR Technologies). Se realizaron 20 escaneos por minuto con 4 cm^{-1} de resolución utilizando el programa QUANT v.4.51.

7.3.3 Capacidad de intercambio protónico (CIP)

La capacidad de intercambio protónico de los polímeros sulfonados se determinó por valoración ácido-base de una masa conocida del polímero (1 g) en su forma H^+ con NaOH normalizada (2×10^{-3} M) utilizando fenolftaleína etanólica como indicador.

El experimento se realizó por triplicado, la CIP se calculó utilizando la Ecuación VII-2, donde V_{NaOH} es el volumen gastado de la disolución normalizada de NaOH, C_{NaOH} es la concentración de la disolución de NaOH y $W_{polímero}$ es la masa del polímero sulfonado.

$$CIP \left(\frac{eq}{g} \right) = \frac{V_{NaOH} C_{NaOH}}{W_{polímero}} \quad \text{Ecuación VII - 2}$$

Para la determinación de la CIP de las membranas híbridas se siguió el procedimiento anterior tomando en cuenta el peso de la membrana seca; de igual manera el experimento se realizó por triplicado.

7.3.4 Capacidad de absorción de agua.

La capacidad de absorción de agua de las membranas se midió mediante análisis gravimétrico, a partir de la diferencia de peso de la membrana equilibrada con agua y la membrana seca. Se dejó hidratar la membrana en agua desionizada a temperatura ambiente hasta alcanzar el equilibrio; las membranas hidratadas se secaron cuidadosamente para eliminar el agua superficial y se pesaron, después se secaron en una estufa por tres días a 70 °C y se pesaron de nuevo. La absorción de agua (WU, % peso) se calculó con la Ecuación VII-3, donde W_h y W_s son la masa de la membrana húmeda y de la membrana seca, respectivamente.

$$\text{Contenido de agua}(\% \text{ peso}) = \frac{W_h - W_s}{W_s} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 3}$$

7.3.5 Conductividad protónica

La conductividad protónica de las membranas se midió por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) a través del plano de la membrana, utilizando un analizador de fase Solartron 1260 en conjunto con un equipo 740-MTS (Membrane Test System, Scribner Associates) donde se puede controlar la temperatura y la humedad relativa de la muestra.



Figura VII-7 Equipo para la medición de conductividad protónica 740-MTS.



Figura VII-8 Celda utilizada para el montaje de la membrana en el equipo 740-MTS.

Los datos experimentales de impedancia se obtuvieron con los programas Z-plot, Z-view y se utilizó el programa MTS4 para el control de temperatura y humedad relativa de la muestra. El intervalo de frecuencias utilizado fue de $1-10^6$ Hz con una amplitud de 15 mV. La medición se realizó a 30 °C y 80 °C variando el porcentaje de HR de 50%-100%. Las membranas se montaron húmedas en el equipo debido a su mayor flexibilidad y se dejaron secar por 12 h a temperatura ambiente antes de correr el experimento. Las membranas se sometieron a una presión de 1.92 MPa entre los electrodos.

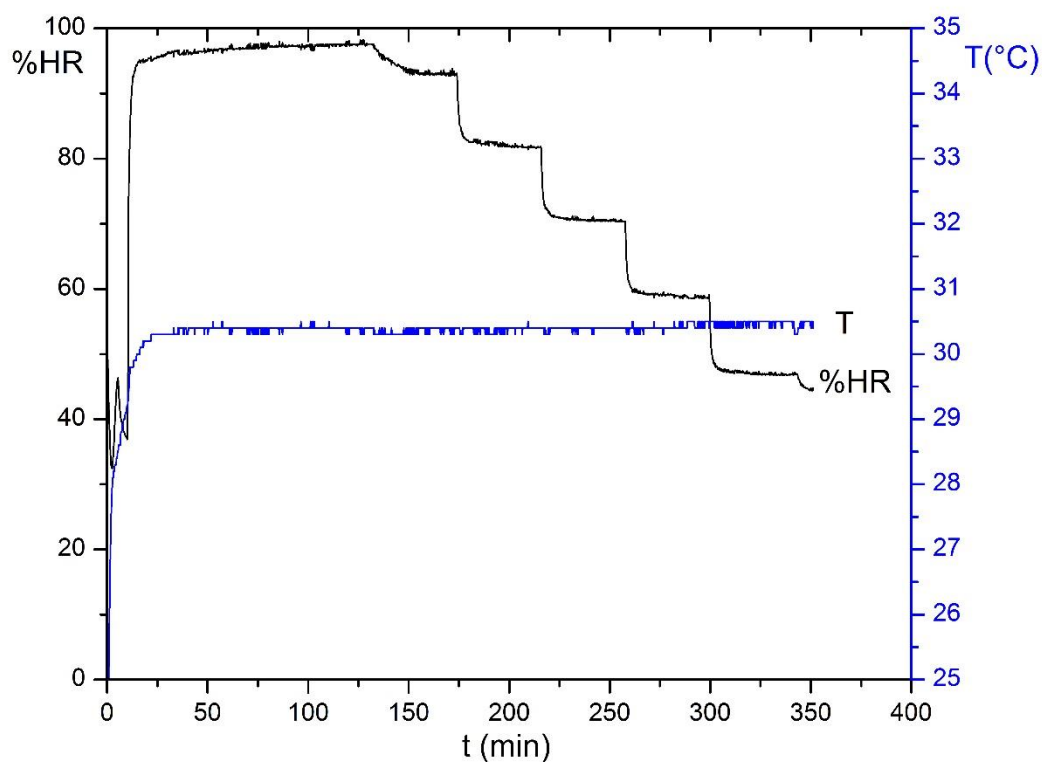


Figura VII-9. Programa de temperatura y humedad relativa utilizado para la medición de conductividad protónica a 30 °C y 80 °C

Dentro del equipo 740-MTS las membranas se sometieron a un pre-tratamiento de purga de 20 min bajo atmósfera de N_2 y de 120 min a una humedad relativa de 95%, posteriormente se modificó la humedad relativa del sistema de 95-50% en cinco pasos (90, 80, 70, 60 y 50% de HR) de 30 min cada uno (Figura VII-9).

Para el cálculo de la conductividad de la membrana se utilizó la Ecuación VII-4, donde σ es la conductividad de la membrana [S/cm], L es el espesor de la membrana [cm], A es el área de la membrana en contacto con los electrodos [cm²] y R_m es la resistencia de la membrana [Ω].

$$\sigma = \frac{L}{AR_m} \quad \text{Ecuación VII - 4}$$

7.3.6 Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM).

Se utilizó microscopía de barrido electroquímico para estudiar el transporte de protones a través de las membranas híbridas. El experimento se realizó colocando la membrana en una celda de teflón con dos compartimientos, en el inferior se colocó una disolución de KCl 0.1 F y en el superior una disolución de HCl 5 mM con la membrana separando las dos disoluciones. Como electrodo de trabajo en contacto con la disolución de HCl se utilizó un microelectrodo de Pt (disco, 12.5 μm de diámetro, CHInstruments), como electrodo de referencia y contraelectrodo se utilizó un electrodo de Ag/AgCl. El microscopio utilizado fue un SECM 920C (CHInstruments) utilizado para mapear regiones de 200x200 μm a 5 μm de la superficie de la membrana utilizando una curva de aproximación. Se fijó un potencial a -0.6 V alcanzando una corriente limitada por el transporte de masa ($i_{t,\text{max}}$) para la reducción del protón (el transporte de materia se convierte en el paso limitante de la reacción). Se aplicó un pulso de +1.2 V por 0.5 s para limpiar el electrodo antes de cada medición de corriente por cada pixel de la imagen. Los escaneos se realizaron en dos diferentes secciones de la membrana.

7.3.7 Análisis Térmico.

Los análisis térmicos se obtuvieron utilizando un analizador térmico Mettler-Toledo TGA/sDTA 851e con el programa STARe TGA. Se tomaron muestras de alrededor de 10 mg para los análisis de TGA y DSC.

7.3.7.1 Estabilidad Térmica.

La estabilidad térmica de las membranas se midió por termogravimetría calentando la muestra de 25-500 °C bajo atmósfera de N₂ a una velocidad de 5 °C/min.

7.3.7.2 Agua congelable y no congelable.

Para el análisis de agua congelable y no congelable la muestra se enfrió a -50 °C por tres minutos y después bajo atmósfera de N₂ se calentó hasta 150 °C a 10 °C/min.

Para el cálculo del agua congelable (%WF) en las muestras se utilizó la Ecuación VII-6, como se ha reportado en la literatura [59-60], donde ΔH_m es el calor absorbido por la muestra en el proceso de fusión de este tipo de agua. Para obtener el valor de ΔH_m se integra el área del pico endotérmico que aparece en el termograma antes de los 0°. El valor obtenido se divide entre el valor de la entalpía de fusión del agua pura (334 J/g) y entre la masa de la membrana utilizada en el análisis.

$$\%WF = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{agua pura}}} \times \frac{1}{m_m} \times 100 \quad \text{Ecuación VII - 6}$$

El agua no congelable o agua enlazada (%WnF, enlazada) se calcula por la diferencia entre el porcentaje de agua total (%WU) y el porcentaje de agua congelable (%WF) como se muestra en la Ecuación VII-7.

$$\% WnF = \%WU - \%WF \quad \text{Ecuación VII - 7}$$

Utilizando la Ecuación VII-8 se calculó el número de moléculas de agua por unidad de grupo sulfónico [48], donde W_h es la masa de la membrana hidratada al equilibrio, W_s la masa de la membrana seca, CIP la capacidad de intercambio protónico en mol/g y $M(H_2O)$ la masa molecular del agua en g/mol.

$$\lambda \left(\frac{H_2O}{SO_3H} \right) = \left(\frac{W_h - W_s}{W_s} \right) \times \frac{1}{(CIP)(M_{H_2O})} \quad \text{Ecuación VII - 8}$$

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización del poliestireno sulfonado.

8.1.1 Análisis elemental y capacidad de intercambio protónico

De acuerdo con el método descrito en la sección (VII-2.1) la sulfonación del poliestireno se controló por concentración del agente sulfonante, variando la concentración de H₂SO₄ agregado para la formación de sulfato de acetilo, manteniendo constante la temperatura y el tiempo de reacción.

Por este método se lograron obtener cinco polímeros con distinto grado de sulfonación. En la Tabla VIII-1 se muestra el grado de sulfonación de estos polímeros, así como su capacidad de intercambio protónico.

Tabla VIII-1. Grado de sulfonación (GS) y capacidad de intercambio protónico (CIP) de los polímeros sulfonados obtenidos.

| Clave | GS (% mol) | CIP(meq/g) |
|-------|------------|------------|
| SPS1 | 11.3±0.4 | 0.77±0.01 |
| SPS2 | 13.2±0.1 | 1.06±0.01 |
| SPS3 | 25.3±0.3 | 1.86±0.02 |
| SPS4 | 28.9±1.4 | 1.93±0.06 |
| SPS5 | 30.0±0.2 | ND* |

*ND=no determinada

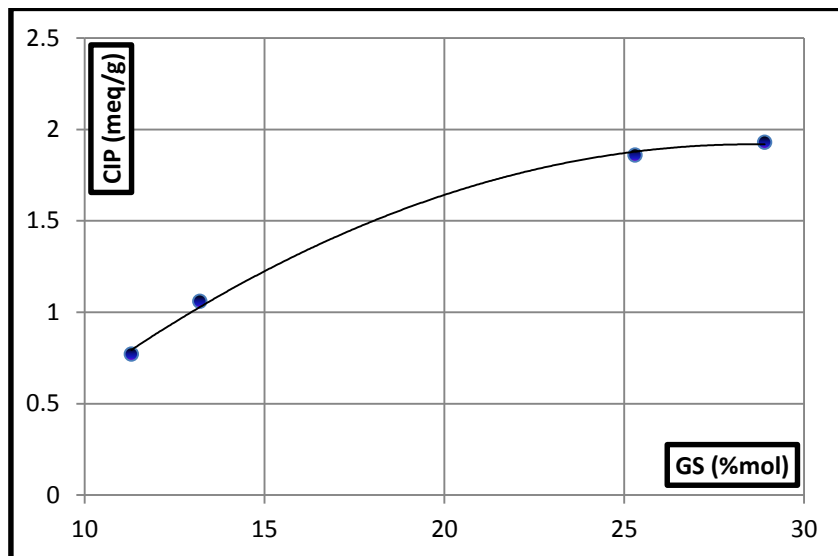


Figura VIII-2. Aumento de la CIP en relación con el grado de sulfonación del polímero.

