



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EFEECTO DEL GRADO DE SULFONACIÓN Y ENTRECruzAMIENTO DE
MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE POLIÉTER ÉTER
CETONA CETONA SULFONADA (Ph-m-SPEEKK) Y POLISILOXANOS CON
APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ALEJANDRO GUTIÉRREZ SÁNCHEZ

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

Ciudad Universitaria. Octubre 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EFECTO DEL GRADO DE SULFONACIÓN Y ENTRECruzAMIENTO DE
MEMBRANAS HÍBRIDAS ORGÁNICAS-INORGÁNICAS A BASE DE POLIÉTER ÉTER
CETONA CETONA SULFONADA (Ph-m-SPEEKK) Y POLISILOXANOS CON
APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

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

PRESENTA

Q. ALEJANDRO GUTIÉRREZ SÁNCHEZ.

**TUTORA DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM**

México, Ciudad de México. Octubre 2016



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dr. Joaquín Palacios Alquisira
VOCAL	Dr. José de Jesús García Valdés
VOCAL	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
VOCAL	Dra. Rosa María Gómez Espinosa
SECRETARIO	Dr. Ernesto Rivera García

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO.

Laboratorio 113, Edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM

TUTOR:

SUSTENTANTE:

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

Q. Alejandro Gutiérrez Sánchez

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), institución que hizo posible la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero concedido con el proyecto CB-2012-01 Num 180110, y por la beca de maestría otorgada de 2014-2016, no. de becario 335981.

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

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por el apoyo para la asistencia al congreso **IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY.**

A los servicios técnicos de la USAI-FQ por los análisis realizados. Al M. en I. Víctor H. Lemus Neri y a la M. en C. Nayeli López Balbiaux por los experimentos de análisis elemental, a la Dra. Minerva Monrroy Barreto por los experimentos de resonancia magnética nuclear.

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

AGRADECIMIENTOS PERSONALES.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak, por su valiosa y siempre atinada asesoría. Gracias por dejarme ser parte de este gran grupo de trabajo.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero y al Dr. Julio César Aguilar Cordero, por sus enseñanzas en mi formación química y su apoyo.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores y a la Dra. Lucía Mora Támez por sus consejos y ayuda para la realización del trabajo

Al M. en C. Juan Carlos Ruíz Segura por sus enseñanzas para la realización de la parte experimental.

A la Q. Nadia Mungía Acevedo por todo el apoyo otorgado en el laboratorio.

CONGRESOS:

Parte de los resultados de este trabajo fueron presentados en la modalidad de presentación oral en el Congreso **X IBERO-AMERICAN CONGRESS ON MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY** con sede en la Ciudad de México, México en el 2016, con el trabajo titulado **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PROTON CONDUCTING HYBRID MEMBRANES BASED ON Ph-m-SPEEK AND POLYSILOXANES FOR FUEL CELL APPLICATIONS.**

ÍNDICE

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.....	9
RESUMEN.....	10
I. INTRODUCCIÓN	12
1.1 ¿Porqué estudiar los sistemas de celda de combustible?.....	12
II. ANTECEDENTES	14
2.1 Celdas de combustible	14
2.1.1 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).....	17
2.2 Membranas intercambiadoras de protones en PEMFC.....	18
2.2.1 Nafion.....	19
2.2.2 Estructura de la membrana de Nafion.....	19
2.2.3 Transporte protónico en membranas poliméricas.....	22
2.2.4 Tipos de membranas utilizadas en celdas de combustible tipo PEM.....	23
2.2.4.1 Membranas sintetizadas a partir de polímeros perfluorados.....	23
2.2.4.2 Membranas sintetizadas a partir de polímeros parcialmente fluorados.....	24
2.2.4.3 Membranas no fluoradas.....	24
2.2.5. Poliestireno sulfonado (SPS).....	25
2.2.6 Poliaril éter cetonas (PAEK's).....	26
2.2.7 Derivados de SPEEK.....	26
2.3 Materiales híbridos.....	29
2.3.1 Membranas híbridas.....	30
2.3.2 Proceso sol-gel y polisiloxanos.....	30
III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	32
3.1 Hipótesis.....	32
3.2 Objetivo general.....	32
3.3 Objetivos particulares.....	32
IV. PARTE EXPERIMENTAL	33
4.1 Reactivos.....	33
4.1.1 Síntesis de Ph-m-SPEEKK.....	33
4.1.2 Síntesis de la fase de polisiloxanos.....	33
4.1.3 Preparación de membranas híbridas.....	33
4.1.4 Determinación del coeficiente de difusión de MeOH en las membranas.....	33
4.2 Procedimientos experimentales.....	33
4.2.1 Síntesis de Ph-m-PEEKK.....	33
4.2.2 Sulfonación de Ph-m-SPEEKK.....	34
4.2.3 Síntesis de la fase de polisiloxanos.....	34
4.2.3.1 Utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como entrecruzante.....	34
4.2.3.2 Utilizando feniltrimetoxisilano (PTMS) como entrecruzante.....	35

4.2.4 Síntesis de las membranas híbridas.....	36
4.3 Caracterización.....	37
4.3.2 Espectroscopía de IR.....	37
4.3.3 Espectroscopía de RMN.....	37
4.3.1 Análisis elemental.....	37
3.3.3 Capacidad de absorción de agua.....	37
4.3.4 Determinación del coeficiente de difusión a MeOH.....	38
4.3.5 Conductividad protónica.....	39
V. RESULTADOS.....	42
5.1 Síntesis y caracterización de Ph-m-PEEKK.....	42
5.2 Síntesis y caracterización de Ph-m-SPEEKK.....	42
5.2.1 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹ H y ¹³ C en una y dos dimensiones.....	42
5.2.2 Caracterización por análisis elemental (AE) del polímero Ph-m-SPEEKK.....	46
5.3 Síntesis y caracterización de la fase de polisiloxanos.....	48
5.3.1 Caracterización de la fase de polisiloxanos por FTIR.....	49
5.3.1.1 Reacción utilizando TEOS como entrecruzante.....	49
5.3.1.2 Reacción utilizando PTMS como entrecruzante.....	50
5.4 Síntesis de membranas híbridas.....	51
5.5 Caracterización de membranas poliméricas e híbridas.....	52
5.5.1 Capacidad de absorción de agua (%WU).....	52
5.5.2 Determinación del coeficiente de difusión (D) de MeOH en las membranas.....	52
5.5.2.1 Membranas híbridas con TEOS como entrecruzante.....	53
5.5.2.2 Membranas híbridas con PTMS como entrecruzante.....	53
5.5.3 Conductividad protónica.....	55
5.5.3.1. Membranas híbridas con TEOS como entrecruzante.....	56
5.5.3.2. Membranas híbridas con PTMS como entrecruzante.....	57
VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	60
6.1 Conclusiones.....	60
6.2 Perspectivas a futuro.....	61
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	62
VIII. ANEXOS.....	69
7.1 Espectros de RMN.....	69
7.1.1 Espectro de ¹ H con integración.....	69
7.1.2 Experimento COSY.....	70
7.1.3 Experimento HSQC.....	71
7.1.4 Experimento HMBC.....	71

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

%GS. Porcentaje de grado de sulfonación en mol.

%WU. Porcentaje de toma de agua (water uptake) en peso

CIP. Capacidad de intercambio protónico

COSY. Correlated spectroscopy (homonuclear)

D. Coeficiente de difusión

DMFC. "Direct methanol fuel cell"

FS. Fase de polisiloxanos

HMBC. "Heteronuclear multiple bond coherence"

HSQC. "Heteronuclear simple quantum coherence"

PDMS. Polidimetilsiloxano

PEEK. Poliéter éter cetona

PEM. "Proton exchange membrane"

PEMFC. "Proton exchange membrane fuel cell"

Ph-m-PEEKK. Fenil-meta-poliéter éter cetona cetona

Ph-m-SPEEKK. Fenil-meta-poliéter éter cetona cetona sulfonada

PTMS. Feniltrimetoxisilano

SANS. "Small angle neutron scattering"

SAXS. "Small angle X-ray scattering"

SPEEK. Poliéter éter cetona sulfonada

SPS. "Sulphonated polystyrene"

TEOS. Tetraetilortosilicato

σ . Conductividad

RESUMEN

Debido al problema actual de contaminación ambiental, en parte derivado de la emisión de gases de efecto invernadero (CO_2 , NO_x , etc) por el uso de combustibles fósiles para obtener energía, el desarrollo de tecnologías alternativas a estos combustibles ha ido en aumento. Una muy prometedora es la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), en específico la celda de combustible de metanol directo (DMFC). Sin embargo, existen desventajas que han impedido comercializar esta tecnología de forma masiva, tales como un alto costo de las membranas disponibles comercialmente (principalmente Nafion) y en ocasiones baja eficiencia debido a una baja conductividad protónica y alta permeabilidad a MeOH por el material.

En este trabajo, se propone preparar membranas híbridas, utilizado como fase orgánica un polímero aromático sulfonado, fenil-meta-poliéter éter cetona cetona sulfonada (Ph-m-SPEEKK) cuya sulfonación sea rápida y eficiente a temperatura ambiente, para disminuir el gasto energético de síntesis y lograr altas conductividades protónicas. Para obtener las membranas híbridas este polímero orgánico se mezcla con una fase orgánica-inorgánica basada en poldimetilsiloxano (PDMS) entrecruzado con tetraetilortosilicato (TEOS) o feniltrimetoxisilano (PTMS), para evitar el hinchamiento excesivo y disminuir la permeabilidad de MeOH a través de la membrana así como conferirle mayor

estabilidad, obteniéndose una red semi-interpenetrante entre ambas matrices.

Se sintetizó el polímero Ph-m-SPEEKK con un rendimiento del 76% empleando 9 horas de reacción a temperatura ambiente con H_2SO_4 concentrado, se caracterizó por FTIR y RMN. Su capacidad de intercambio protónico (CIP) fue de 1.60 meq/g. Asimismo, se prepararon exitosamente membranas híbridas con PDMS-TEOS y PDMS-PTMS en relación molar (1:5) PDMS:entrecruzante, en concentraciones de 10, 15 y 20% en peso de la membrana.

La toma de agua de la membrana de referencia Ph-m-SPEEKK (42%) no se vió afectada significativamente por la adición de la fase de polisiloxanos. Sin embargo, se logró reducir el coeficiente de difusión de MeOH en la membrana significativamente, con la adición de esta fase, de un valor de $35.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para la membrana de Ph-m-SPEEKK hasta $24.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ con TEOS al 15% y hasta $28.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ con PTMS al 20%, cuando la referencia internacional Nafion 117 tiene un valor D de $50.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Se lograron obtener membranas con alta conductividad protónica a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y un 95 por ciento de humedad relativa (%HR) de aproximadamente 95%, para Ph-m-SPEEKK de 94.2 mS/cm, con TEOS al 20% de 83.2 mS/cm, con PTMS al 15% de 158.6 mS/cm y al 20% de 133.9 mS/cm, cuando Nafion 117 tiene una conductividad de 87.6 mS/cm.

Las membranas híbridas preparadas con TEOS al 15% y PTMS al 15 y 20% pueden ser candidatos

prometedores para su evaluación en un prototipo de celda de combustible de metanol directo.

I. INTRODUCCIÓN

1.1 ¿Porqué estudiar los sistemas de celda de combustible?

Durante el siglo XXI, se ha observado un notorio interés en la comunidad científica por estudiar y tratar de implementar alternativas energéticas viables a los combustibles fósiles para realizar diferentes procesos, por ejemplo, en sectores industriales, de transporte y préstamo de servicios. Esto derivado de diversos factores, entre los más importantes, el petróleo en las reservas mundiales va en decremento, además se busca la reducción en la emisión de gases de efecto invernadero como CO₂, CH₄ y N₂O.

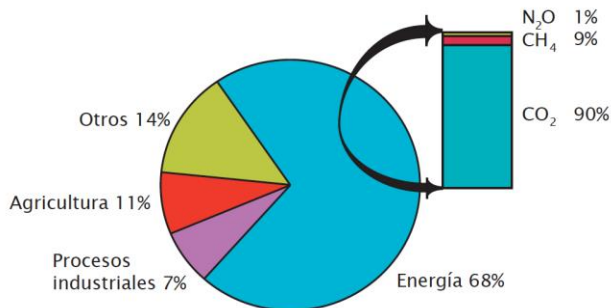


Figura 1.1. Proporción en la emisión mundial de gases de efecto invernadero en diferentes sectores durante el 2010. Modificado de [1]

Los gases de efecto invernadero provienen de diferentes fuentes, muchas de ellas relacionadas con el desarrollo humano, en la Figura 1.1 se muestra la proporción en la emisión de dichos gases durante el 2010, donde la mayor contribución con un 68% proviene del

sector energético [1]. En ese mismo año, 32% de la energía primaria se obtuvo del petróleo, 26% del carbón y 21% del gas natural [2].

La emisión de estos gases de efecto invernadero, en especial el dióxido de carbono, va en aumento, en la Figura 2.1 es posible observar la tendencia descrita. Desde la revolución industrial la demanda energética ha ido en aumento de la mano con el incremento en las emisiones de CO₂, de prácticamente cero a 32 Gt de CO₂ en 2013 [1].

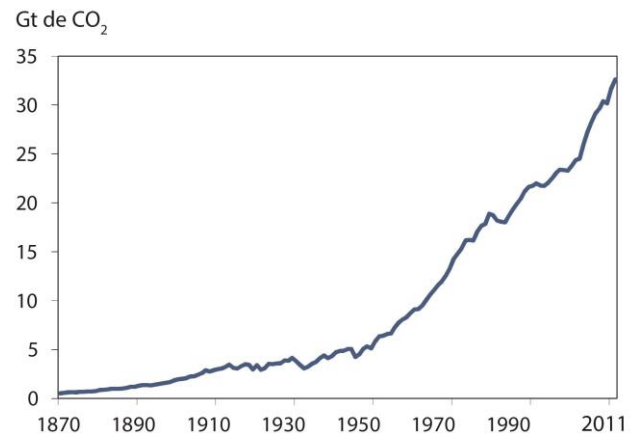


Figura 2.1. Tendencia en el aumento en la concentración de CO₂ en la atmósfera a partir de la revolución industrial. [1]

Se ha demostrado que los gases de efecto invernadero tienen un efecto sobre el cambio climático, en especial el efecto del CO₂ en el

clima será más difícil de revertir que el de otros gases [3]

Debido a los antecedentes mostrados, es importante buscar alternativas tecnológicas renovables o menos contaminantes para la obtención de energía, ya sea eléctrica, calorífica o en el sector del transporte. Se han desarrollado y en algunas ocasiones implementado tecnologías denominadas “amigables” con el medio ambiente debido a su baja emisión de contaminantes, algunas de estas son: energía eólica, energía geotérmica, energía solar y energía proveniente de biomasa. Este tipo de tecnologías actualmente son consideradas de alto costo, pero se espera que este inconveniente disminuya con el tiempo.

Una tecnología que ha mostrado ser prometedora en el sector energético, son las celdas de combustible, las cuales son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente energía química de un combustible (H_2 , metanol, etanol) y un oxidante (O_2) en energía eléctrica (además de calor y productos de desecho) que puede ser aprovechada para diferentes propósitos [4,5].

Las celdas de combustible son consideradas como una fuente eficiente y poco contaminante con eficiencias y densidades energéticas altas comparadas con otros sistemas [6], por ejemplo, un motor de combustión interna alcanza una eficiencia de ~35%, una turbina eólica de ~25%, una celda fotovoltaica del 6-20%, mientras que una celda de combustible puede alcanzar una eficiencia de $\geq 40\%$ [7]. Las principales aplicaciones de las celdas de combustible son en

pequeñas residencias, automóviles, dispositivos electrónicos portátiles, generación de energía eléctrica y aplicaciones espaciales.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se clasifican dependiendo del tipo de electrolito que utilicen. Entre ellas se encuentra la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell), donde el electrolito es una membrana polimérica con grupos ácidos (generalmente ácidos sulfónicos) soportados covalentemente en el esqueleto polimérico; actualmente el estado del arte en las PEM es un polímero fluorocarbonado con ácidos sulfónicos llamado Nafion[®] fabricado por la compañía Dupont, su estructura le confiere una gran estabilidad química y térmica así como una excelente conducción protónica en humedades relativas altas y bajas temperaturas pero, presenta desventajas como, la pérdida de conductividad en temperaturas superiores a los 100 °C, la contaminación causada a partir de la síntesis y desecho del polímero perfluorado y su elevado costo de producción. Por lo que se han buscado alternativas que equiparen el desempeño del Nafion en una celda de combustible tipo PEMFC, con facilidad de reciclaje y menor costo de producción.

II. ANTECEDENTES

2.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma directamente la energía química de un combustible (H_2 , metanol, etanol y otros) en energía eléctrica. Existen diferentes tipos de celdas de combustible, que se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito que necesitan para su funcionamiento (Tabla 2.1).

Una celda de combustible (Figura 2.1), involucra una reacción química espontánea de óxido-reducción, el combustible y el oxidante son suministrados continuamente al sistema y se encuentran separados por el electrolito, que permite (de manera ideal) el paso selectivo del ion necesario para transportar la carga. En una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC por sus siglas en inglés) el electrolito es una membrana sólida, que permite el movimiento de los protones producidos en el ánodo por la oxidación de hidrógeno molecular o metanol al cátodo, donde se reduce el oxígeno molecular.

La energía que puede proporcionar la celda está relacionada con la fuerza electromotriz o FEM. Que se define como, la diferencia de los potenciales estándar de reducción de la reacción catódica (reducción) y la anódica (oxidación) (Ecuación 2.1).

$$FEM = \Delta E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \dots (2.1)$$

En condiciones estándar, una PEMFC que opera con hidrógeno molecular como combustible y oxígeno molecular como oxidante, produce una FEM de 1.23 V.

En una celda ideal (proceso reversible), la energía máxima producida por el dispositivo en condiciones estándar está relacionada con la FEM (Ecuación 2.2).

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E_{celda}^0 \dots (2.2)$$

Donde n es el número de electrones transferidos entre las especies reaccionantes y F es la constante de Faraday (96475 C/mol).

Además, en una celda ideal, el potencial es independiente de la corriente que pasa por el sistema, esto no ocurre en un sistema real, ya que existen diferentes factores que disminuyen la diferencia de potencial de la celda en el caso de reversibilidad termodinámica. El potencial de celda reversible disminuye mientras la corriente en el sistema aumenta, esto debido a tres mecanismos de pérdidas irreversibles [8]:

- Polarización por activación.
- Polarización óhmica.
- Polarización por concentración.

Tabla 2.1. Clasificación de las celdas de combustible. [9,10].

Tipo de celda	Electrolito	Temperatura de operación	Reacciones involucradas	Costo \$/KW	Eficiencia (%)
Electrolito polimérico	Membrana polimérica	60-140 °C	$H_{2(g)} \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$	200	45-60
Alcalina	KOH	150-200 °C	$H_{2(g)} + 2OH^- \leftrightarrow 2H_2O + 2e^-$ $O_{2(g)} + 4e^- + 2H_2O \leftrightarrow 4OH^-$	200	40-60
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	180-200 °C	$H_{2(g)} \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$ $O_{2(g)} + 4e^- + 4H^+ \leftrightarrow 2H_2O$	3000	55
Carbonato fundido	Carbonatos de Li y K.	650 °C	$H_{2(g)} + CO_3^{2-} \leftrightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $O_{2(g)} + 2CO_2 + 4e^- \leftrightarrow 2CO_3^{2-}$	1000	60-65
Óxido sólido	Oxidos de Zr e Y.	1000 °C	$H_{2(g)} + O^{2-} \leftrightarrow H_2O + 2e^-$ $O_{2(g)} + 4e^- \leftrightarrow O^{2-}$	1500	55-65

Estos efectos pueden visualizarse en una curva de polarización *i.e.* una curva de cómo cambia el potencial de celda en función de la corriente $E=f(I)$. La corriente de la celda depende del área electroactiva de los electrodos, por lo tanto, la corriente medida se normaliza con el área electroactiva para obtener la densidad de corriente J de la celda (Ecuación 2.3).

$$J = \frac{i}{A} \equiv \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad \dots (2.3)$$

En una curva de polarización modelo (Figura 2.2), donde se observa el decremento del potencial de celda reversible, se pueden apreciar a) una primera

zona de baja densidad de corriente debido a efectos cinéticos de las reacciones de oxidación y reducción sobre los electrocatalizadores, las reacciones suceden de forma lenta (polarización por activación); b) una segunda zona donde el decaimiento del potencial se debe a la resistencia de las interfases presentes en el sistema, entre ellas la resistencia de la membrana intercambiadora de protones, generalmente se comporta linealmente con la corriente ($E=iR$) y, finalmente, c) una última zona, en densidades de corriente altas, el transporte de materia de reactivos hacia los sitios activos es lento debido a la acumulación de productos en esta vecindad. El potencial de celda sigue disminuyendo hasta que se alcanza la densidad de corriente límite.

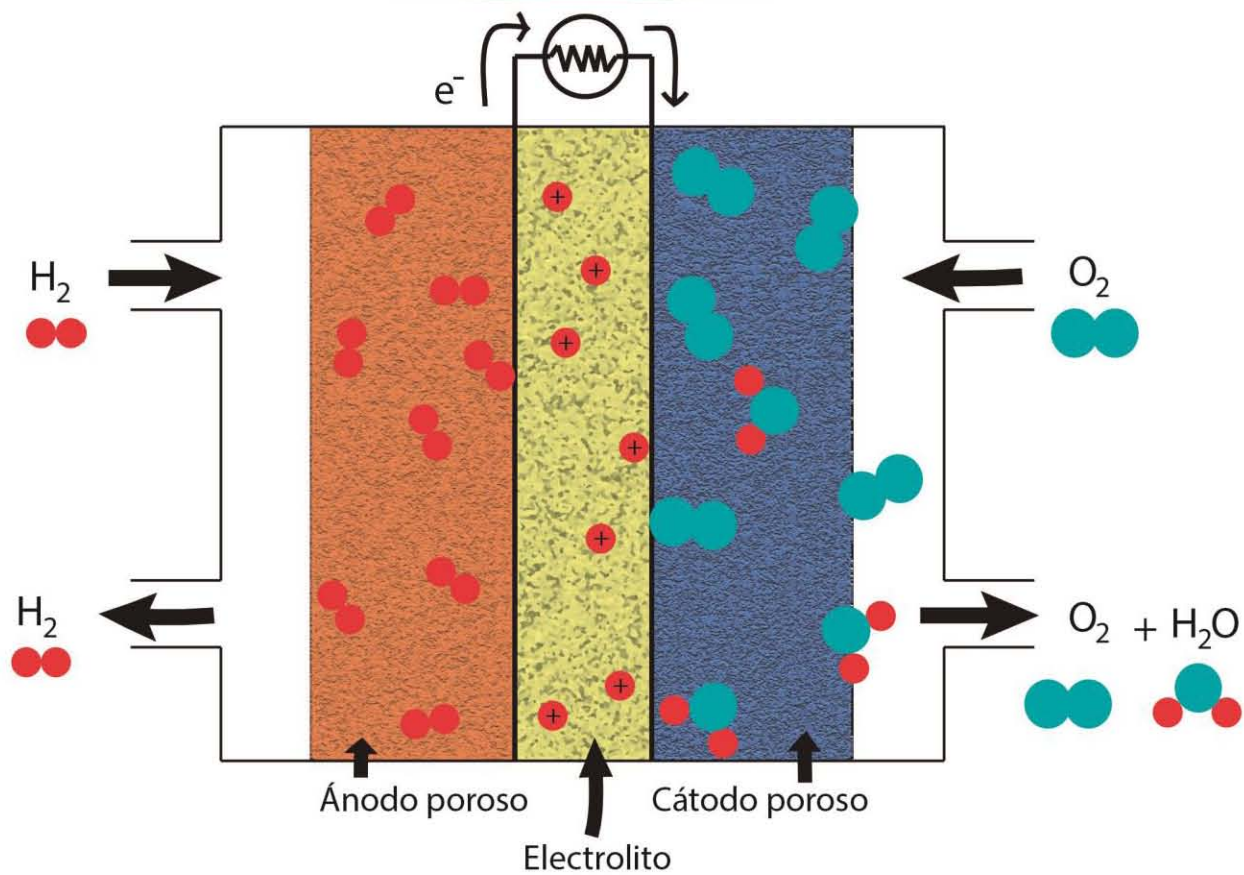
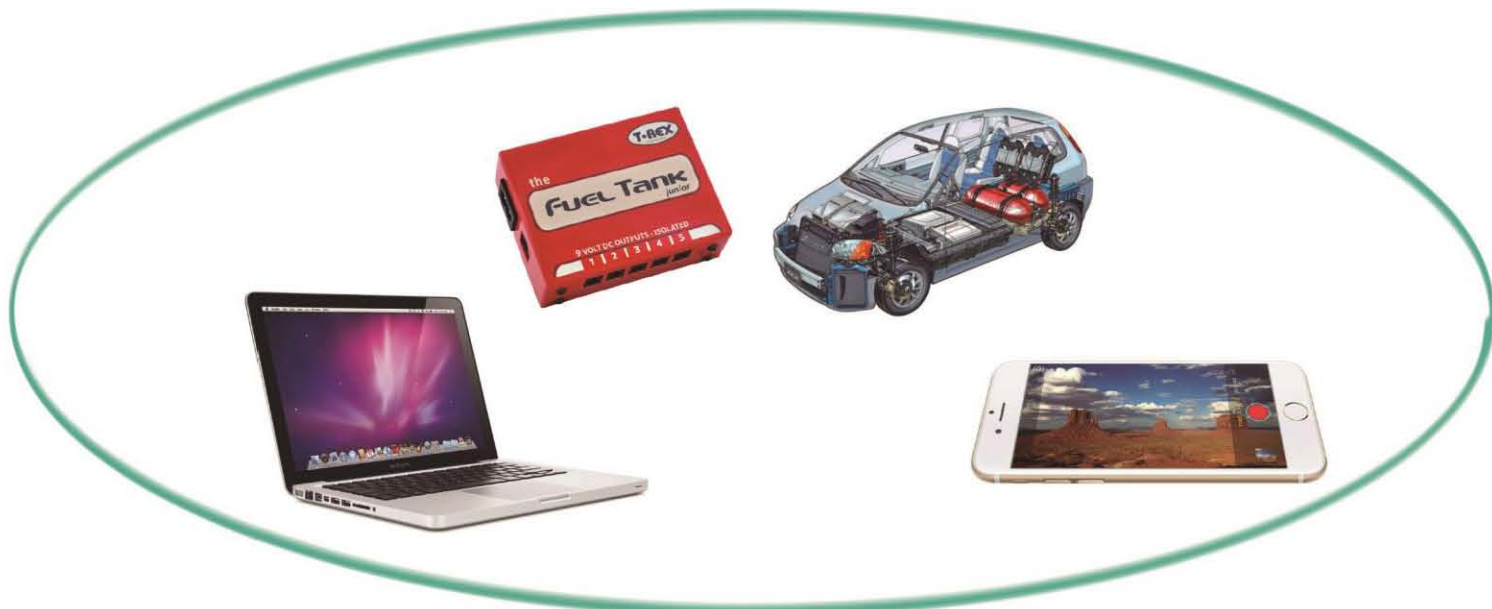