Al aumentar el GS(% mol) hay mayor cantidad de grupos ácidos sulfónicos por unidad de estireno, es decir, hay más grupos ácido sulfónico que pueden intercambiar su protón, lo que se puede observar en la **Figura VIII-2**. Este efecto se ha reportado también para otros polímeros aromáticos sulfonados como la poliéter éter cetona sulfonada [60]. Una de las propiedades clave para el buen funcionamiento de una PEM en una celda de combustible es poseer alta conductividad protónica; una alta CIP permite que un polímero presente, por lo general, una mayor conductividad [61].

8.1.2 FTIR-ATR.

El poliestireno sulfonado se caracterizó por FTIR-ATR para observar el cambio de las señales debidas a la adición del grupo ácido sulfónico al poliestireno.

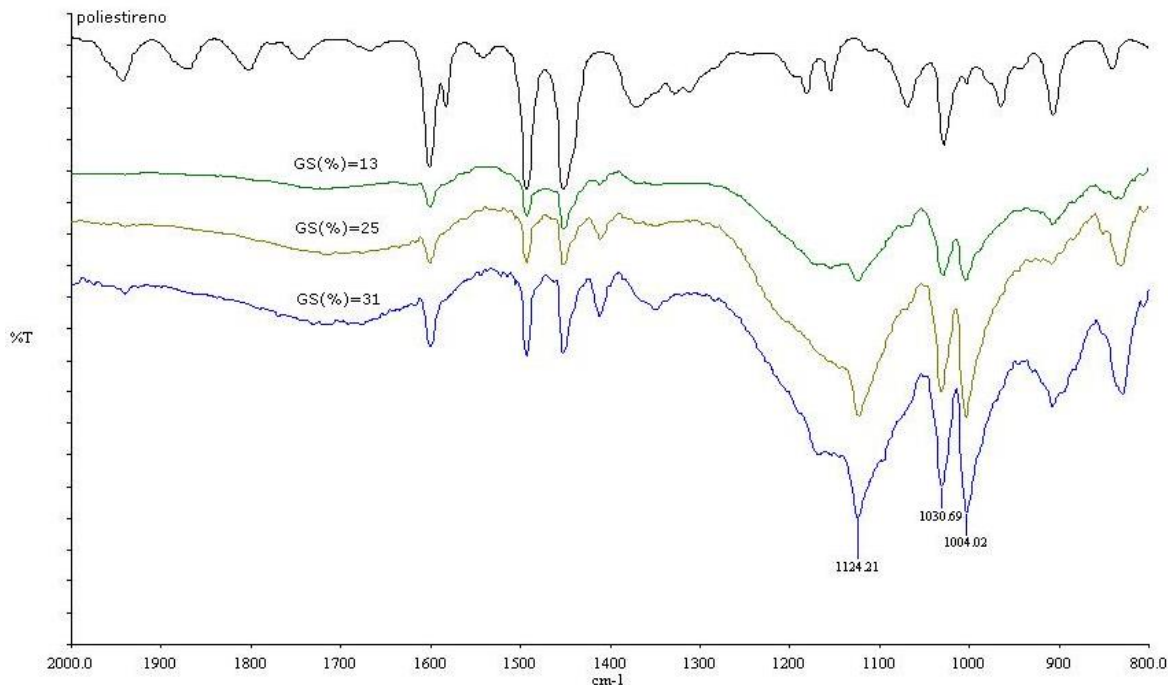


Figura VIII-3 Espectro de FTIR-ATR para poliestireno y SPS en diversos grados de sulfonación.

En el espectro de FTIR-ATR (Figura VIII-3) es posible observar que desaparecen los sobretornos aromáticos debidos a la monosustitución del anillo de poliestireno de 1700-2000 cm^{-1} . Las bandas del grupo sulfónico unido al anillo aromático se identifican en 1004 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , atribuidas a un estiramiento simétrico del grupo- SO_3H sobre el plano y la banda en 1124 cm^{-1} asociada al grupo SO_3H [62]. Asimismo se observa un ligero incremento en la intensidad de las señales atribuidas al grupo sulfónico al incrementar el %GS del polímero.

8.2 Caracterización de la fase de silanos.

8.2.1 FTIR-ATR.

En la Figura VIII-4 se pueden observar los espectros de IR para las distintas fases de silanos entrecruzadas utilizadas con PTMS 1:5 y 1:20, así como con TEOS 1:5 y 1:20. En 1258 cm^{-1} se presenta una banda debida a la deformación simétrica para el metilo del PDMS (Si-CH_3) y en 792 cm^{-1} la banda correspondiente a una vibración de estiramiento del enlace Si-C también correspondiente al PDMS. En la región de 1000-1100 cm^{-1} se observan las bandas de las vibraciones de los enlaces Si-O-Si (1019 cm^{-1}) y Si-O-C (1070 cm^{-1}) [63].

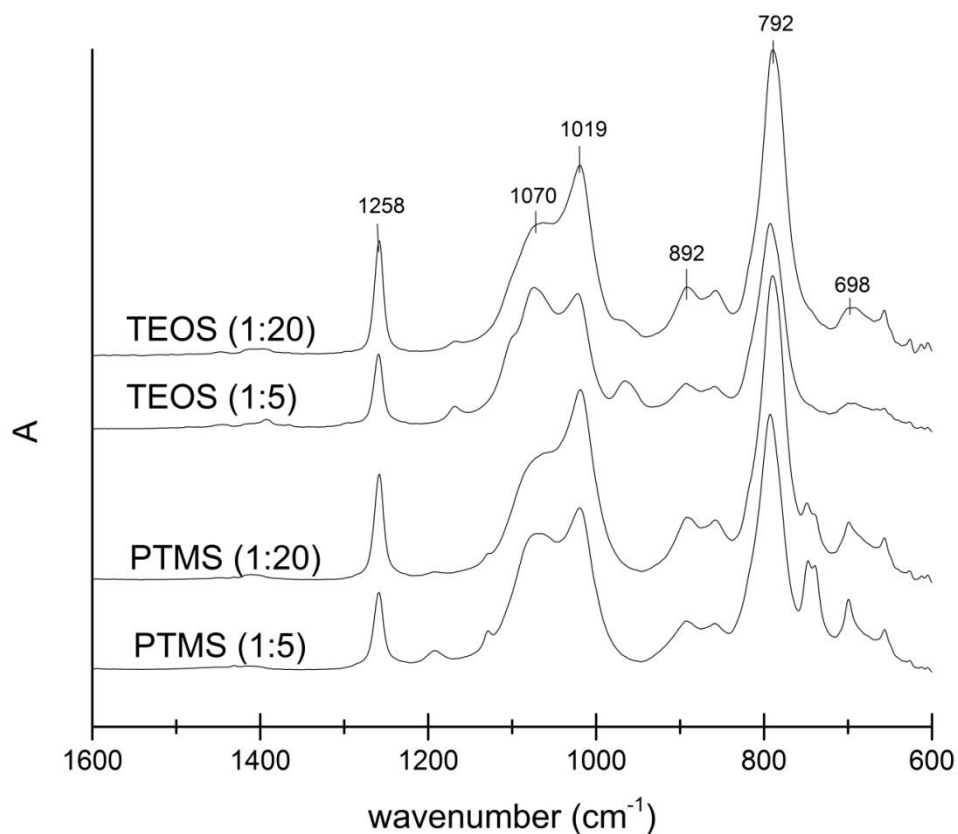


Figura VIII-4. Espectros de FTIR de las distintas fases de silanos preparadas a temperatura ambiente y 20 minutos de reacción.

8.3 Caracterización de las membranas.

Para los siguientes experimentos se decidió utilizar dos grados de sulfonación para el poliestireno (SPS3, $\text{GS}=25.3\% \pm 0.3\%$ y SPS5, $\text{GS}=30.0\% \pm 0.2\%$) para su comparación. En total se prepararon 2 membranas de Nafion® (117 y 212) como referencia, 2 membranas poliméricas de poliestireno sulfonado y 11 membranas híbridas con poliestireno sulfonado (Tabla VIII-2).

Tabla VIII-2. Características de membranas híbridas (con fase de silanos) preparadas y de membranas comerciales (Nafion®) usadas como referencia.

| Membrana | GS (%mol) | Entrecruzante de FS | Relación Entrecruzante:PDMS | Carga de FS (%peso) | Espesor (µm) |
|-------------|-----------|---------------------|-----------------------------|---------------------|--------------|
| Nafion® 117 | - | - | - | - | 68 |
| Nafion® 212 | - | - | - | - | 60 |
| H-SPS3-Ø1 | 25 | - | - | 10 | 104 |
| H-SPS3-Ø2 | 25 | - | - | 20 | 187 |
| H-SPS3-Ø3 | 25 | - | - | 30 | 113 |
| H-SPS3-P1 | 25 | PTMS | 1:5 | 20 | 155 |
| H-SPS3-P2 | 25 | PTMS | 1:20 | 20 | 145 |
| H-SPS3-T1 | 25 | TEOS | 1:5 | 20 | 151 |
| H-SPS3-T2 | 25 | TEOS | 1:10 | 20 | 124 |
| H-SPS3-T3 | 25 | TEOS | 1:20 | 20 | 116 |
| H-SPS5-P1 | 30 | PTMS | 1:5 | 5 | 84 |

8.3.1 Conductividad protónica.

En el primer bloque de la tabla VIII-2 se tienen a las membranas de Nafion® utilizadas como referencia, en el segundo bloque las membranas de poliestireno sulfonado con distinto grado de sulfonación (25-30%), en el tercer bloque las membranas híbridas de poliestireno sulfonado (GS=25%) con PDMS al 10, 20 y 30% en peso, en el cuarto bloque las membranas híbridas de SPS (GS=25%) con un 20% en peso del entrecruzante PTMS y variando la relación molar entrecruzante:PDMS (1:5 y 1:20), en el quinto bloque las membranas híbridas de

SPS (GS=25%) con un 20% en peso del entrecruzante TEOS y variando la relación molar entrecruzante:PDMS (1:5, 1:10, 1:20), finalmente en el sexto bloque se tiene una membrana híbrida de SPS (GS=30%).

Con la finalidad de establecer el tiempo necesario para que una membrana híbrida (H-SPS3-Ø2) alcanzara el equilibrio en conductividad en función de su hidratación se realizó un experimento en el cual se monitoreó la conductividad en función del tiempo [$\sigma = f(t)$] (Figura VIII-5), manteniendo constantes la temperatura (30 °C) y el %HR (95%). El experimento se llevó a cabo de 0 a 270 min. Se observó que la conductividad aumentaba a medida que la membrana se acercaba a su condición de equilibrio, pero que no se estabilizaba en este intervalo de tiempo. Por consiguiente, se fijó un tiempo arbitrario de pre-tratamiento en 120 minutos a 95% de HR para todas las determinaciones.

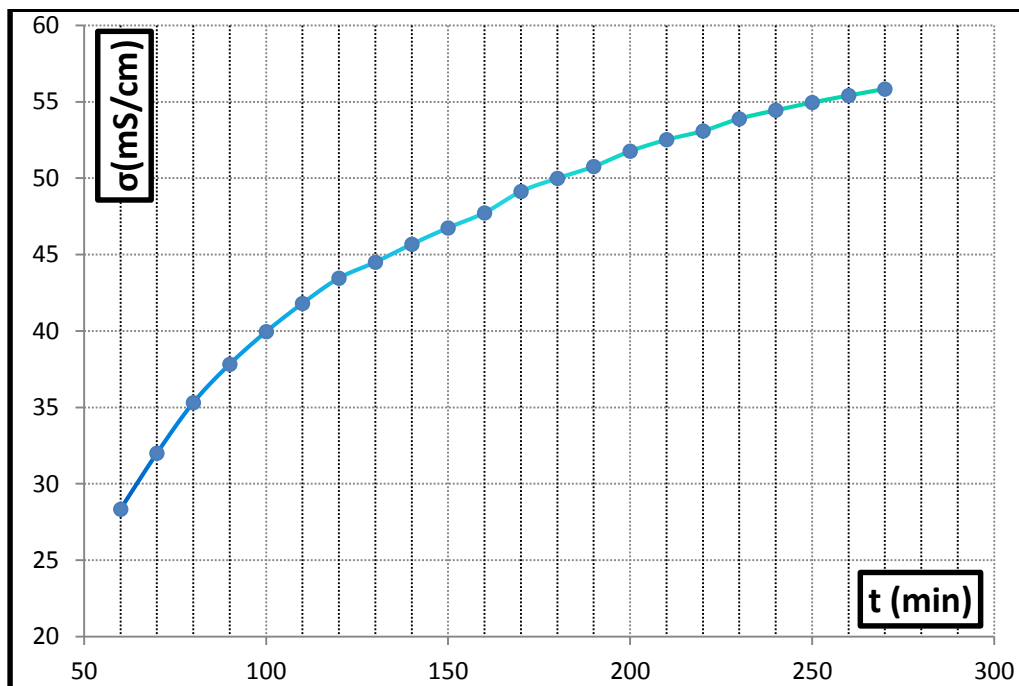


Figura VIII-5. Conductividad como función del tiempo de hidratación $\sigma = f(t)$ para la membrana H-SPS3-Ø2 (20% de PDMS) a 30 °C y 95% de HR.