Figura 2.1. Esquema de una celda de combustible PEMFC de hidrógeno y diferentes aplicaciones de estos dispositivos. Modificado de [11].

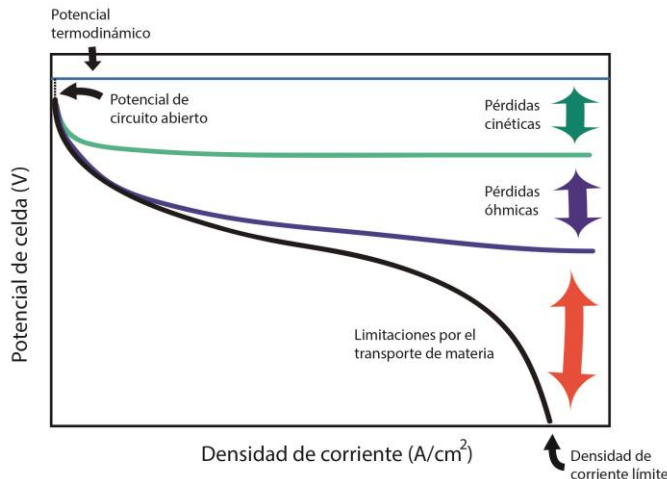


Figura 2.2. Curva de polarización modelo para un sistema de celda de combustible. Modificado de [12].

Los potenciales de circuito abierto (a corriente nula), no alcanzan el valor del potencial de celda reversible. El potencial de celda está directamente relacionado con los potenciales electroquímicos de ánodo y cátodo, donde incluso a corriente nula existe una transferencia electrónica del ánodo al cátodo, debido a que la membrana es relativamente permeable al combustible y al oxidante, además de la resistencia electrónica finita de la membrana [13]. El intercambio electrónico puede darse a través del electrolito (membrana) y no a través del circuito externo [8].

Al obtener una membrana con una mayor conducción protónica, la resistencia óhmica disminuye y se puede obtener un potencial de celda mayor en condiciones de densidad de corriente intermedia, entre 0.1-2.0 A/cm², práctica para el funcionamiento de la celda de combustible. Por lo tanto, el potencial medido en una celda será el potencial reversible menos

el potencial de cada una de estas pérdidas por polarización o sobrepotencial (Ecuación 2.4).

$$\Delta E_{celda} = \Delta E_{reversible} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}) \dots (2.4)$$

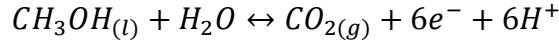
Donde η_i representa el sobrepotencial dado por activación, óhmico o concentración.

Por la naturaleza química de los procesos involucrados en las celdas de combustible, el desempeño depende de dos factores críticos, uno es que las reacciones involucradas en el sistema tengan la rapidez suficiente para minimizar las pérdidas de potencial por activación. Para esto se utiliza un electrocatalizador adecuado, generalmente a base de metales nobles como Pt y Ru soportados en carbono. La composición de los electrocatalizadores depende de la reacción que se necesite catalizar, anódica o catódica. El otro factor crítico es la membrana intercambiadora de protones, ya que una parte de la pérdida de potencial depende de su resistencia.

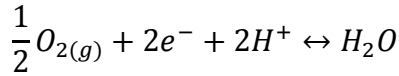
2.1.1 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

El principio básico de una celda de combustible de metanol directo es similar a una celda de combustible de hidrógeno. Pero en una DMFC el combustible es metanol, que es oxidado a CO₂, por medio de la siguiente reacción redox:

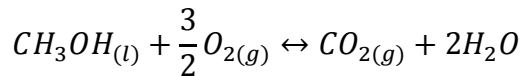
Oxidación:



Reducción:



Reacción global:



El potencial reversible de celda para la reacción global indicada es de 1.210 V. En el ánodo ocurre la oxidación de MeOH en la frontera de tres fases: las partículas de catalizador Pt-Ru (utilizado comúnmente en DMFC), el soporte de carbón y el electrolito polimérico [14]. Los electrones liberados a partir de la semirreacción son transportados a través de un conductor electrónico externo al cátodo, mientras que los protones son transportados por medio del electrolito sólido (membrana) al cátodo, donde el oxígeno es reducido a óxido, que junto con los protones transportados generan agua.

2.2 Membranas intercambiadoras de protones en PEMFC.

Una membrana se puede definir como una interfase que actúa como una barrera selectiva, regulando el transporte de sustancias entre dos fases adyacentes [15]. En el sistema de las PEMFC la membrana permite el paso selectivo del protón a través de ella, e impide en gran medida, el paso del combustible, ya sea H₂ o metanol y del oxidante, generalmente O₂.

Las membranas utilizadas en estos sistemas, están basadas en electrolitos poliméricos con grupos ácidos (generalmente ácido sulfónico) anclados covalentemente en su estructura.

Algunas de las características y propiedades más importantes que debe poseer la membrana son [16–19]:

- Alta conductividad protónica (> 80-100 mS/cm con T > 80 °C)
- Baja permeabilidad al combustible y oxidante. Para PEMFC de H₂ (H₂: < 10⁻¹² mol cm⁻¹ s⁻¹ KPa⁻¹, O₂: < 10⁻¹¹ mol cm⁻¹ s⁻¹ KPa⁻¹). Para DMFC, el coeficiente de difusión a MeOH debe ser menor a 5x 10⁻⁶ cm²/s a 25 °C.
- Estabilidades química, mecánica y térmica adecuadas bajo las condiciones de operación (T > 80 °C).
- Bajos costos de producción para permitir su comercialización.
- Conductividad electrónica muy baja o nula.

En general, las membranas utilizadas en estos sistemas deben tener alta conductividad protónica, con baja permeabilidad al combustible y oxidante para aumentar la eficiencia de la celda; térmica, química y mecánicamente estables, para aumentar la vida útil de la membrana y además, tener un bajo costo de producción.



Figura 2.3. Imagen de la aeronave GEMINI al despegue (NASA).

Estos sistemas comenzaron a tener aplicaciones en el programa Gemini de la NASA (Figura 2.3) en el año 1963, operando como la fuente primaria de energía eléctrica durante el vuelo gracias a la simplicidad del diseño, un bajo peso y una compatibilidad óptima [16,18]. La membrana utilizada estaba compuesta por poliestireno sulfonado y la celda fue desarrollada por la compañía General Electric.

2.2.1 Nafion.

En la década de 1970, la compañía Dupont desarrolló un copolímero basado en un ácido perfluorosulfónico llamado Nafion, que mejoró en gran medida la conductividad de las

membranas preparadas a base de este polímero, así como la vida útil a 10^4 - 10^5 horas de operación. [16]. Hasta el día de hoy, el Nafion es el polímero utilizado como referencia internacional en el ámbito de PEMFC.

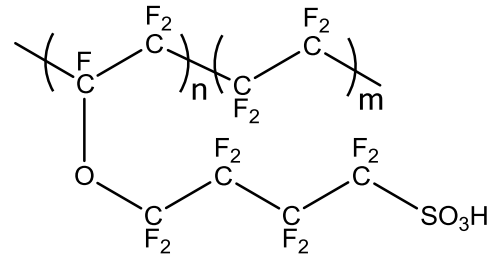


Figura 2.4. Estructura general de Nafion.

En la Figura 2.4, se muestra la estructura general para el Nafion, donde la relación entre las cadenas n y m, la que contiene al grupo ácido sulfónico (n) y la que no (m) es variable. La cadena perfluorada, le confiere al Nafion estabilidad mecánica y química, mientras que los grupos sulfónicos son en gran medida responsables del transporte protónico; la acidez de estos grupos es incrementada debido al efecto inductivo de los átomos de flúor altamente electronegativos en posición α al ácido sulfónico.

2.2.2 Estructura de la membrana de Nafion.

Nafion combina en una sola estructura polimérica, una matriz de alta hidrofobicidad gracias a la cadena perfluorada, con regiones de alta hidrofiliidad por efecto de los grupos ácido sulfónico. Debido a estas propiedades, existe una nanoseparación de fases hidrofóbica-hidrofílica. Cuando el material tiene contacto con agua, sólo una parte de la nanoestructura se

hidrata y el agua que entra a la membrana actúa como un plastificante, que favorece la separación de dichas fases [20].

A lo largo de casi 30 años de investigación acerca de la nanoestructura de membranas perfluoradas tipo Nafion, se han propuesto diferentes modelos para explicar cómo la estructura puede afectar las propiedades macroscópicas medibles en estos sistemas. Hasta el día de hoy, todavía existe controversia al respecto.

Los modelos coinciden en la formación de agregados iónicos dentro de la matriz polimérica perfluorada [21], donde los clusters (agregados) iónicos permiten una hidratación parcial de la membrana y un transporte iónico entre ellos. Pero, los modelos difieren en la forma, tamaño y distribución de los clusters. El transporte de diferentes especies a través de esta red con fases hidrofóbica-hidrofílica, dependerá del tamaño, la forma y la conectividad entre estos dominios [22]. Algunos de los modelos propuestos, se describen a continuación [16,21–25]:

Gierke y Hsu propusieron la formación de clusters iónicos de forma esférica, conectados por canales estrechos, este modelo se conoce como el modelo de “red de clusters”. El tamaño de los clusters depende directamente del grado de hidratación de la membrana y por consecuencia, del número de moléculas de agua asociadas a cada grupo sulfónico (λ) (Figura 2.5).

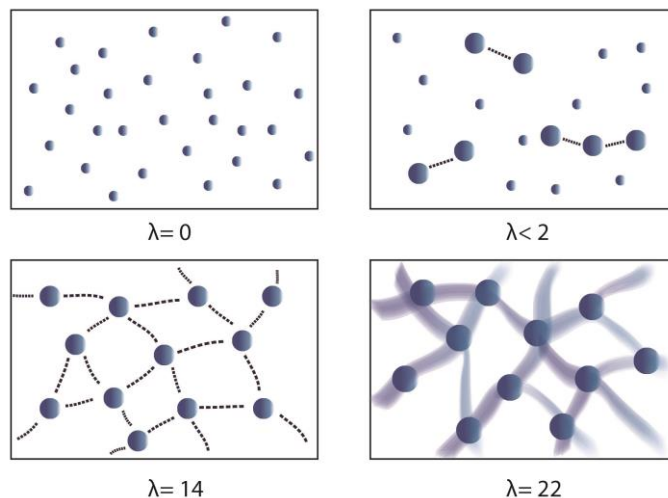


Figura 2.5. Esquema del cambio en la conectividad de los clusters iónicos en función del parámetro λ , a mayor hidratación, λ aumenta y también la conectividad entre los clusters. Modificado de [26].

Gebel y Diat discuten que el modelo de red de clusters es válido sólo en condiciones específicas de hidratación de la membrana (>10% de hidratación), donde el transporte iónico y la conectividad de los clusters se explica de forma semicuantitativa por medio de una ecuación empírica utilizando la teoría de percolación [27,28]. Ellos proponen un modelo de agregados poliméricos perfluorados de forma cilíndrica orientados de forma aleatoria, rodeados de los grupos sulfónicos y moléculas de agua. El modelo se basa en experimentos de small angle neutron scattering (SANS) y small angle x-ray scattering (SAXS), principalmente.

Utilizando experimentos de difracción de rayos X, TEM y cálculos teóricos, se ha logrado elucidar con más detalle la estructura de este tipo de membranas perfluoradas [22,24]. Se propone

una estructura 3D, donde se conserva la existencia de una red continua de clusters conectados por canales iónicos hidratados responsables del transporte protónico (Figura 2.6). Se determinó el ancho de los canales iónicos en 2.5 nm y un espacio entre los dominios hidrofóbico/hidrofílico de 5.1 nm (Figura 2.7).

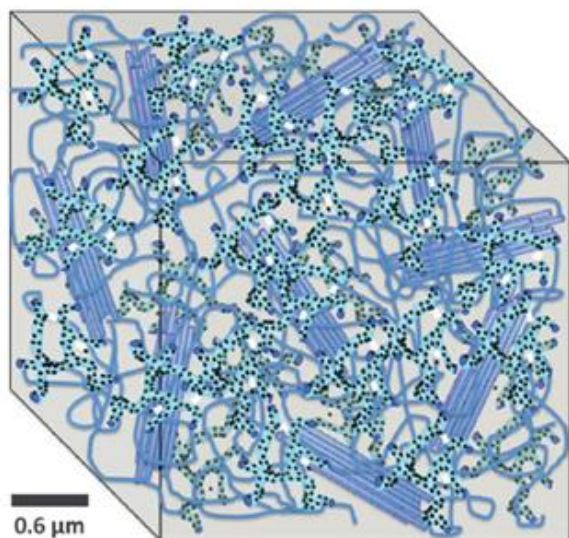


Figura 2.6. Representación esquemática de la morfología de Nafion propuesta por Elliot. Se muestra una estructura 3D de los canales iónicos (azul claro) formados gracias a los grupos sulfónicos (puntos negros) y las regiones amorfas y cristalinas del esqueleto perfluorado (azul oscuro) [24].

A pesar de que aún existe controversia sobre la estructura detallada de Nafion en diferentes estados de hidratación, es aceptado que existe una nano-separación de fases hidrofóbica/hidrofílica, formando agregados iónicos de grupos sulfónicos, conectados por nanocanales hidratados donde se favorece el transporte protónico. Además, mientras mejor

definidas se encuentren estas regiones, se favorece el transporte [29].

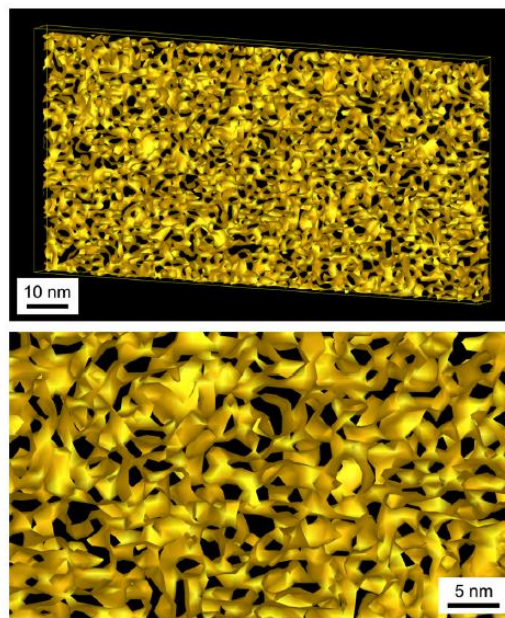


Figura 2.7. Modelado 3D de la nanoestructura de Nafion, mostrando en amarillo los dominios hidrofílicos y en negro los dominios hidrofóbicos [22].

Existen membranas perfluoradas comerciales tipo Nafion, fabricadas por otras compañías, por ejemplo, Aciplex (Asahi Chemical Company), Flemion (Asahi Glass Company), Aquivion E79 (Aquivion), 3M Ionomer (3M). La diferencia entre estos polímeros radica en su estructura (Figura 2.8), modificando la relación existente entre x, y, m y n [30,31].

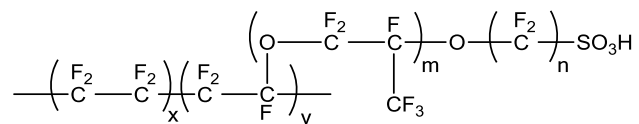


Figura 2.8. Estructura general de polímeros perfluorados.

Inicialmente, el uso de membranas perfluoradas se pensó con mira en el proceso de cloro-álcali, los polímeros alternativos a Nafion se desarrollaron para aumentar la eficiencia del proceso [32]. En el ámbito de PEMFC, estos polímeros se han dejado de lado, enfocándose principalmente en el estudio del Nafion.

2.2.3 Transporte protónico en membranas poliméricas.

Una vez estudiada la morfología en las membranas hidratadas, es de suma importancia entender el mecanismo de transporte de protón a través de ella; debido a que existen pérdidas de potencial asociadas a la resistencia de la celda, dada en gran parte por la resistencia de la membrana polimérica.

El transporte protónico en membranas tipo Nafion, sucede gracias a la formación de clusters y canales iónicos, donde el transporte es facilitado por los grupos sulfónicos. A nivel molecular, este fenómeno se puede describir por medio de dos mecanismos de transporte [10]:

- i. Mecanismo de Grotthuss (proton hopping).
- ii. Mecanismo de difusión vehicular.

El mecanismo de Grotthuss, originalmente se propuso para describir el transporte protónico en agua, tratando de explicar la alta movilidad iónica del protón, comparada con otros iones monocargados positivamente como K^+ y Na^+ . Este fenómeno, se atribuye a que el mecanismo consiste en una secuencia de formación y

ruptura de puentes de hidrógeno entre moléculas de agua (proton hopping)[33] (Figura 2.9).

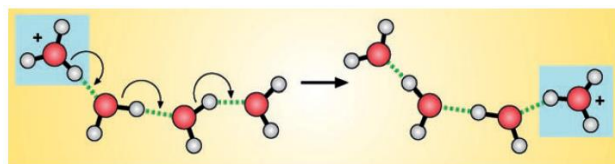


Figura 2.9. Transporte protónico en agua a través de ruptura y formación de puentes de hidrógeno.

Se han propuesto la formación de aductos protón- H_2O , $H_5O_2^+$ (ion Zundel) y $H_9O_4^+$ (ion Eigen) [34,35], donde el transporte sucede debido a una “difusión estructural” entre estos dos aductos, exhibiendo reordenamiento del puente de hidrógeno. La suma de estos reordenamientos entre iones Zundel y Eigen, resulta en el transporte neto de una carga protónica, aumentando la difusión del protón en el sistema.

En una membrana polimérica perfluorada, la transferencia protónica por mecanismo de Grotthuss sucede a través de saltos entre los grupos sulfónicos en el polímero [10].

El mecanismo de difusión vehicular (Figura 2.10) consiste simplemente en el transporte de moléculas de agua protonadas a través del medio acuoso debido a una diferencia de potenciales electroquímicos, donde el agua actúa como un “vehículo” en el transporte.

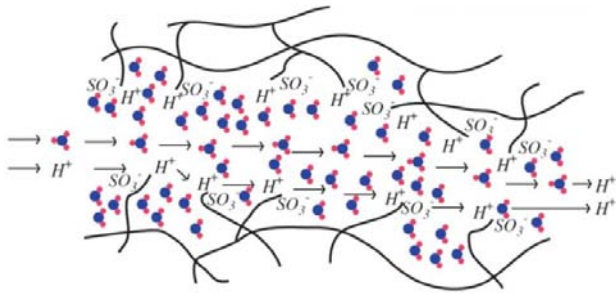


Figura 2.10. Mecanismo de difusión vehicular [10].

Los mecanismos ocurren de manera simultánea, pero contribuyen en diferente proporción dependiendo de las condiciones del sistema. En agua, la contribución dependerá de la temperatura, presión, concentración y tipos de iones presentes [34]. En un sistema de membrana perfluorada, dependerán principalmente del contenido de grupos sulfónicos, la morfología de la nanoestructura formada y el contenido de agua [36,37].

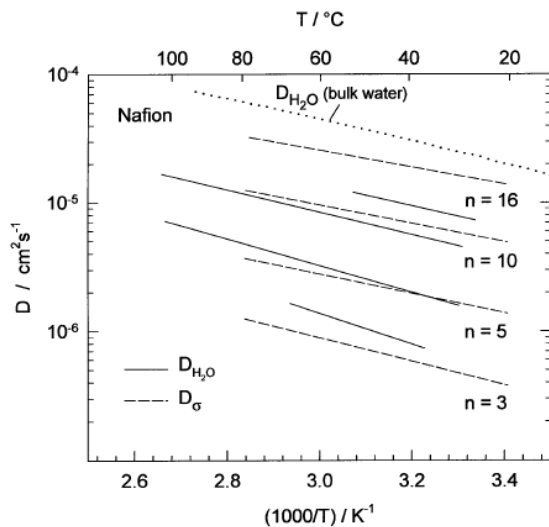


Figura 2.11. Aumento del coeficiente de difusión del protón en una membrana de Nafion 117 con el aumento de la hidratación de la membrana y la temperatura [34].

En la Figura 2.11 se observa que, el coeficiente de difusión del protón y el coeficiente de autodifusión de agua en agua en Nafion 117 aumenta con la hidratación de la membrana, es decir, cuando hay mayor número de moléculas de agua por grupo sulfónico (n), además de un aumento con la temperatura del sistema. Se observa un comportamiento tipo Arrhenius, donde el $\text{Log } D$ (coeficiente de difusión) depende linealmente del inverso de la temperatura [38].

2.2.4 Tipos de membranas utilizadas en celdas de combustible tipo PEM.

Debido a la problemática descrita con anterioridad de utilizar membranas perfluoradas en este tipo de sistemas, se ha propuesto el uso de diferentes polímeros alternativos. En general se pueden clasificar como:

- Perfluorados
- Parcialmente fluorados
- No fluorados (alquílicos o aromáticos)
- Mezclas ácido-base
- Otros

2.2.4.1 Membranas sintetizadas a partir de polímeros perfluorados.

Estas membranas son preparadas a partir de polímeros comerciales tipo Nafion, Flemion, Aciplex, etc. Su comportamiento ha sido descrito con anterioridad (Sección 2.2.1) De manera

general, presentan buenas propiedades mecánicas y de transporte para la aplicación en celdas de combustible de hidrógeno y metanol, pero sus principales desventajas son: alto costo, pérdida de eficiencia en el transporte de protón a temperaturas mayores a 100 °C y alta permeabilidad a metanol.