8.3.1.1 Membranas de referencia Nafion® 117 y 212.

Como referencia se midieron las conductividades protónicas a 30 y 80 °C de una membrana comercial de Nafion® 212 y de una membrana preparada a partir de una disolución de Nafion® 117. Los perfiles de conductividad en función de la

temperatura se compararon para estas membranas utilizando el mismo equipo y método reportados en la literatura [64], obteniéndose resultados equivalentes (Figura VIII-6). Los resultados muestran que a medida que aumenta la humedad relativa del sistema, la conductividad se incrementa debido simplemente a que la membrana puede absorber una mayor cantidad de agua de éste. De igual forma, al aumentar la temperatura de 30 a 80 °C al mismo valor de humedad relativa, se observa un incremento de la conductividad de alrededor de un factor de 2. Esto se puede explicar debido a que un incremento de temperatura produce un aumento en la energía del sistema, ocasionando que un mayor número de iones sean transportados a través de la membrana. Sin embargo, las membranas tienen un comportamiento similar tanto a 30 °C como a 80 °C como se observa en la forma de los gráficos, lo que puede indicar que el mecanismo de transporte protónico es similar en ambas condiciones.

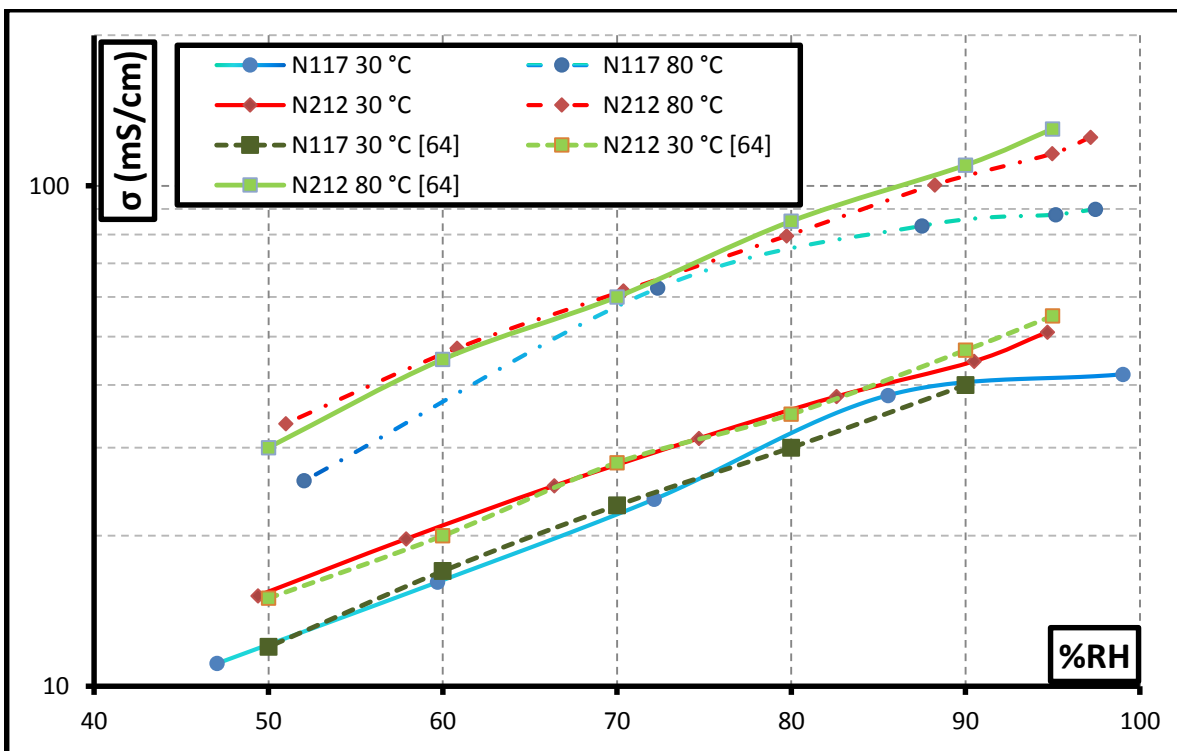


Figura VIII-6. Conductividad de las membranas de referencia Nafion® 117 y Nafion® 212 a 30 y 80 °C, comparadas con datos tomados de [64].

8.3.1.2 Efecto de la fase de silanos

En el siguiente bloque de membranas se estudió el efecto del incremento de la fase de silanos (PDMS) en porcentaje en peso respecto al poliestireno sulfonado, para lo cual se prepararon membranas al 10, 20 y 30%. En la Figura VIII-7 se presentan las conductividades de estas membranas a 30 y 80 °C. A 30 °C, con alta humedad relativa (>80%) la conductividad de las membranas híbridas es muy similar y debido a que solo se realizó una medición, no es posible decir que existe una diferencia significativa en la conductividad, se debe repetir el experimento para evaluar la incertidumbre de las mediciones. A 80 °C con humedades relativas mayores al 90%, se observa una disminución en la conductividad de la membrana con 30% de FS respecto a las membranas con 10 y 20% de FS que presentan una conductividad equivalente

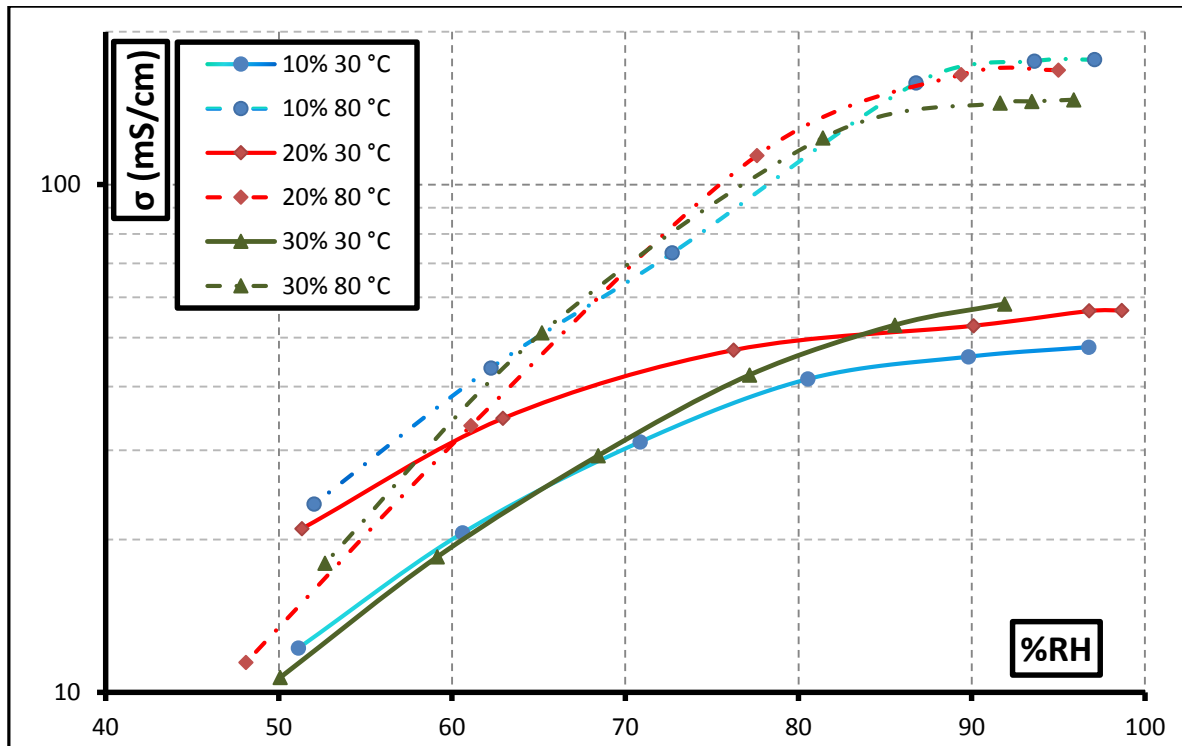


Figura VIII-7. Efecto de la adición de 10, 20 y 30 % de la fase de silanos (conteniendo únicamente PDMS) en la conductividad de membranas híbridas de poliestireno sulfonado (H-SPS3-Ø1, H-SPS3-Ø2, H-SPS3-Ø3) a 30 y 80°C.

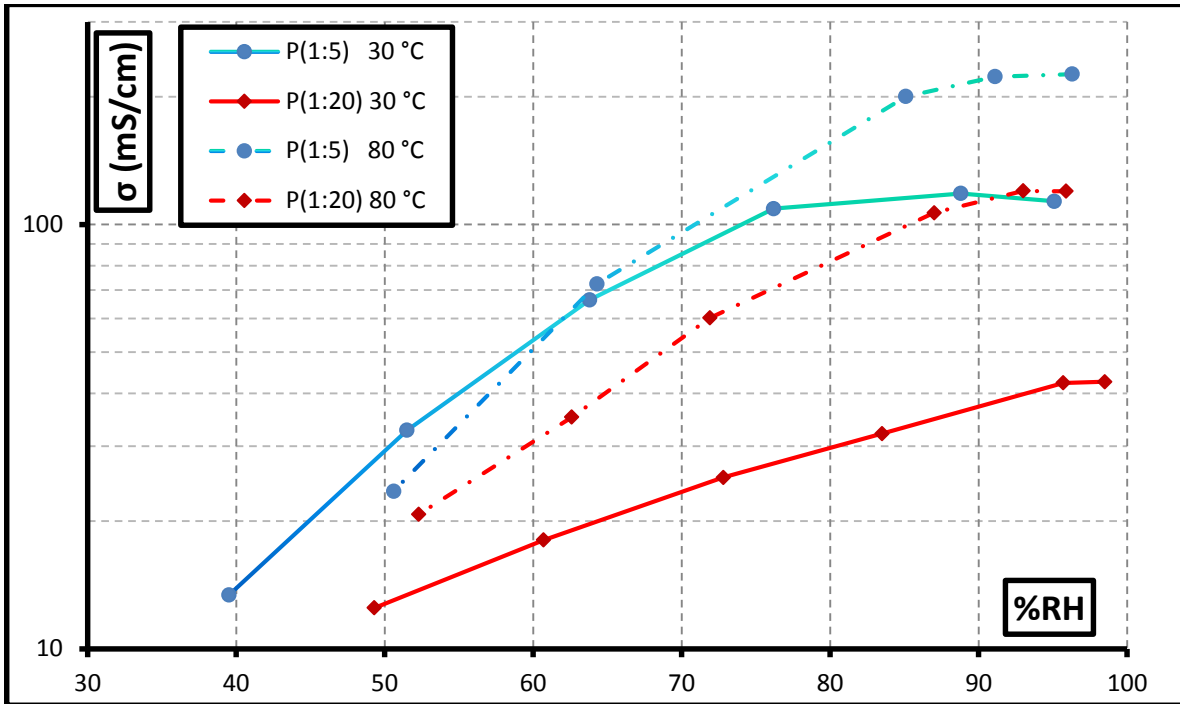


Figura VIII-8. Efecto de la relación molar PTMS:PDMS (1:5 y 1:20) en la conductividad de membranas híbridas (H-SPS3-P1 y H-SPS3-P2) a 30 y 80 °C.

8.3.1.3 Efecto del entrecruzante, cantidad y tipo de entrecruzante, PTMS o TEOS.

Se estudió también el efecto de la naturaleza del entrecruzante y la relación molar entrecruzante:PDMS para PTMS y TEOS. Para PTMS se compararon membranas con relaciones 1:5 y 1:20 (Figura VIII-8), y para TEOS membranas con relaciones 1:10 y 1:20 (Figura VIII-9), la membrana con TEOS 1:5 no se incluye debido a que no se pudo determinar su conductividad. En ambos casos se mantuvo constante el grado de sulfonación del poliestireno y el porcentaje en peso de la fase de silanos.