2.2.4.2 Membranas sintetizadas a partir de polímeros parcialmente fluorados.

Los polímeros parcialmente fluorados consisten en un esqueleto perfluorado, con cadenas aromáticas o hidrocarbonadas unidas covalentemente al esqueleto. Las cadenas pueden ser funcionalizadas con grupos ácidos. Se logra obtener un material más fuerte pero menos duradero comparado con un polímero perfluorado [16], además de una menor eficiencia.

2.2.4.3 Membranas no fluoradas.

Estas membranas no contienen átomos de flúor en su estructura polimérica, generalmente contienen anillos aromáticos funcionalizados con grupos ácidos. Estos polímeros presentan un menor costo que los polímeros fluorados y además su estructura permite la adición de grupos polares colgantes [10,16] para favorecer la conducción. Además, estos grupos colgantes polares favorecen la hidratación de la membrana en un gran intervalo de temperaturas, la descomposición térmica puede disminuir con un diseño molecular adecuado y

su reciclaje puede llevarse a cabo utilizando métodos convencionales.

En esta categoría los polímeros que han mostrado resultados más prometedores contienen grupos aromáticos hidrocarbonados o heterocíclicos, los polímeros más estudiados son:

- Poliestireno sulfonado (SPS)
- Poli aril éter cetonas (PAEK's)
- Poli éter sulfonas (PESF's)
- Poliimididas
- Polibencimidazoles

La adición de grupos ácidos (generalmente ácido sulfónico) se realiza mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática o mediante la formación de copolímeros con monómeros que contengan en su estructura el grupo ácido.

Centrándose en que el grupo polar adicionado es un ácido sulfónico, la vía de post-sulfonación en estos polímeros es común, ya que este tipo de reacciones generalmente son sencillas, bajo un mecanismo de sustitución electrofílica aromática (SEA) utilizando ácido sulfúrico concentrado, fumante, ácido clorosulfónico (SNA) o SO_3 . Una clara desventaja de este método de síntesis es el poco control que se tiene sobre el grado de adición del grupo, *i.e.* el grado de sulfonación es difícil de controlar [39]. El porcentaje de grado de sulfonación (%GS) se puede definir como el número de monómeros sulfonados en relación con el no número de monómeros no sulfonados (Ecuación 2.5). A mayor %GS, mayor no. de equivalentes ácido sulfónico añadidos a la estructura.

$$\%GS = \frac{n(-SO_3H)}{n(\text{monómero totales})} \times 100\% \quad \dots (2.5)$$

Otras desventajas del método son, la posición donde se añade el grupo puede variar sin un diseño molecular apropiado, añadiendo grupos electroattractores o electrodonadores para favorecer una posición de sustitución específica, además del efecto estérico. También existe la posibilidad de reacciones colaterales y degradación del polímero base [40] debido al medio de reacción tan agresivo. Sin embargo, este método ha sido ampliamente utilizado debido al costo relativamente bajo del proceso y disponibilidad comercial de reactivos sulfonantes.

2.2.5. Poliestireno sulfonado (SPS).

El poliestireno sulfonado o SPS por sus siglas en inglés sulphonated polystyrene (Figura 2.12) ha sido utilizado en celdas de combustible desde los años 60 en el programa GEMINI de la NASA. Actualmente, presenta la ventaja de que el poliestireno está disponible comercialmente a un bajo costo.

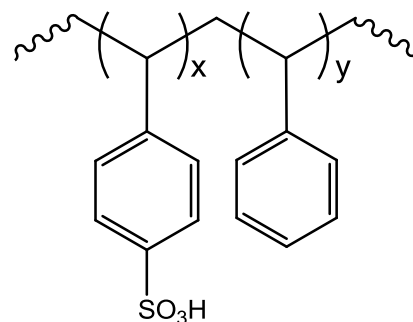


Figura 2.12. Estructura del poliestireno parcialmente sulfonado. El grado de sulfonación dependerá de la relación entre X y Y.

Una vía de funcionalización del poliestireno es la post-sulfonación a partir del reactivo comercial, la reacción se puede llevar a cabo utilizando un agente sulfonante suave (sulfato de acetilo) [41–43], porque un SPS con alto grado de sulfonación puede disolverse en agua [43] y limitar cualquier tipo de aplicación en esta área. Se ha observado un incremento en las propiedades de transporte (protón y metanol) al aumentar el %GS en el material, ya que al tener mayor no. de grupos sulfónicos, se favorece el transporte de estas dos especies. A pesar de que han alcanzado conductividades altas y comparables al Nafion, la estabilidad mecánica de estas membranas es pobre comparada con esta referencia [44], además de una toma excesiva de agua, por lo que se cuestiona su durabilidad en una celda de combustible. En la Tabla 2.2 se muestran los resultados obtenidos para una membrana de SPS.

2.2.6 Poliaril éter cetonas (PAEK's).

Este grupo es uno de los candidatos más fuertes a competir con Nafion, debido a la incorporación de varios anillos aromáticos en la estructura se aumenta la estabilidad térmica y mecánica de la membrana que junto con la adición de grupos ácidos se alcanzan conductividades adecuadas [10,16,44,45], así como un coeficiente de difusión a metanol menor al Nafion y un menor costo [46,47].

El polímero más estudiado en esta categoría y utilizado como referencia es la poli éter éter

cetona sulfonada (SPEEK, Figura 2.13), la poli éter éter cetona (PEEK) es fabricado por la compañía Vitrex y se encuentra disponible comercialmente. Este termoplástico con estructura aromática posee buenas propiedades para su aplicación en PEM tanto de hidrógeno como metanol. La SPEEK posee buenas propiedades mecánicas, térmicas y buena conductividad [48,49].

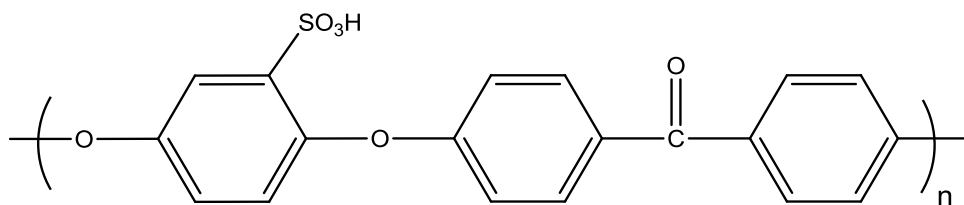


Figura 2.13. Estructura de la SPEEK.

La sulfonación de la PEEK se ha realizado por medio de post-sulfonación [50,51] y polimerización directa utilizando monómeros sulfonados [48]. Por medio de la post-sulfonación, además de las desventajas ya dichas, la reacción con PEEK es muy lenta y se necesitan largos tiempos de reacción (240 h para un %GS cercano al 80%) para alcanzar un alto grado de sulfonación y por lo tanto una mayor conductividad, pero con un %GS mayor al 70% las membranas se vuelven solubles en MeOH [52], descartando inmediatamente cualquier aplicación para DMFC.

Utilizando polimerización directa de polímeros sulfonados, se obtuvo una SPEEK con propiedades ligeramente mejores que la obtenida por sulfonación directa. No obstante, el costo es mayor.

2.2.7 Derivados de SPEEK.

Una gran desventaja encontrada en polímeros como SPEEK y PESF's es que presentan poca durabilidad en condiciones de trabajo de la celda de combustible, debido a una combinación de

degradación oxidativa e hidrolítica. Reacciones que se ven favorecidas (hidrólisis de éteres) por la incorporación de un grupo ácido [53]. Tratando de disminuir este efecto, a la cadena polimérica principal se añade un grupo colgante (generalmente un anillo aromático), donde se posiciona el grupo ácido sulfónico [54]. Esta metodología mostró ser efectiva, obteniendo

polímeros estables y con buena conductividad protónica [55]. Además, la reacción de sulfonación utilizando ácido sulfúrico concentrado comparada con la sulfonación de PEEK pudo ser acelerada gracias al diseño molecular del polímero.

Tabla 2.2. Comparación de propiedades macroscópicas de Nafion, SPEEK y derivados.

Polímero	CIP (meq/g)	Conductividad (mS/cm)	D_{MeOH} (cm ² /s) $\times 10^{-7}$	Estructura	Ref.
Nafion 117	0.91	150 (90 °C)	20 (25 °C)		[48]
Nafion 112	0.90	77 (80 °C)	50 (80 °C)		[56]
Poliestireno sulfonado (SPS)	1.41	86 (60 °C)	11.9 (60 °C)	1	[43]
SPEEK (post- sulfonación)	1.82	Aprox. 200 (80 °C)	5.8 (25 °C)	2	[57]
SPEEK (copolimerización directa)	1.31	67 (80 °C)	20 (80 °C)	3	[48]
SPEEKK (A)	1.57	63 (80 °C)	6.6	4	[39]
SPEEKK (B)	1.55	91 (70 °C)	-	5	[58]
Ph-SPEEKK	1.76	85 (80 °C)	21 (80 °C)	6	[55]
PESF (A)	1.5	160 (90 °C)	-	7	[59]

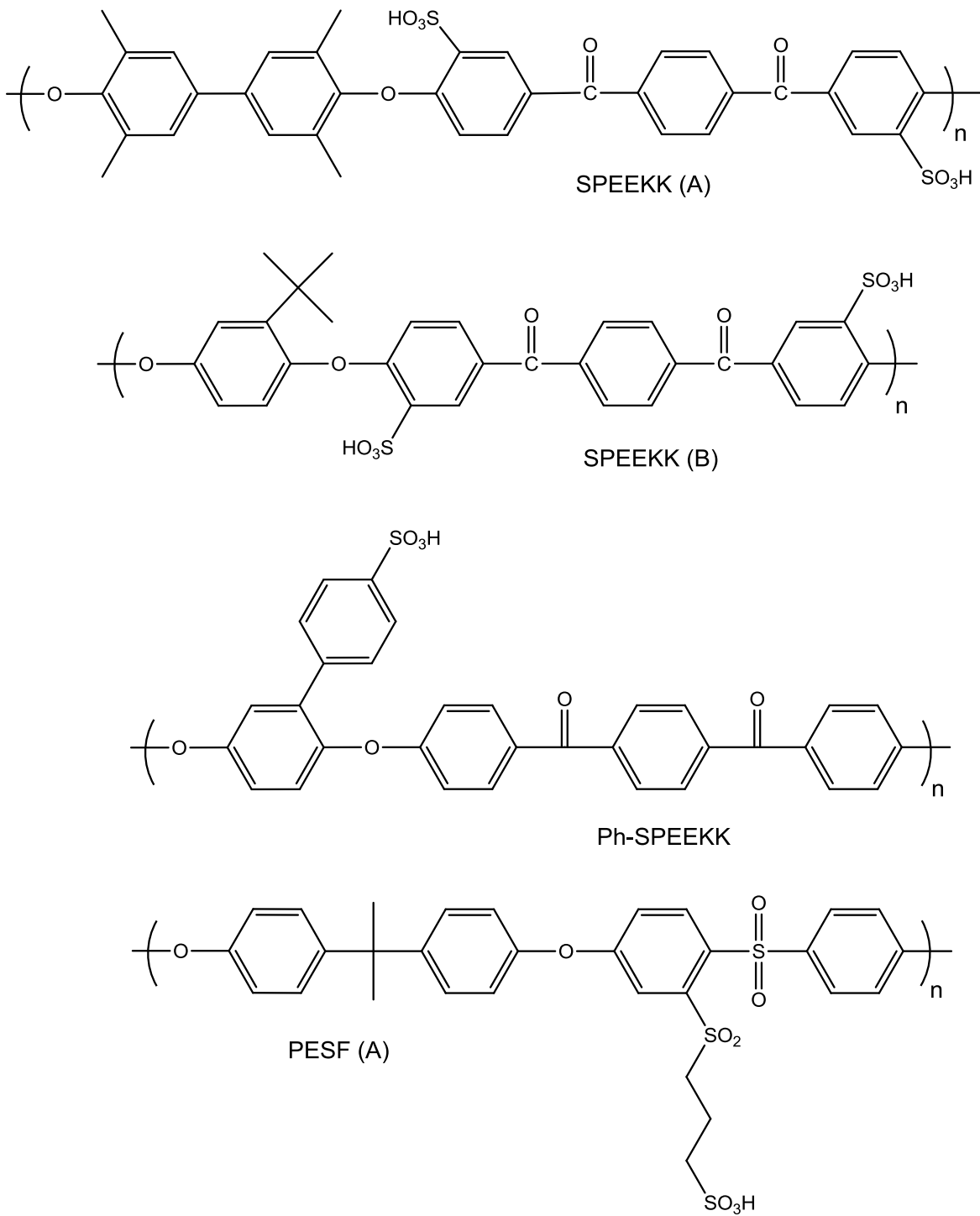


Figura 2.14. Estructuras de los polímeros asociados a la Tabla 2.2.