De la Figura VIII-8 se observa que las membranas con un mayor contenido de PTMS presentan una mayor conductividad tanto a 30 como a 80 °C, pero el factor de incremento de la conductividad cambia. Para 95% de HR y 30 °C la membrana con relación 1:20 tiene una conductividad de 42 mS/cm y a 80 °C de 120 mS/cm, es decir aumenta en un factor de aproximadamente 3; para la membrana de relación 1:5 a 30 °C tenemos 118 mS/cm y a 80 °C 226mS/cm, con un factor de aproximadamente 2. Se propone que al aumentar el número de moléculas de PTMS, a pesar de que se entrecruza más el polímero orgánico-inorgánico, la

estructura de la red semi-interpenetrante puede generar canales conductores de agua más anchos debido a la presencia del grupo fenilo, que al ser plano y voluminoso puede abrir la red polimérica.

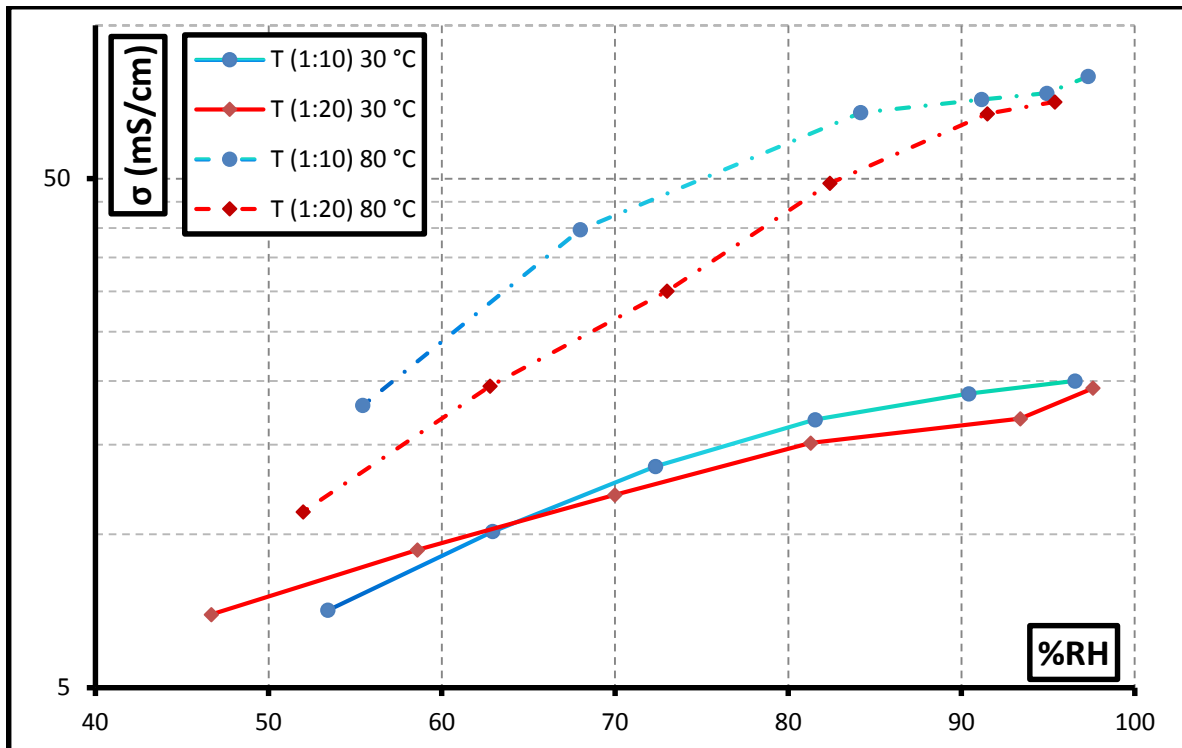


Figura VIII-9. Efecto de la relación molar TEOS:PDMS (1:10 y 1:20) en la conductividad de membranas híbridas H-SPS3-T2 y H-SPS3-T3 a 30 y 80 °C.

Utilizando TEOS como entrecruzante (Figura VII-9), el efecto del aumento de conductividad con la cantidad de entrecruzante utilizado no se observa a 30 °C. Sin embargo, a 80 °C y humedades relativas menores 90% se observa un ligero incremento en la conductividad de las membranas (aproximadamente 20 mS/cm) al aumentar la cantidad de TEOS, pero en magnitud menor comparada con PTMS. Comparando estos dos entrecruzantes, se puede decir que al aumentar la concentración de entrecruzante en la membrana la conductividad también aumenta, en el intervalo de relaciones molares 1:20 a 1:5 para PTMS y de 1:10 a 1:20 para TEOS.

En la Figura VIII-10 se compara la conductividad de membranas con TEOS y PTMS con la misma relación molar de PDMS:entrecruzante. Se observa claramente que la membrana con PTMS tiene una mayor conductividad que la membrana con TEOS tanto a 30 como a 80 °C. Una posible explicación para este fenómeno es que al

utilizar PTMS como entrecruzante, los grupos fenilo que tiene en su estructura al ser planos y voluminosos forman una red inorgánica menos estrecha y la membrana semi-interpenetrante formará canales de conducción protónica más anchos, por lo que tienen una conductividad mayor.

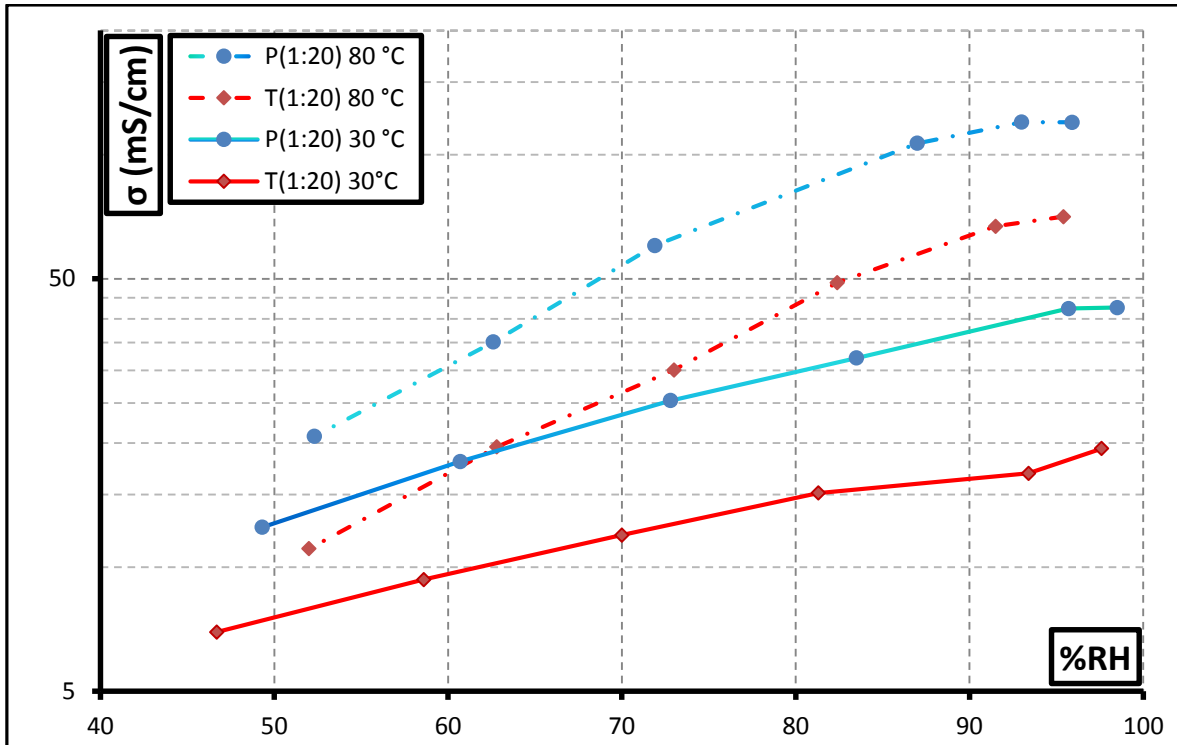


Figura VIII-10. Efecto de la naturaleza del entrecruzante en la conductividad de membranas híbridas H-SPS3-P2 y H-SPS3-T3 a 30 y 80°C.

8.3.1.4 Efecto de la adición de un plastificante (NPOE).

Se añadió un plastificante a la membrana con el objetivo de aumentar su resistencia mecánica. El plastificante utilizado fue el NPOE (2-nitrofeniloctiléter), el cual se añadió al 20% respecto al poliestireno sulfonado, además de la fase de silanos con PTMS (1:5) al 20%. La conductividad de la membrana con plastificante disminuye mucho respecto a la membrana sin plastificante (Figura VIII-11), tanto a 30 como a 80 °C. La disminución de la conductividad se debe en mayor medida a que al adicionar otro componente, los grupos sulfónicos del SPS se encuentran menos disponibles para llevar a cabo la conducción protónica. En este caso, se debe hacer un balance entre aumentar la resistencia mecánica o disminuir la conductividad de la membrana.

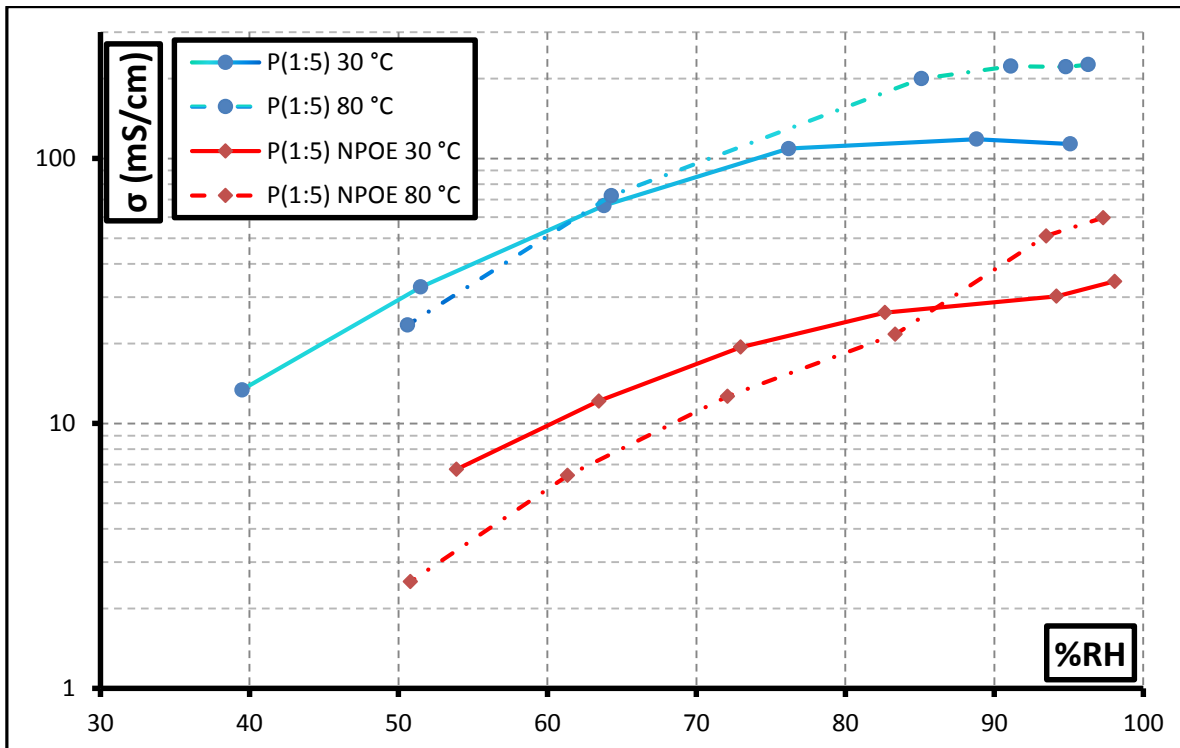


Figura VIII-11. Efecto de la adición del plastificante NPOE en la conductividad de membranas híbridas (H-SPS3-P1) a 30 y 80 °C.