2.3 Materiales híbridos.

De manera general, un material híbrido se conoce como aquél en que se mezclan dos fases a nivel molecular [60]. Las fases pueden ser de diferente naturaleza química, pero en general los materiales híbridos están formados por una fase orgánica y otra fase inorgánica. Estos materiales se pueden clasificar dependiendo del tipo de interacción o fuerza existente entre

ambas fases (Figura 2.15); estas interacciones pueden ser:

- Fuerzas de van der Waals
- Puentes de hidrógeno
- Enlace iónico
- Enlace coordinado
- Enlace covalente

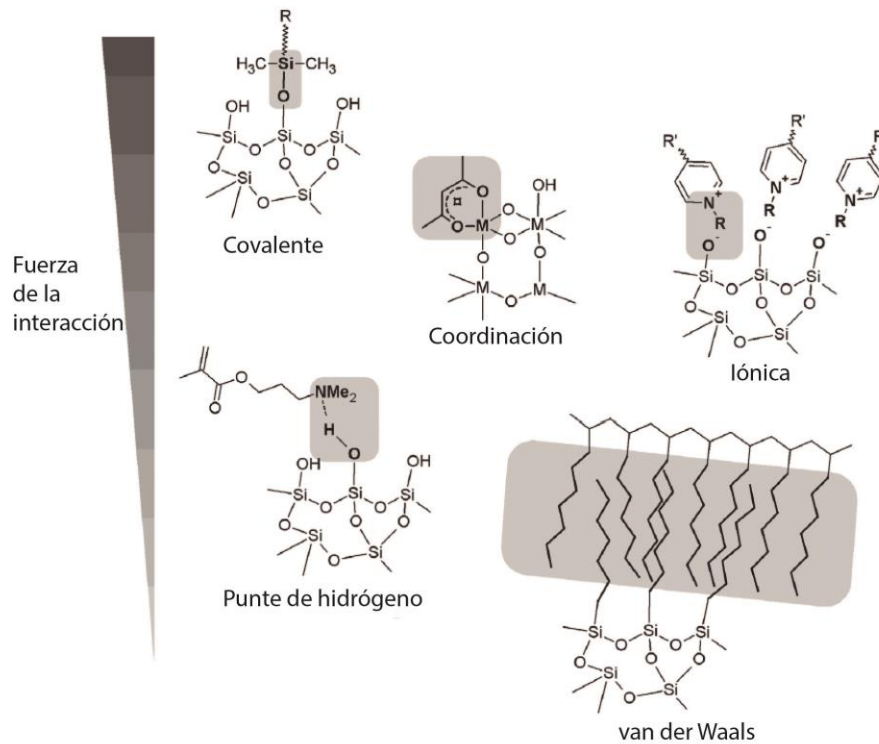


Figura 2.15. Esquema de la fuerza de interacción en diferentes sistemas químicos [60].

Además, tomando como criterio el tipo de interacción, se pueden llamar materiales híbridos de clase I a los materiales donde las interacciones entre las fases son débiles y materiales híbridos de clase II a los materiales

donde las interacciones entre las fases son fuertes.

El objetivo de sintetizar este tipo de materiales es aprovechar las características de los componentes orgánico e inorgánico y

conjuntarlas en un solo material homogéneo. Debido a la amplia gama de materiales híbridos que pueden ser sintetizados se han encontrado aplicaciones en diversos campos como óptica, electrónica, almacenamiento y conversión de energía, catálisis, sensores y membranas [61].

2.3.1 Membranas híbridas.

Como se mencionó con anterioridad, los polímeros perfluorados y los no fluorados aromáticos tienen ciertas desventajas en cuanto su aplicación en sistemas de celda de combustible. Deseando mejorar sus características, se han incorporado fases tanto inorgánicas como orgánicas a polímeros sulfonados, generalmente modificaciones a Nafion y SPEEK. En general, se busca aumentar la conductividad evitando la deshidratación de la membrana a altas temperaturas ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [62], así como disminuir la permeabilidad del MeOH de ánodo a cátodo a través de la membrana (en DMFC) [63] y mejorar la estabilidad mecánica, térmica y química [64]. Todo esto dada la posibilidad de controlar la relación entre los dominios hidrofóbicos e hidrofílicos de la membrana [65] con la adición de estos componentes. Sin embargo, se debe tener cuidado ya que al incorporar un componente adicional en la membrana se disminuye la concentración de los grupos sulfónicos y la conductividad puede disminuir [66].

Se han investigado diferentes tipos de materiales para preparar membranas híbridas, entre ellos la montmorillonita (arcilla), sílica, SiO_2 , ZrO_2 , PBI (polibencimidazoles), SPEEK,

alcohol polivinílico, polisiloxanos y líquidos iónicos [41,63–65,67–70].

2.3.2 Proceso sol-gel y polisiloxanos.

El proceso sol-gel involucra dos pasos, una hidrólisis de alcóxidos metálicos seguida de una policondensación (Figura 2.16), catalizados por un ácido o una base, donde los precursores (moléculas pequeñas) forman estructuras poliméricas complejas en 3D [60,71]. Las ventajas de esta síntesis es que permite la preparación de vidrios y materiales cerámicos a baja temperatura con alta pureza y homogeneidad [72]. Además, debido al tipo de reacción y a las condiciones, se pueden incorporar oligómeros con sustituyentes orgánicos que son estables bajo el medio de reacción [73], permitiendo la formación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [72–75] conocidos como cerámicos u ormosils.

El proceso sol-gel basado en compuestos de silicio ha sido muy estudiado, debido principalmente a la relativa facilidad de incorporar fácilmente sustituyentes orgánicos con silanoles modificados en los polímeros formados [60,61]. En reacciones sol-gel donde están involucrados siloxanos como precursores, pueden formarse cadenas lineales o anillos [60,76]. La estructura final del producto formado depende de las condiciones de reacción, catalizador utilizado y naturaleza de los precursores. [60,72,74,77].

Se ha reportado que el entrecruzamiento puede disminuir el hinchamiento en membranas

poliméricas [78], además de que la degradación observada al incrementar el grado de sulfonación de polímeros aromáticos [45] puede ser disminuida [79]. Se logran mejorar propiedades térmicas, mecánicas y resistencia a un ambiente oxidante [80].

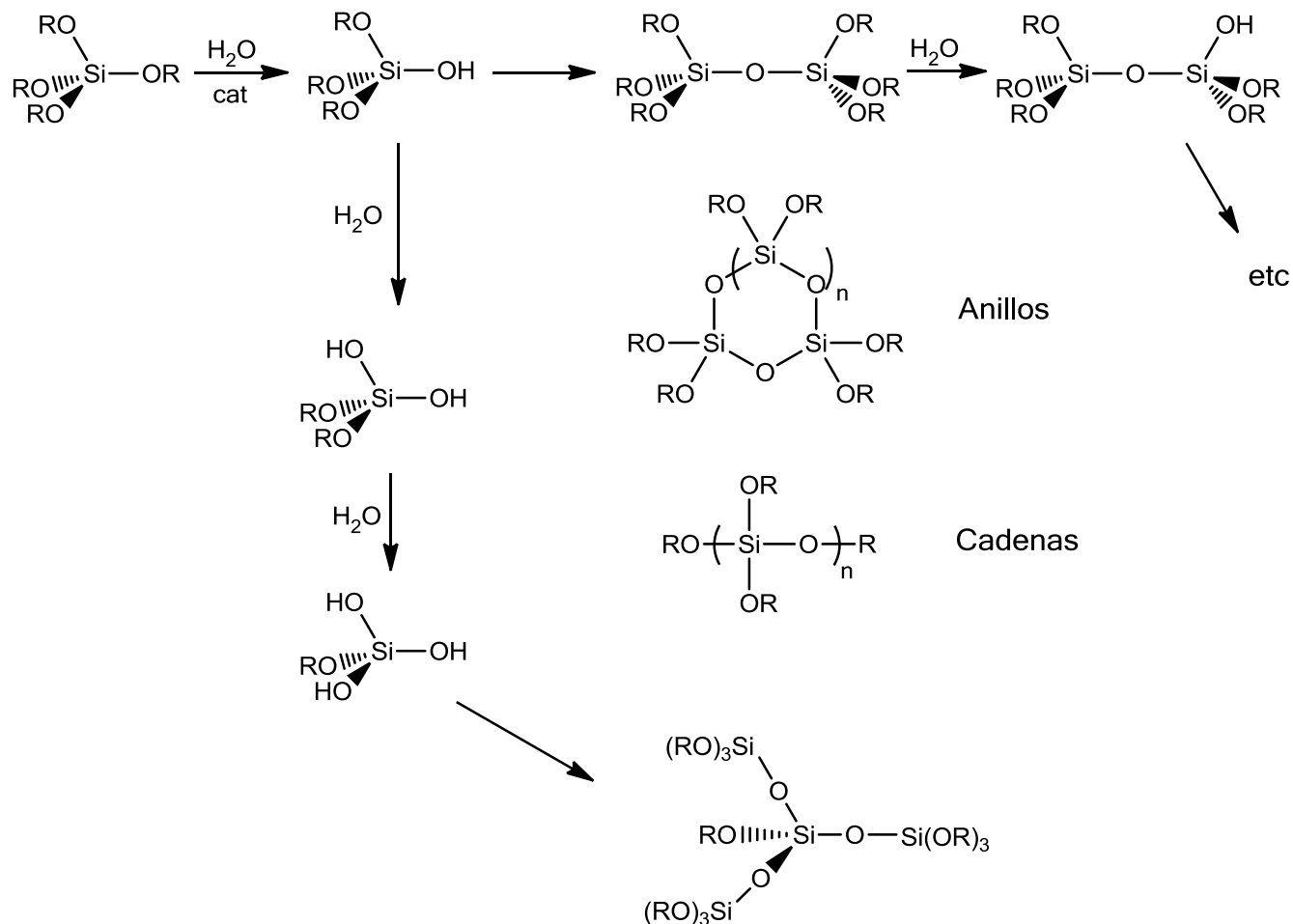


Figura 2.16. Pasos fundamentales en el proceso sol-gel de un tetraalcoxisilano. Modificado de [60].

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis.

La adición de una fase orgánica-inorgánica de polisiloxanos a una fase polimérica de Ph-m-SPEEKK permitirá obtener una membrana híbrida con mejores propiedades electroquímicas y un menor coeficiente de difusión a metanol que una membrana a base del polímero sin modificar.

3.2 Objetivo general.

Preparar una membrana híbrida a base de Ph-m-SPEEKK y una fase de polisiloxanos conteniendo PDMS y un entrecruzante (TEOS o PTMS) y evaluar el efecto de la relación polímero: fase de polisiloxanos en la toma de agua, conductividad protónica a diferentes temperaturas y humedades relativas, y del coeficiente de difusión de metanol a diferentes temperaturas.

3.3 Objetivos particulares.

- Sintetizar los polímeros Ph-m-PEEKK y Ph-m-SPEEKK y caracterizarlos por espectroscopía de FTIR y RMN para determinar su estructura molecular.
- Sintetizar la fase de polisiloxanos con base en el oligómero PDMS y como entrecruzantes TEOS o PTMS. Caracterizar el producto por FTIR para determinar diferencias estructurales.
- Preparar membranas híbridas empleando el polímero Ph-m-SPEEKK (previamente sintetizado) y una fase de polisiloxanos a base de polidimetilsiloxano en presencia de un entrecruzante (TEOS o PTMS) conteniendo diferentes proporciones polímero:fase de silanos (10, 15 y 20% p/p).
- Determinar la conductividad protónica de las membranas híbridas a 30 y 80 °C con una humedad relativa entre el 50 y 95%
- Determinar el coeficiente de difusión a metanol de las membranas híbridas a 20 y 60 °C.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos.