8.3.1.5 Efecto del grado de sulfonación del poliestireno.

Se tiene como hipótesis que al aumentar el grado de sulfonación de un polímero su conductividad aumentará, por lo tanto se compararon membranas con SPS con 2 grados de sulfonación distintos (25 y 30%). Para la membrana con GS=25% se añadió fase de silanos al 20% (P 1:5) y para la membrana con GS=30% se añadió un 5% de la misma fase de silanos, menor al 20% de FS utilizada en las otras membranas, ya que al estar muy sulfonado el polímero, la separación de fases impidió la formación de la membrana.

En la Figura VIII-12 se pueden observar los resultados del experimento. A pesar de que la membrana con 20% de FS está formada por un SPS con menor grado de sulfonación, a 30 °C presenta una conductividad similar a la membrana formada con un SPS de mayor grado de sulfonación y un 5% de FS, por lo que se ejemplifica el aumento en la conductividad utilizando FS en la composición de la membrana, debido al cambio de estructura que presentan las membranas semi-interpenetrantes que afecta directamente sus propiedades macroscópicas.

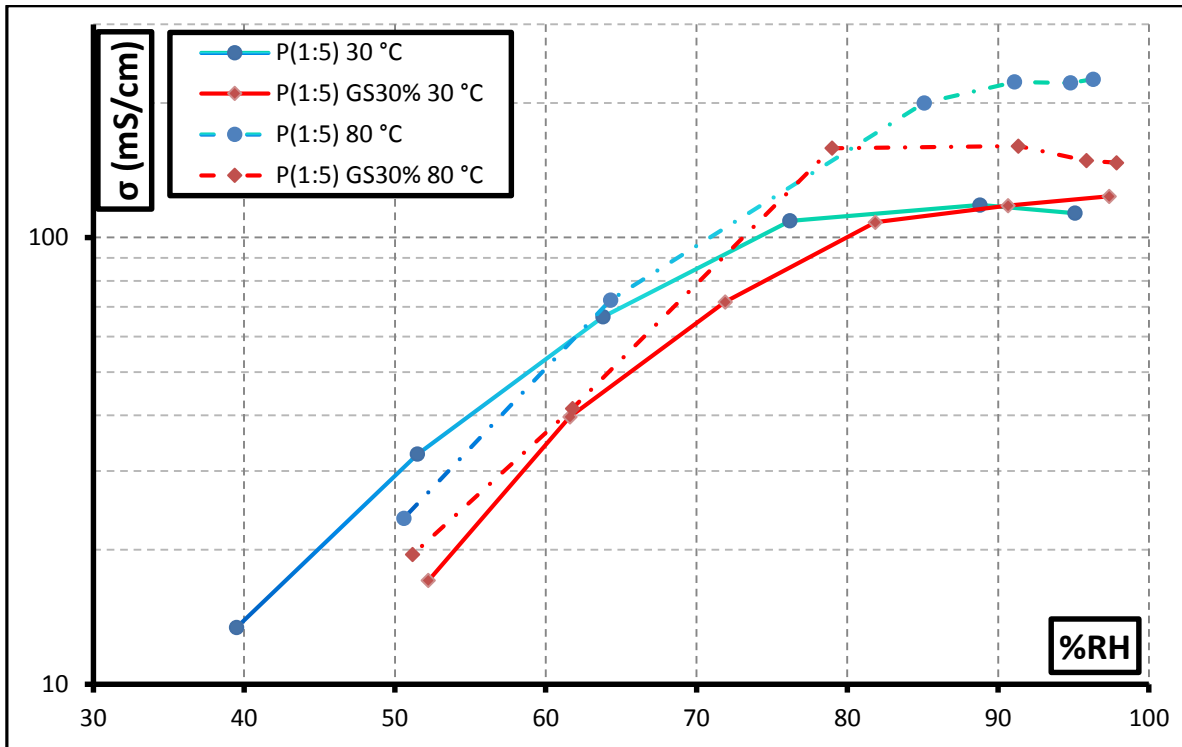


Figura VIII-12. Efecto del grado de sulfonación en la conductividad de membranas híbridas (H-SPS3-P1 y H-SPS5-P1) a 30 y 80 °C.

En la Tabla VIII-3 se muestran las conductividades de todas las membranas medidas con las siguientes condiciones experimentales: 95% de humedad relativa y temperatura de 30 y 80 °C. A 30 °C la membrana más conductora es H-SPS5-P1, pero a 80°C (temperatura cercana a la real en una celda de combustible tipo PEM) es H-SPS3-P1, por lo que las membranas con PTMS en relación molar 1:5 destacan de entre las demás por presentar alta conductividad

En la Figura VIII-13 se compara la conductividad de la membrana que mostró el mejor desempeño a 80 °C, H-SPS-P1 comparada con las membranas de referencia Nafion® 117 y Nafion® 212 a 95% de HR. Se logró preparar una membrana dos veces más conductora que el Nafion® 212 y tres veces más conductora que el Nafion® 117 (a 95% de HR) utilizado comúnmente como referencia en membranas para celdas de combustible.

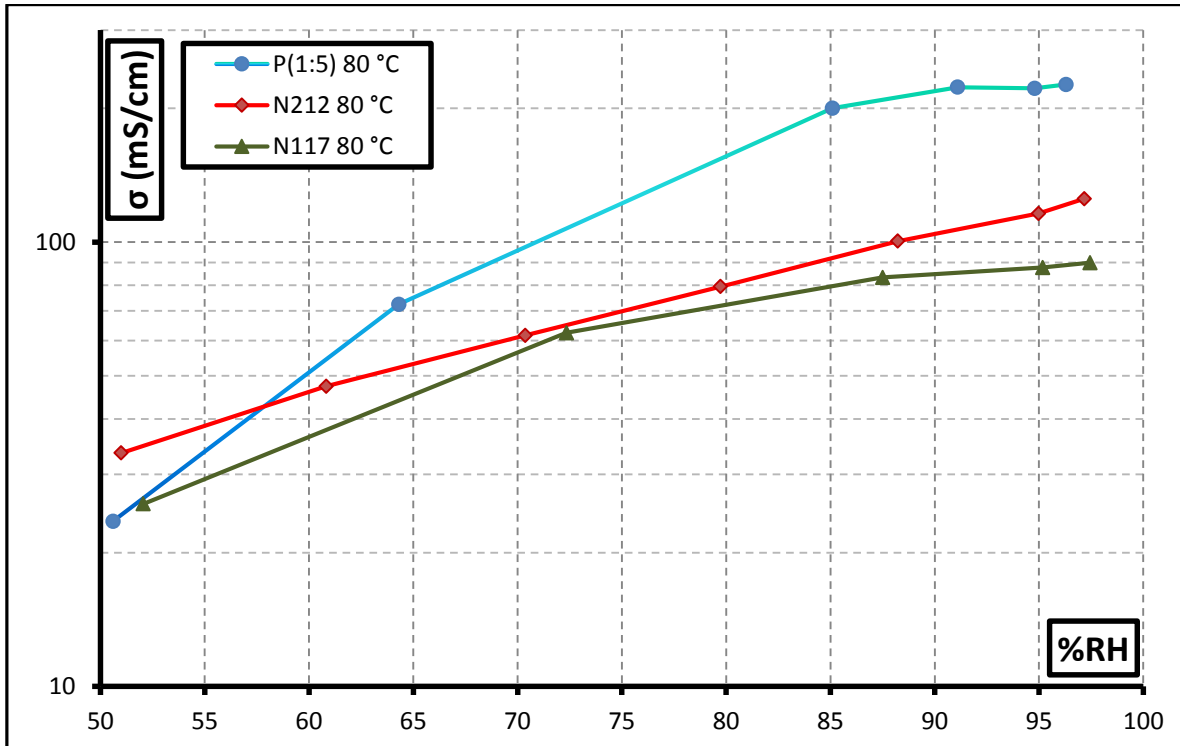


Figura VIII-13. Comparación de conductividad entre las membranas comerciales de Nafion® 117 y Nafion® 212 con la membrana híbrida H-SPS3.

Tabla VIII-3. Conductividades a 30 y 80 °C y a una humedad relativa cercana a 95% de las membranas de referencia e híbridas sintetizadas.

| Membrana | σ (mS/cm) | |
|-----------|------------------|-----------|
| | t (30 °C) | t (80 °C) |
| N 117 | 42.0 | 87.6 |
| N 212 | 51.0 | 115.9 |
| H-SPS3-Ø1 | 47.9 | 176.3 |
| H-SPS3-Ø2 | 56.4 | 168.2 |
| H-SPS3-Ø3 | 58.2 | 146.8 |
| H-SPS3-P1 | 113.4 | 221.9 |
| H-SPS3-P2 | 42.3 | 119.8 |
| H-SPS3-T2 | 20.0 | 73.6 |
| H-SPS3-T3 | 19.4 | 70.7 |
| H-SPS5-P1 | 123.6 | 148.6 |

8.3.2 Capacidad de intercambio protónico y absorción de agua.

Se determinó la capacidad de las membranas híbridas preparadas con el polímero SPS3 (GS=25.3%, CIP=1.86 meq/g) y diferentes proporciones de entrecruzante. Se observa que no existe una diferencia significativa entre la CIP de estas membranas, excepto en la membrana con TEOS (1:5) donde sí se observa una disminución en la CIP respecto a las demás, (Tabla VIII-3 y Figura VIII-14). En general no se observa una disminución drástica en la CIP de las membranas híbridas y la del poliestireno sulfonado sólo.

Tabla VIII-3 Capacidad de intercambio protónico y absorción de agua de membranas híbridas con diferentes grados de entrecruzamiento

| Membrana | H-SPS3-T1 | H-SPS3-T3 | H-SPS3-P1 | H-SPS3-P2 |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CIP (meq/g) | 1.77±0.03 | 1.84±0.06 | 1.85±0.04 | 1.83±0.03 |
| % Agua total(WU) | 66.9±0.2 | 71.1±0.1 | 71.0±0.2 | 70.2±0.2 |
| % Agua libre(WF) | 14.6±0.4 | 10.2±1.8 | 15.1±0.4 | 16.1 |
| % Agua enlazada (WnF) | 52.2±0.6 | 61.0±1.9 | 55.9±0.6 | 54.1 |
| $\lambda(nH_2O/nSO_3H)$ | 21.0 | 21.5 | 21.3 | 21.3 |
| $\sigma(mS/cm)$ a 95% de HR y 30°C. | ND* | 19 | 113 | 42 |

*ND=no determinada

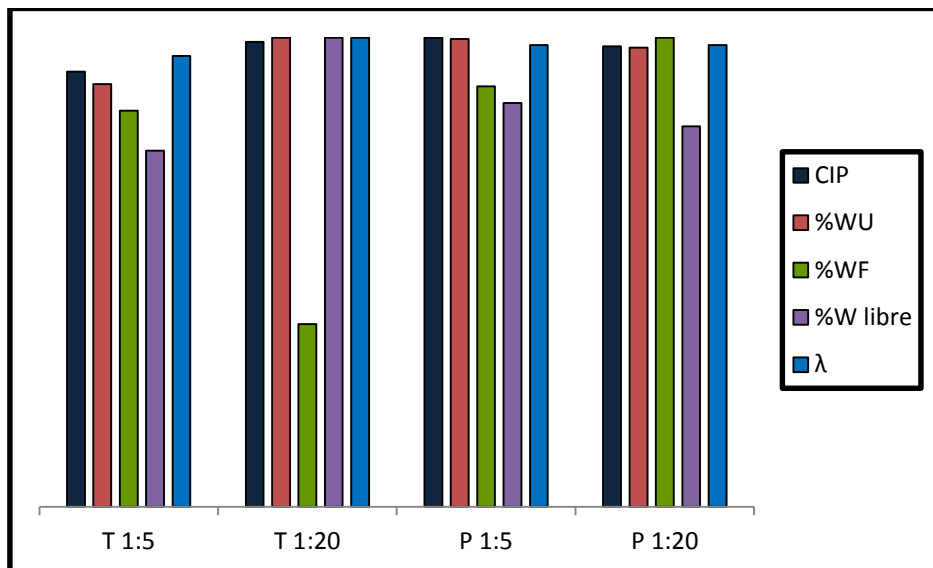


Figura VIII-14. Comparación entre la hidratación y tipos de agua en membranas híbridas (valores normalizados) con 20% de fase de silanos, con TEOS y PTMS como entrecruzantes en relaciones molares 1:5 y 1:20.

La capacidad de absorción de agua (water uptake, WU por sus siglas en inglés) de las membranas híbridas se determinó por gravimetría. No se observa un cambio significativo entre la absorción de agua de las membranas excepto con H-SPS3-T1 [TEOS (1:5)], donde sí se observa una menor absorción de agua respecto a las otras membranas.

Las membranas H-SPS3-T1 tienen una menor CIP (1.77 meq/g) y una menor absorción de agua (66.9%), respecto a las de H-SPS3-P1 [PTMS (1:5)] con 1.85 meq/g y 71.0 %. La estructura molecular del TEOS (Figura VII-4) tiene cuatro grupos etoxilo que pueden condensarse con el poli(dimetilsiloxano), en comparación con el PTMS que sólo tiene tres grupos metoxilo, por lo que al aumentar la concentración de TEOS en la reacción de condensación bajo las mismas condiciones de reacción, el entrecruzamiento será mayor y la red polimérica tenderá a formar una estructura más cerrada, lo que podría explicar una menor CIP debido a que grupos ácido sulfónico queden impedidos para intercambiar su protón. Asimismo, la toma de agua se debe en mayor medida a la interacción de ésta con los grupos ácido sulfónico, por lo que si no se tiene un fácil acceso a estos grupos la membrana absorberá menos agua.

Si se comparan las membranas H-SPS3-T3 [TEOS (1:20)] con CIP de 1.84 meq/g y un WU de 71.1% con las membranas H-SPS3-P2 [PTMS (1:20)] con CIP de 1.83 meq/g y un WU de 70.2 %, la CIP y el %WU son muy similares, por lo que el efecto de la absorción total de agua y la CIP tiene relación con la cantidad de entrecruzante que se adicione al momento de la síntesis de este tipo de membranas. También es posible constatar que la diferencia de absorción de agua observada (%WU) y CIP entre las membranas con TEOS y PTMS con una mayor cantidad de entrecruzante (1:5) es más notoria que cuando la concentración de entrecruzante añadido disminuye (1:20).

Se ha visto que el agua total contenida en las membranas de intercambio protónico puede tener principalmente dos formas de interacción con los grupos sulfónico, fuertes y débiles. Cuando el agua tiene una interacción fuerte con los grupos sulfónicos, no se congela ni siquiera a temperaturas debajo del punto de fusión del agua pura (0 °C). Este tipo de agua es en gran medida la responsable de la conductividad protónica en las membranas y se denomina agua no congelable o enlazada. El otro tipo de agua, que presenta una interacción débil es el agua libre, que se puede medir por DSC y presenta un pico endotérmico (calor de fusión) entre -10 y -3 °C. Esta agua se pierde con facilidad a temperaturas cercanas a 100°C por lo que contribuye en menor medida a la conductividad protónica en estas condiciones. En la Figura VII-14 se observa una comparación entre cuatro de las membranas estudiadas y sus tipos de agua. No existe una diferencia significativa en los valores de agua enlazada calculados que sea capaz de explicar las diferencias observadas entre estas membranas y su conductividad protónica, debido a estos resultados se piensa que un factor clave para explicar la diferencia de conductividad observada entre estas membranas, en especial la híbrida con PTMS (1:5) tiene que ver con su micro estructura, por lo que se realizó microscopía de electroquímica de barrido de esta membrana para tratar de observar las zonas activas de transporte protónico a nivel de micrómetros.

8.3.3 Microscopía Electroquímica de Barrido (SECM).

En la Figura VIII-15 se puede observar el mapeo de un área de 200x200 µm de la membrana de Nafion® y en la Figura VIII-16 el mapeo de un área de 200x200 µm

de la membrana H-SPS3-P1 (GS=25%, PTMS 1:5, 20%). La distancia de la sonda (electrodo) respecto a la membrana se ajustó manualmente por medio de una curva de aproximación.

En los mapeos se muestra la corriente normalizada $i_t/i_{t,max}$ medida; en las zonas donde esta corriente disminuye, existe una mayor actividad de transporte en la interface disolución-membrana. Se puede observar que la membrana de Nafion® es bastante homogénea en cuanto a su actividad de transporte protónico, lo que se relaciona con la homogeneidad de su estructura a este nivel.

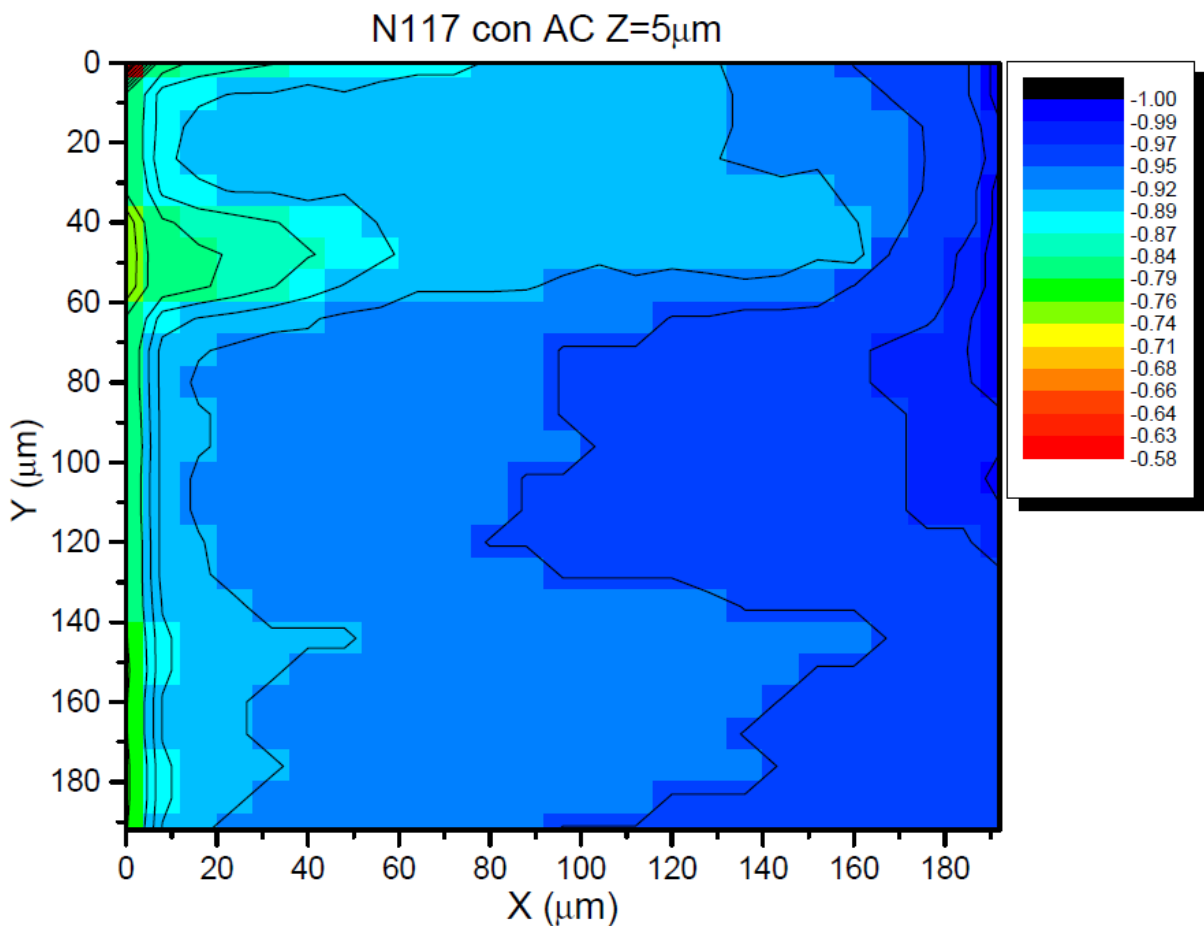


Figura VIII-15. Mapeo por SECM de 200x200 μ m para la membrana de Nafion® 117 a 5 μ m de distancia.

En el mapeo de la membrana híbrida H-SPS3-P1 también se puede observar una alta homogeneidad en su actividad, por lo que se puede decir que no se presenta una separación de fases observable a este nivel de 200 μ m a pesar de tener un

20% en peso de FS y ser la membrana con la mayor concentración de entrecruzante preparada.

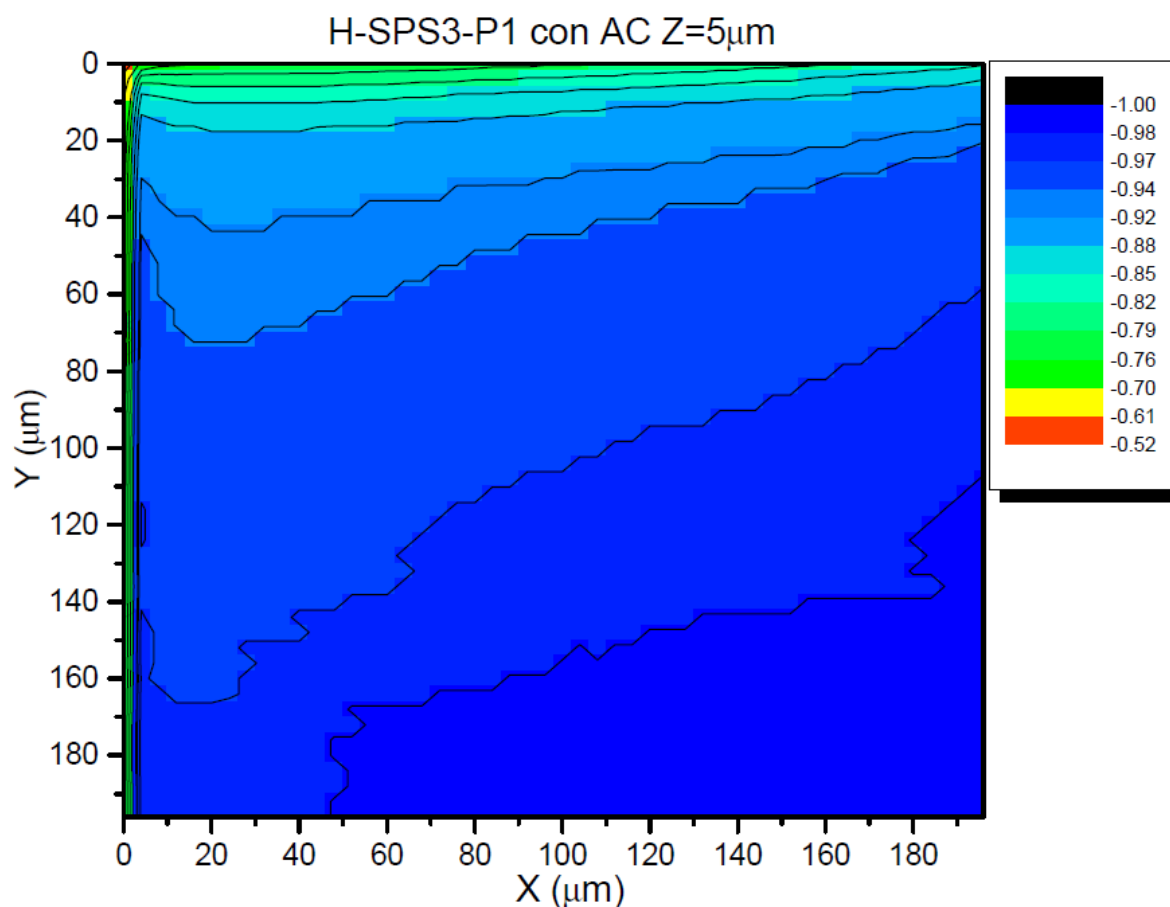


Figura VIII-16. Mapeo por SECM de 200x200 μ m para la membrana H-SPS3-P1 el a 5 μ m de distancia.

Por otra parte, comparando el valor de la corriente (proporcional a la concentración) medida a un determinado tiempo se observó que el fenómeno de transporte de protón ocurre más rápido en la membrana H-SPS3-P1 que en la membrana de Nafion® 117. El tiempo para alcanzar una cierta corriente que necesita el Nafion® 117 es de aproximadamente 60min, mientras que con la membrana híbrida H-SPS3-P1 se alcanza una corriente del mismo orden de magnitud en aproximadamente 5 min. Lo anterior permite concluir que se logró sintetizar una membrana con una mayor rapidez de transporte que la del Nafion® 117.