4.1.1 Síntesis de Ph-m-SPEKK.

Algunos reactivos se secaron previo a su uso: el tolueno (J. T. Baker, 99.9%) con Na/Benzofenona, la N,N-dimetilacetamida (DMAc, Aldrich, 99%) con malla molecular, la 2-fenilhidroquinona (Aldrich, 97%), el 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno (Aldrich, 98%) y el K_2CO_3 (Meyer, 99%) a 120 °C en la estufa. El H_2SO_4 concentrado (J. T. Baker, 97.8%) y el etanol (J. T. Baker, 99.9%) se utilizaron tal como se recibieron.

4.1.2 Síntesis de la fase de polisiloxanos.

Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) con terminaciones OH con peso molecular promedio de 550 g/mol (99%, Aldrich), tetraetilortosilicato (TEOS, $Si(OCH_2CH_3)_4$, 98%, ABCR), feniltrimetoxisilano (PTMS, $C_6H_5Si(OCH_3)_3$, 97%, ABCR), HCl (37%, reactivo ACS, Aldrich), isopropanol ($\geq 99.5\%$, Química Meyer), THF (100%, J. T. Baker). Los reactivos se utilizaron tal como se recibieron.

4.1.3 Preparación de membranas híbridas.

Dimetilsulfóxido (DMSO, 99.9%, Aldrich). El disolvente fue utilizado tal cual se recibió.

4.1.4 Determinación del coeficiente de difusión de MeOH en las membranas.

MeOH (99.9%, J. T. Baker). El reactivo fue utilizado tal cual se recibió.

4.2 Procedimientos experimentales.

4.2.1 Síntesis de Ph-m-PEKK.

El procedimiento para la síntesis del polímero Ph-m-PEKK está basada en la reportada por B. Liu y colaboradores [56,81].

En un matraz bola de tres bocas adaptado con un termómetro, una entrada para N_2 y una trampa de Dean-Stark con condensador (Figura 4.1), se agregaron 100 mL de DMAc y se purgó el sistema por 10 min con nitrógeno; se adicionaron 23.0 g (0.12 mol) de fenilhidroquinona, 21.80 g (0.16 mol) de K_2CO_3 y 250 mL de tolueno y se agitó por 1 h (20 min). Posteriormente, se añadieron 39.45 g (0.12 mol) de 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno y 150 mL más de DMAc [Volumen total = 250 mL (DMAc) + 250 mL (tolueno)]. La reacción se dejó a reflujo (120 °C) por 8 h y se destiló la mezcla azeotrópica tolueno/agua (aproximadamente 255 mL), una vez destilada la mezcla se agregaron 250 mL de DMAc para mantener un volumen total de 500 mL y se dejó a reflujo por 50 horas más, se observó que la mezcla de reacción se volvía más viscosa conforme transcurría el tiempo.

El polímero formado se precipitó en EtOH, se filtró y se dejó secar. Se purificó a reflujo por 24 h en una mezcla EtOH/agua. Se dejó secar el polímero a 80 °C por 3 días hasta peso constante.

4.2.2 Sulfonación de Ph-m-SPEEKK.

En un matraz bola de 2 L se colocaron 500 mL de H₂SO₄ concentrado y se agregaron 10.00 g de Ph-m-PEEKK bajo agitación vigorosa a diferentes tiempos de reacción 1.0, 2.5, 5.0, 16.0 y 24.0 h. El polímero sulfonado se precipitó en hielo y se lavó con agua desionizada hasta pH neutro. El producto se secó a 80 °C hasta peso constante.

4.2.3 Síntesis de la fase de polisiloxanos.

La síntesis del polímero híbrido orgánico-inorgánico está basada en los estudios de Wilkes y colaboradores [72,74,81].

4.2.3.1 Utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como entrecruzante.

La fase de siloxanos (Figura 4.3) se sintetizó pesando con precisión 1 g de polidimetilsiloxano (PDMS) y el 50% en peso de TEOS respecto al PDMS. En un matraz bola de 25 mL se agrega el PDMS seguido de 993 μL de 2-propanol y 248 μL de THF que actúan como disolventes, posteriormente se agregan 0.5 g de TEOS, 86 μL de H₂O y finalmente 22 μL de HCl concentrado

como catalizador. La mezcla de reacción se coloca a reflujo con agitación vigorosa durante 20 min. La mezcla de reacción se dejó reposar por 2 h y se determinó la densidad de la fase.

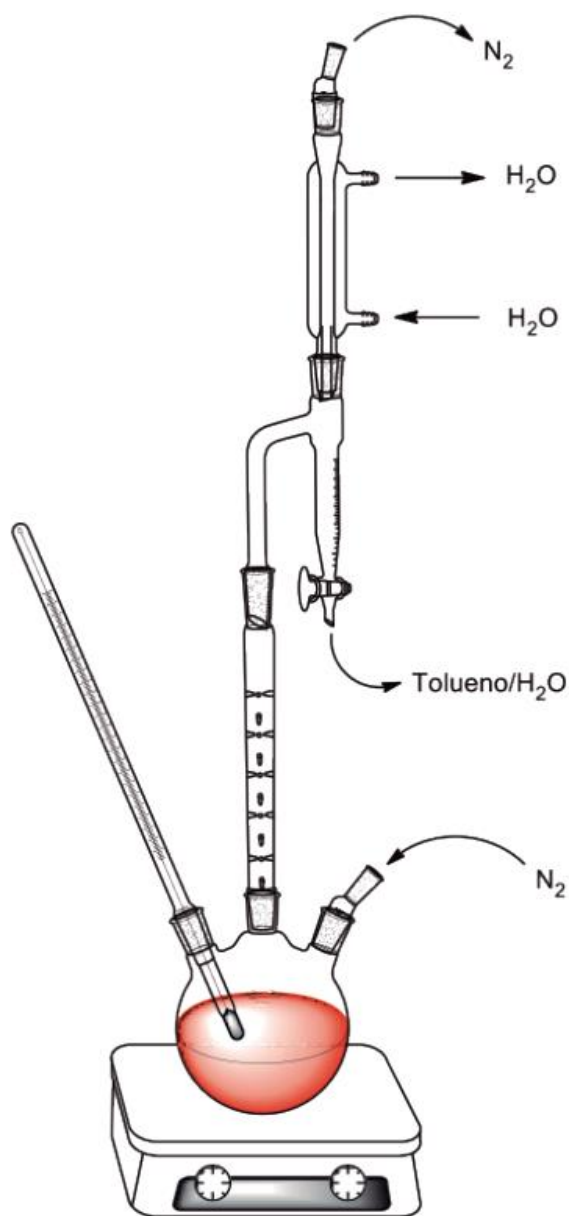


Figura 4.1. Montaje de reacción para la síntesis de Ph-m-PEEKK.

4.2.3.2 Utilizando feniltrimetoxisilano (PTMS) como entrecruzante.

La fase de siloxanos (Figura 4.3) se sintetizó pesando con precisión 1 g de PDMS y el 50% en masa de PTMS. En un matraz bola de 25 mL se agrega el PDMS seguido de 1043 μL de 2-propanol y 262 μL de THF que actúan como

disolventes, posteriormente se agregan 0.5 g de PTMS, 68 μL de H_2O y finalmente 23 μL de HCl de ácido concentrado como catalizador. La mezcla de reacción se coloca a reflujo con agitación vigorosa durante 40 min. La mezcla de reacción se dejó reposar por 2 horas y se determinó la densidad de la fase.

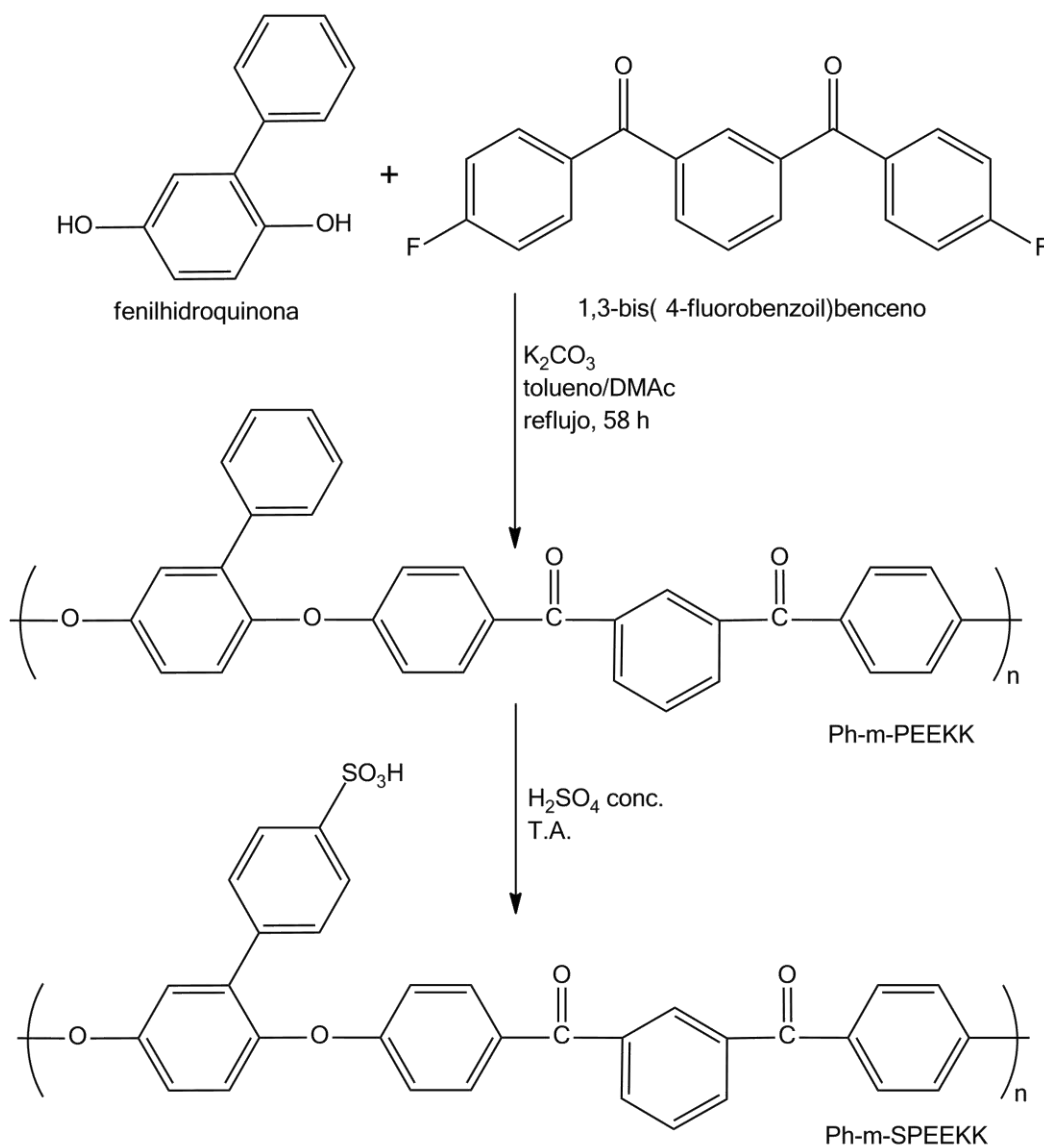


Figura 4.2. Esquema de reacción de dos pasos para la síntesis de Ph-m-SPEEKK.