8.3.4 Estabilidad Térmica.

La estabilidad térmica de las membranas híbridas se midió por termogravimetría. En la Figura VIII-17 se observan los termogramas de membranas híbridas seleccionadas para observar cómo el tipo de entrecruzante y la cantidad de éste en la membrana híbrida afectan la estabilidad térmica de las mismas. Antes de los 100 °C se presenta una pérdida de masa debida a que las membranas iniciaron el experimento hidratadas y pierden una porción del agua total contenida en la membrana, sigue un intervalo de estabilidad entre los 100 y 270 °C, posteriormente se observa una pérdida significativa de masa debida a la pérdida del grupo sulfónico del polímero hasta los 400 °C e inmediatamente se observa el inicio de otra pérdida de masa que termina más allá de los 500 °C que se debe a la descomposición térmica del polímero mismo.

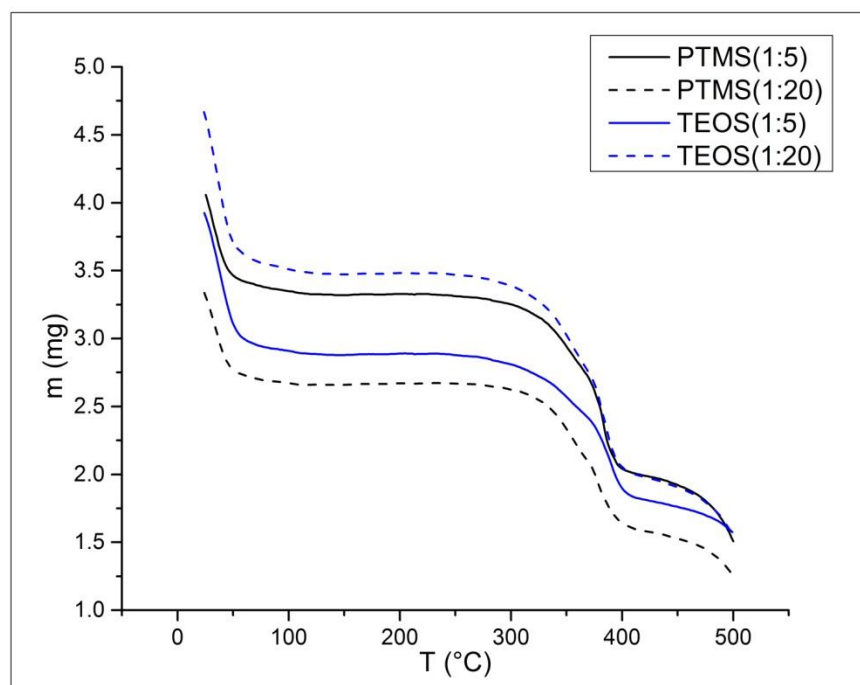


Figura VIII-17. Análisis termogravimétrico de membranas híbridas.

De la Figura VIII-18 a la Figura VIII-21 se presentan los termogramas de las membranas H-SPS3-P1, H-SPS3-T1, H-SPS3-P2 y H-SPS3-T3, con las siguientes relaciones molares: P (1:5), P (1:20), T (1:5) y T (1:20), respectivamente. A partir de la Tabla VII-4 se puede constatar que las membranas con TEOS en su composición son poco más estables térmicamente que las preparadas con PTMS, y que al aumentar la cantidad de entrecruzante, ya sea TEOS o PTMS la estabilidad térmica

aumenta. Con una diferencia de 15 °C entre TEOS (1:5) y PTMS (1:20), se puede establecer que las membranas híbridas preparadas son equivalentes en cuanto a estabilidad térmica y estables en general hasta 270 °C.

Tabla VIII-4. Temperatura de pérdida del grupo sulfónico en membranas híbridas con diferentes entrecruzantes y relaciones molares.

| Membrana | Entrecruzante | Relación | T de pérdida de $-\text{SO}_3\text{H}$ (°C) |
|-----------|---------------|----------|---|
| H-SPS3-P1 | PTMS | 1:5 | 383 |
| H-SPS3-T1 | TEOS | 1:5 | 391 |
| H-SPS3-P2 | PTMS | 1:20 | 376 |
| H-SPS3-T3 | TEOS | 1:20 | 386 |

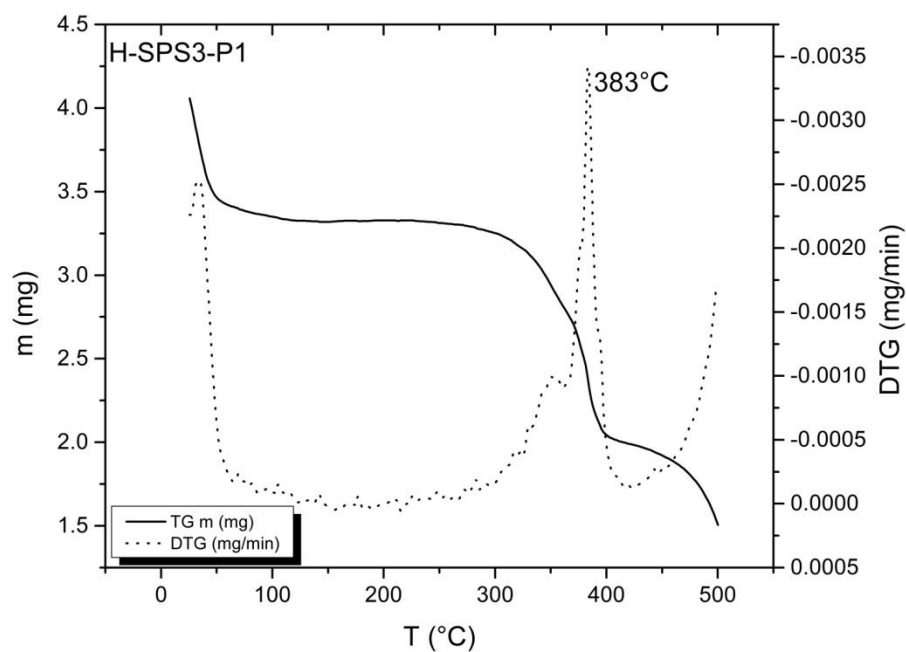


Figura VIII-18. Termograma de la membrana híbrida con GS=25% y PTMS (1:5).

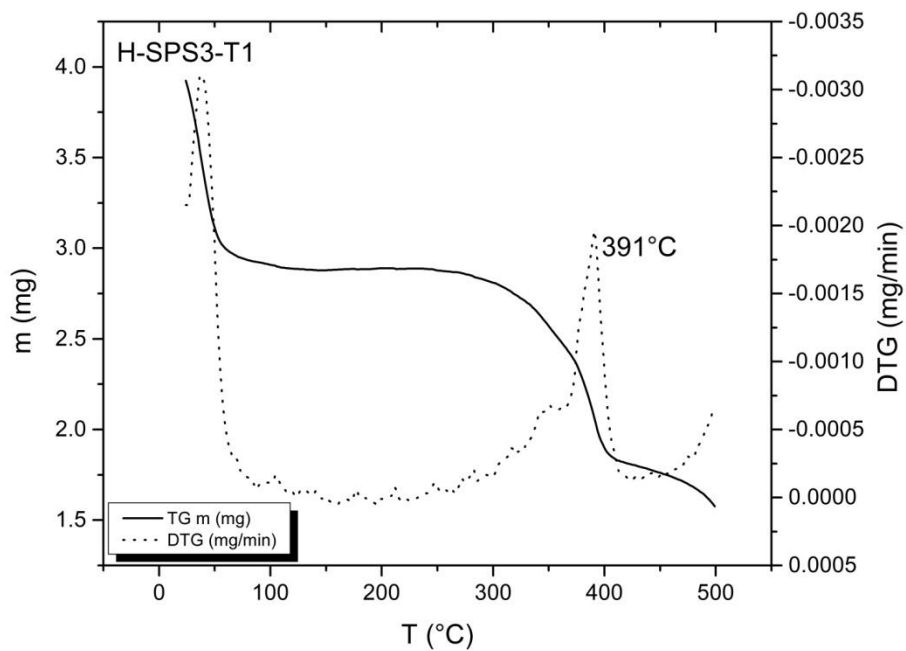


Figura VIII-19. Termograma de la membrana híbrida con GS=25% y TEOS (1:5).

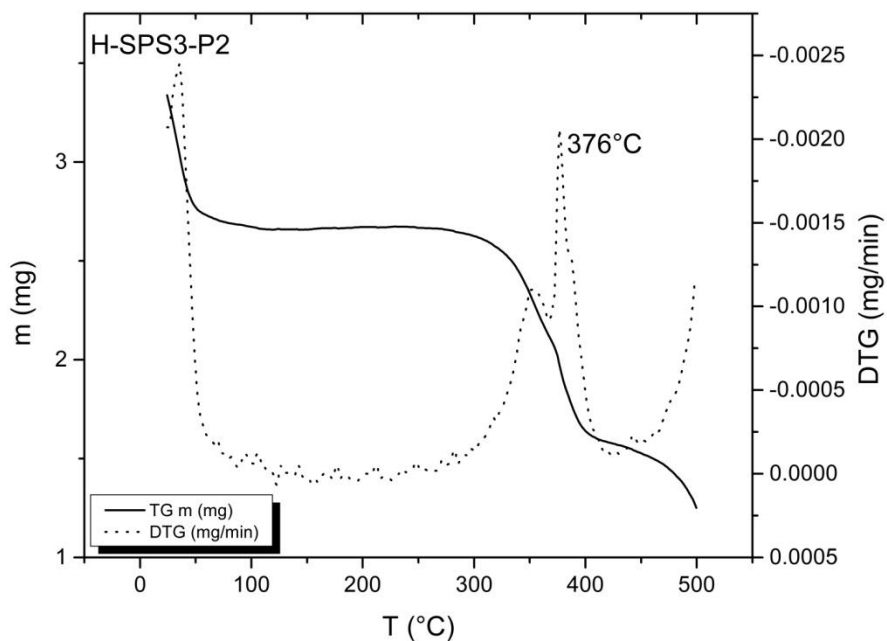


Figura VIII-20. Termograma de la membrana híbrida con GS=25% y PTMS (1:20).

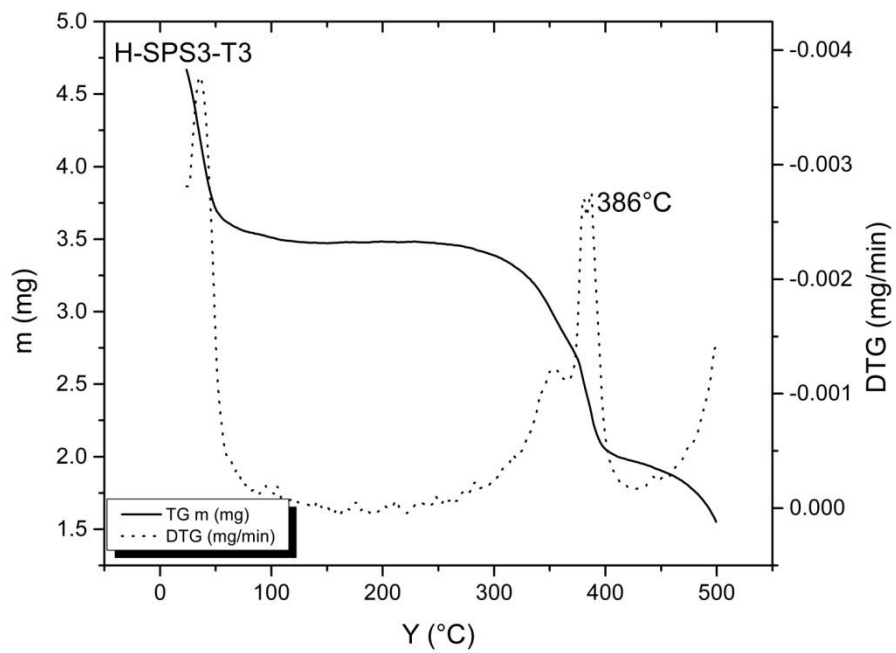


Figura VIII-21. Termograma de la membrana híbrida con GS=25% y TEOS (1:20).

IX. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

9.1 Conclusiones.

Se logró optimizar la síntesis de poliestireno sulfonado a partir de poliestireno comercial, anhídrido acético y ácido sulfúrico. El polímero se obtuvo en diversos grados de sulfonación y se caracterizó por FTIR y análisis elemental.

Se sintetizaron exitosamente membranas híbridas orgánicas inorgánicas empleando diferentes relaciones polímero sulfonado:fase de silanos. Las fases de silanos introducidas en las membranas de SPS contenían PDMS sin entrecruzante, TEOS:PDMS (1:5, 1:10 y 1:20) y PTMS:PDMS(1:5 y 1:20).

Se determinó la conductividad protónica de las membranas híbridas, así como su capacidad de intercambio protónico, de absorción de agua y estabilidad térmica. No se observó un cambio considerable en las propiedades de CIP e hidratación de las membranas híbridas, pero sí se observaron diferencias en su conductividad. Se observó un aumento en la conductividad, al aumentar la proporción de entrecruzante en la membrana, debido probablemente al cambio en su microestructura, por ejemplo, se observó una gran homogeneidad en cuanto a conducción protónica en la membrana H-SPS3-P1 en las imágenes obtenidas por SECM a una resolución de 5 μm . Las membranas con PTMS resultaron más conductoras que las membranas con TEOS, esto debido a que con TEOS la red inorgánica-orgánica formada es más cerrada comparada con la formada con PTMS y dificulta la formación de canales de conducción a través de la membrana. No se observó un cambio significativo en la conductividad al aumentar el grado de sulfonación del poliestireno de 25 a 30%.

Las membranas sintetizadas presentaron altas conductividades comparadas con el Nafion® 117, en especial la H-SPS3-P1 con tres veces mayor conductividad que el Nafion® 117 a 80 °C y 95% de HR.

La estabilidad térmica de las membranas híbridas es aceptable, comenzando a perder el grupo sulfónico a 270 °C.

9.2 Perspectivas

Realizar una caracterización microestructural más extensiva utilizando diferentes técnicas como difracción de rayos X de ángulo bajo y microscopía electrónica de barrido para poder relacionar de una mejor manera la microestructura de este tipo de membranas con sus propiedades macroscópicas, en especial la conductividad.

Evaluar el efecto del cambio en la proporción de fase de silanos que se utiliza en su síntesis, para optimizar la conductividad en función del contenido de la FS, además estudiar el efecto de agregar plastificantes con diferente naturaleza química a la membrana con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas sin sacrificar conductividad, ya que presentan craquelaciones al exponerse a temperaturas cercanas a los 100 °C.

Evaluar la permeabilidad a los gases H₂ y O₂ en las membranas y su desempeño en una celda de combustible de hidrógeno para poder concluir si serían una alternativa comercial viable para estos dispositivos.

X. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Roger Sathre, Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases, *Fuel*, 115 (2014), 674–677.
- [2] N Whitehouse and S Whitehouse, *Buses: Fuel Cells*, Elsevier (2009), 192-202.
- [3] Manoj K. Mahapatra and Prabhakar Singh, *Fuel Cells: Energy Conversion Technology*, Future Energy (Second Edition), (2014), 511-547.
- [4] V. Arcella, L. Merlo, Proton exchange membranes for fuel cells, *Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications* (2011), 465-495.
- [5] U. Lucia, Overview on fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30 (2014), 164–169.
- [6] M. Mench, *Fuel Cell Engines*, John Wiley & Sons (2008).
- [7] L. Carrette, K. A. Friedrich, *Fuel Cells-Fundamentals and Applications*, *Fuel Cells*, 1 (2001), 5-39.
- [8] F. Si, Y. Zhang, L. Yan, J. Zhu, M. Xiao, C. Liu, W. Xing, J. Zhang, Electrochemical Oxygen Reduction Reaction, Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, (2014) 133–170.
- [9] Peter N. Pintauro, Ryszard Wycisk, *Advanced Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons (2008), 755-779.
- [10] D. Xing, B. Yi, *Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, materials and their Applications*, WILEY-VCH (2009), 335-362.
- [11] C. Wieser, Novel Polymer Electrolyte Membranes for Automotive Applications Requirements and Benefits, *Fuel Cells*, 4 (2004), 245-250.
- [12] G. Alberti, *Fuel Cells: Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, Membranes*, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier (2009), 650-666.

- [13] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010), 9349-9384.
- [14] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications, a review, *J. Membr. Sci.*, 259 (2005), 10–26.
- [15] J-Y. Sanchez, C Iojoiu, *Fuel Cells: Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, Membranes: Non-Fluorinated*, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier (2009), 700-715.
- [16] K. Kreuer, Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and other Electrochemical Devices, *Chem. Mater.*, 26 (2014), 361–380.
- [17] W. Tang, R. Zhang, B. Liu, H. Yuan, Perfluorosulfonated Ionomers Membranes: Melt-Processing and Characterization for Ion Exchange Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, App. 39944 (2013), 1-9.
- [18] R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, *Prog. Polym. Sci.*, 30 (2005), 644–687.
- [19] V. Atanasov, M. Bürger, S. Lyonnard, L. Porcar, J. Kerres. Sulfonated poly(pentafluorostyrene): Synthesis & characterization, *Solid State Ionics* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.010>.
- [20] H. Ghassemi, J. E. McGrath, T. A. Zawodzinski Jr, Multiblock sulfonated–fluorinated poly(arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell, *Polymer*, 47 (2006), 4132–4139.
- [21] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000), 1463-1502.
- [22] W. Zhang, C-M. Tang, Development and characterization of sulfonated-unmodified and sulfonated-aminated PSU Udel® blend membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 22 (2001), 209–221.

- [23] S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xinga, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), *J. Membr. Sci.*, 233 (2004), 93–99.
- [24] G. Kickelbick, *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*, WILEY-VCH (2007).
- [25] P. Gómez-Romero and C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, WILEY-VCH (2004).
- [26] J. Wen and G. L. Wilkes, *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*, *Chem. Mater.*, 8 (1996), 1667-1681.
- [27] U. Schubert, N. Husing, A. Lorenz, *Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides*, *Chem. Mater.*, 7 (1995), 2010-2027.
- [28] Rong-Q. Fu, Jung-Je Woo, Seok-Jun Seo, Jae-Suk Lee, Seung-Hyeon Moon, Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations, *J. of Power Sources*, 179 (2008), 458–466.
- [29] K. A. Mauritz, *Organic-inorganic hybrid materials: perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides*, *Mat. Sci. and Eng. C.*, 6 (1998), 121-133.
- [30] M. Amjadia, S. Rowshanzamir S.J. Peighambardousta, S. Sedghi, Preparation, characterization and cell performance of durable nafion/SiO₂ hybrid membrane for high-temperature polymeric fuel cells, *J. of Power Sources*, 210 (2012), 350–357.
- [31] R. Sood, C. Iojoiu, E. Espuche, F. Gouanve, G. Gebel, H. Mendil-Jakani, S. Lyonnard, J. Jestin, Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes: Nano-Structuration, Transport Properties and Water Sorption, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), 24413–24423.

- [32] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum, Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, *Chem. Mater.*, 15 (2003), 4896-4915.
- [33] J. E. Mark, Some Interesting Things about Polysiloxanes, *Acc. Chem. Res.*, 37 (2004), 946-953.
- [34] J. Zhu, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, Y. Zhang, M. Han, H. Lin, M. Li, H. Na, Hybrid proton conducting membranes based on sulfonated cross-linked polysiloxane network for direct methanol fuel cell, *J. of Power Sources* 196 (2011) 5803–5810.
- [35] L. Sperling, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 10, Intercalation Polymerization, John Wiley & Sons (2005).
- [36] Z. Zhao, H. Pu, Z. Chang, H. Pan, A versatile strategy towards semi-interpenetrating polymer network for proton exchange membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014), 6657 -6663.
- [37] L. Chikh, V. Delhorbe, O. Fichet, (Semi-)Interpenetrating polymer networks as fuel cell membranes, *J. Membr. Sci.*, 368 (2011), 1–17.
- [38] G.K. Surya Prakash, M. C. Smart, Q. Wang, A. Atti, V. Pleyne, B. Yang, K. McGrath, G. A. Olah, S.R. Narayanan, W. Chun, T. Valdez, S. Surampudi, High efficiency direct methanol fuel cell based on poly(styrenesulfonic) acid (PSSA)–poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composite membranes, *J. of Fluorine Chem.*, 125 (2004), 1217–1230.
- [39] T. Lia, G. Zhong, R. Fu, Y. Yang, Synthesis and characterization of Nafion/cross-linked PVP semi-interpenetrating polymer network membrane for direct methanol fuel cell, *J. Membr. Sci.*, 354 (2010), 189–197.
- [40] Moon-Sung K., Jong Hak K., Jongok W., Seung-Hyeon M., Yong Soo K., Highly charged proton exchange membranes prepared by using water soluble polymer blends for fuel cells, *J. Membr. Sci.*, 247 (2005), 127–135.

- [41] I. Colicchio, H. Keul, D. Sanders, U. Simon, T. E. Weirich, M. Moeller, Development of Hybrid Polymer Electrolyte Membranes Based on the Semi-Interpenetrating Network Concept, *Fuel Cells*, 06 (2006), No. 3-4, 225–236.
- [42] M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, A. L. Ocampo, M. Muñoz, J. de Gyves, Novel semi-interpenetrating polymer network hybrid membranes for proton conduction, *J. Membr. Sci.*, 344 (2009), 92–100.
- [43] K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of Understanding of Nafion, *Chem. Rev.* 104 (2004), 4535–4585.
- [44] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, *Chem. Physics Letters*, 244 (1995), 456-462.
- [45] M. M. Nasef, A. A. Aly, Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview, *Desalination*, 287 (2012), 238–246.
- [46] D. Marx, Proton Transfer 200 Years after von Grotthuss: Insights from Ab Initio Simulations, *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006), 1848–1870.
- [47] N. Li, M. D. Guiver, Ion Transport by Nanochannels in Ion-Containing Aromatic Copolymers, *Macromolecules*, [dx.doi.org/10.1021/ma402254h](https://doi.org/10.1021/ma402254h) (2014).
- [48] Jun Lin, Pin-Han Wu, Properties of Water in Prestretched Recast Nafion, *Macromolecules*, 41 (2008), 4284-4289.
- [49] A. Siu, J. Schmeisser, S. Holdcroft, Effect of Water on the Low Temperature Conductivity of Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), 6072-6080.
- [50] L. A. Bottomley, Joseph E. Coury, Phillip N. First, Scanning Probe Microscopy, *Anal. Chem.*, 68 (1996), 185R-230R.
- [51] S. Amemiya, A. J. Bard, F.-R. Fan, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, Scanning Electrochemical Microscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1 (2008), 95–131.
- [52] A. J. Bard, F.-R. Fan, J. Kwak, O. Lev, Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles, *Anal. Chem.*, 61 (1989), 132-138.

- [53] A. J. Bard, G. Denuault, C. Lee, D. Mandler, D. O. Wipf, Scanning Electrochemical Microscopy: A New Technique for the Characterization and Modification of Surfaces, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990), 357-363.
- [54] M. A. Derylo, K. C. Morton, L. A. Baker, Parylene Insulated Probes for Scanning Electrochemical-Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 27 (2011), 13925–13930.
- [55] S. Bergner, Preeti V., F. Matysik, Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells – A review, *Anal. Chim. Acta*, 775 (2013), 1–13.
- [56] W. Schuhmann, M. Bron, Scanning electrochemical microscopy (SECM) in proton exchange membrane fuel cell research and development, Woodhead Publishing Limited (2012).
- [57] T. Kallio, C. Slevin, G. Sundholm, P. Holmlund, K. Kontturi, Proton transport in radiation-grafted membranes for fuel cells as detected by SECM, *Electrochem. Comm.*, 5 (2003), 561–565.
- [58] Comunicación personal del M. en C. León G. Mendoza Reyes.
- [59] Y. Huang, L. Chuang, Proton Conductive membranes with high selectivity from cross-linked poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) for DMFC applications, *J. of Power Sources*, 186 (2009), 22-28.
- [60] B. Mecheri, V. Felice, Z. Zhang, A. D'Epifanio, S. Licoccia, A. C. Tavares, DSC and DVS Investigation of Water Mobility in Nafion/Zeolite Composite Membranes for Fuel Cell Applications, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), 20820–20829.
- [61] S.M.J. Zaidia, S.D. Mikhailenko, G.P. Robertson, M.D. Guiver, S. Kaliaguine, Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, *J. Membr. Sci.*, 173 (2000), 17–34.
- [62] Yu-Nung Chen, Pei-Yuan Chung, Shi-Chern Yen, Conductivity and Methanol Permeability of Sulfonated Polystyrene Membrane With Dispersed Montmorillonite Nanoclay, *Polym. Composites*, (2012), 2105-2113.

[63] George Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3rd Edition, WILEY (2001).

[64] K. R. Cooper, Progress Toward Accurate Through-Plane Ion Transport Resistance Measurement of Thin Solid Electrolytes, J. of The Electrochem. Soc., 157 (2010), B1731-B1739,.