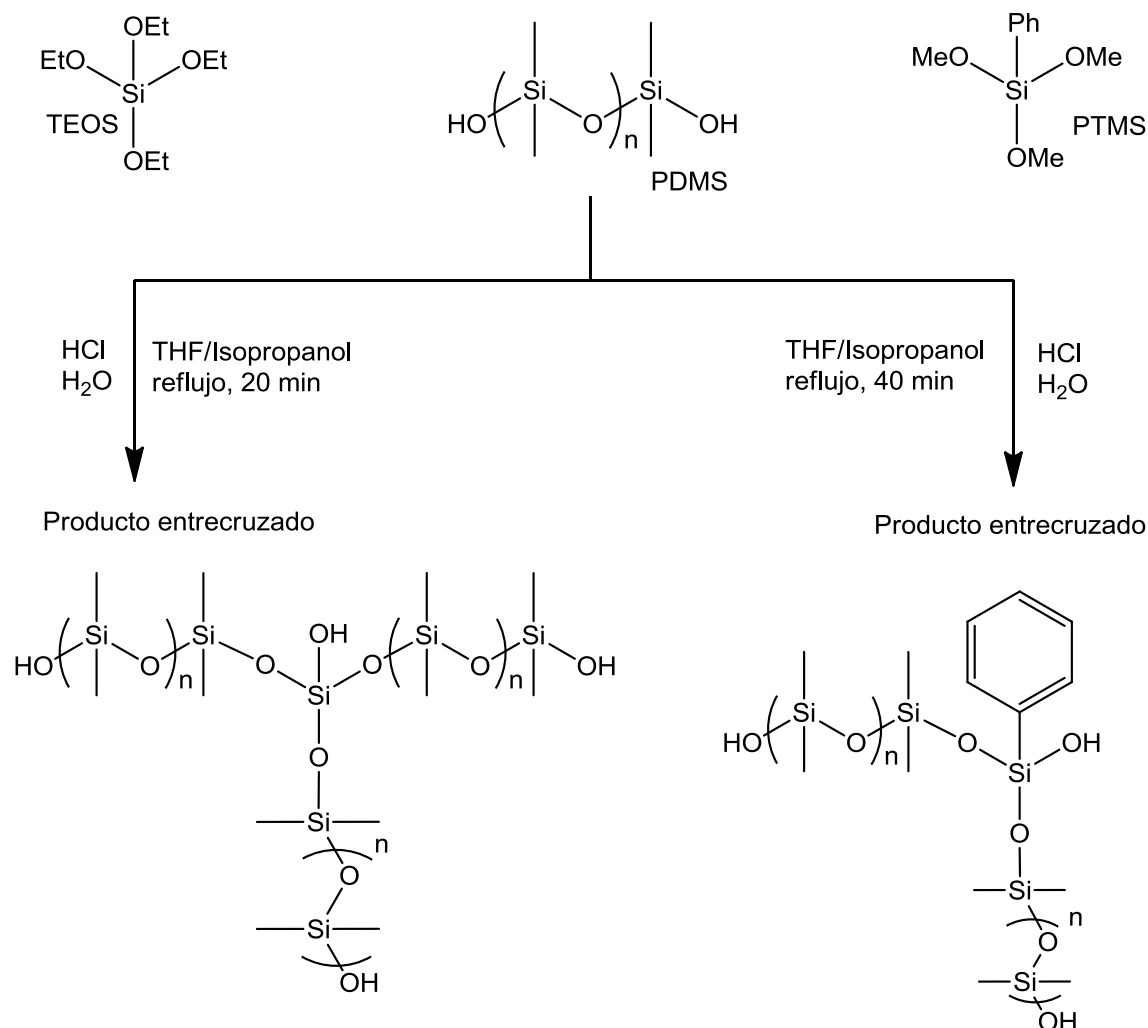


Figura 4.3. Esquema de síntesis de las fases de polisiloxanos utilizadas para la síntesis de membranas híbridas.

4.2.4 Síntesis de las membranas híbridas.

Se preparó una disolución al 5% p/v de Ph-m-SPEKK pesando 0.5 g del polímero en 10 mL de DMSO. Una vez disuelto el polímero se agregó la fase de polisiloxanos recién preparada para obtener una concentración de 10, 15 o 20% p/p de fase de polisiloxanos en la membrana (la fase de polisiloxanos se preparó cada vez para la preparación de cada membrana). La mezcla de

fases se agitó por 2 h, se filtró y se vertió en una caja Petri de vidrio. La caja se colocó en una parrilla de calentamiento nivelada y el disolvente se evaporó a 40 °C por 24 h. Posteriormente, la membrana formada se retira y se seca en estufa a 80 °C por 24 h, se retira y se sumerge en agua desionizada por 72 h para eliminar la mayor cantidad posible de DMSO remanente en la membrana, se seca

nuevamente en estufa a 80 °C hasta peso constante y se almacena en agua desionizada.

Para la preparación de membranas poliméricas de Ph-m-SPEEKK, se siguió el procedimiento anterior sin la adición de la fase de polisiloxanos.

4.3 Caracterización.

4.3.2 Espectroscopía de IR.

Se obtuvieron espectros de infrarrojo con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GX acoplado a un dispositivo ATR DureSamp IR II, SensiIR Technologies. Para cada muestra se realizaron 20 escaneos de 600 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando el software QUANT v 4.51.

4.3.3 Espectroscopía de RMN.

La caracterización del polímero sulfonado se realizó por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones mediante un espectrómetro Varian Unity Inova VNMRS de 400 MHz utilizando DMSO deuterado (CD_3)₂SO como disolvente. Los valores de desplazamiento químico (δ) mostrados se encuentran referenciados respecto a tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia interna. Los experimentos realizados fueron: ^1H , ^{13}C , COSY, HSQC, HMBC y HETCOR.

4.3.1 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 de cada muestra se realizó por cuadruplicado empleando aproximadamente 2 mg. La ecuación 4.1 fue utilizada para determinar la capacidad de intercambio protónico (CIP) [82]:

$$CIP \left(\frac{meq}{g} \right) = \frac{(\%S \div 100)}{32} \times 1000 \quad \dots (4.1)$$

Donde %S es el porcentaje de azufre en la muestra obtenido por AE.

El grado de sulfonación (%GS) fue calculado con la ecuación 4.2 [83].

$$GS (\%mol) = \frac{M_{w,p} \times CIP}{1000 - (M_{w,f} \times CIP)} \times 100 \quad \dots (4.2)$$

Donde $M_{w,p}$ es la masa molecular de la unidad estructural del polímero, $M_{w,f}$ es la masa molecular del grupo sulfónico.

3.3.3 Capacidad de absorción de agua.

La capacidad de absorción de agua (water uptake, WU), se determinó mediante análisis gravimétrico, a partir de la diferencia en peso de

la membrana hidratada a temperatura ambiente a un tiempo de 24 h y la membrana seca. Para esto las membranas hidratadas se secaron cuidadosamente para eliminar el agua superficial y se pesaron.

La ecuación 4.3 se utilizó para determinar el %WU [41].

$$\%WU = \frac{m_{hidratada} - m_{seca}}{m_{hidratada}} \times 100\% \dots (4.3)$$

4.3.4 Determinación del coeficiente de difusión a MeOH.

El coeficiente de difusión a MeOH se determinó por medio de un experimento de transporte

(Figura 4.4), donde se colocó una fase de alimentación constituida por una disolución de MeOH 4.8 M, la membrana a evaluar y una fase de recuperación constituida de agua desionizada. Ambas fases se pusieron en contacto con la membrana bajo agitación constante.

Se tomaron muestras de ambas fases cada 1h durante 8 horas de experimento. La concentración de MeOH en la fase de alimentación se determinó por refractometría, utilizando un refractómetro Anton-Paar Abbemat 300.

El experimento de transporte se realizó a temperatura ambiente (20 °C) y a 60 °C utilizando un baño de temperatura controlada.

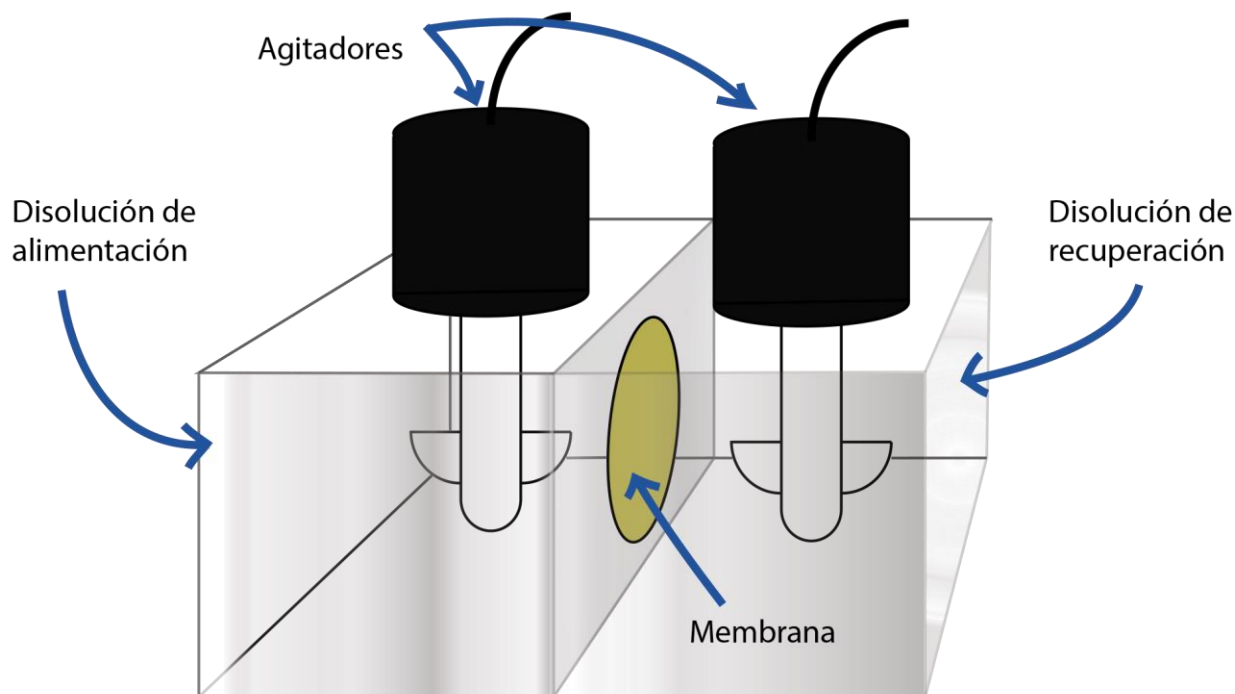


Figura 4.4. Celda de transporte utilizada en los experimentos para la determinación de D.

La curva de calibración utilizada para determinar la concentración de MeOH en la disolución de alimentación se muestra en la Figura 4.5, la Ecuación 3.4 modela dicha curva.

$$n = 1.3325 + 9.3001[MeOH]$$

$$r^2 = 0.99952 \dots (3.4)$$

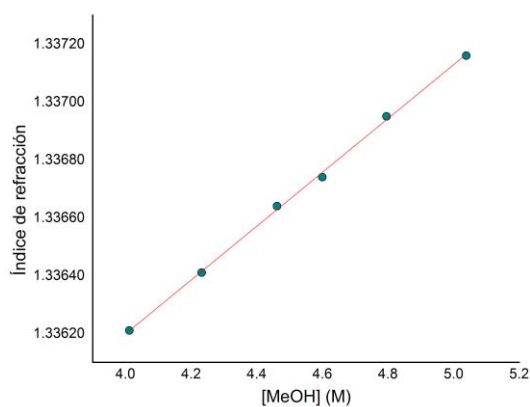


Figura 4.5. Curva de calibración para la determinación de la concentración de MeOH.

El coeficiente de difusión D , se calculó utilizando la ecuación 4.5 [43,84].

$$D \left(\frac{cm^2}{s} \right) = - \frac{K_A \cdot L \cdot V}{A \cdot C_0} \dots (4.5)$$

Donde K_A es el valor de la pendiente del gráfico $[MeOH]=f(t)$; en este caso, se determinó el cambio en la concentración de la disolución de alimentación, por lo que la pendiente es negativa, L es el espesor de la membrana

hidratada, V el volumen de la celda (90 mL), A el área de la membrana en contacto con ambas fases y C_0 la concentración inicial de MeOH en la disolución de alimentación.

4.3.5 Conductividad protónica.

La conductividad a través del plano de las membranas estudiadas se determinó por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) utilizando un analizador de fase Solartron 1260 en conjunto con un equipo Scribner MTS-740 (Figura 4.6) para controlar la temperatura y humedad relativa del sistema.



Figura 4.6. Equipo MTS-740 utilizado para la determinación de la conductividad protónica a diferentes temperaturas y humedades relativas.

Los datos experimentales de impedancia se obtuvieron con el software Z-plot y se analizaron con el software Z-View. El intervalo de frecuencias utilizado en el experimento fue de $1-10^6$ Hz con una amplitud de 15 mV. El circuito

equivalente utilizado para modelar el sistema se muestra en la Figura 4.7 [85].

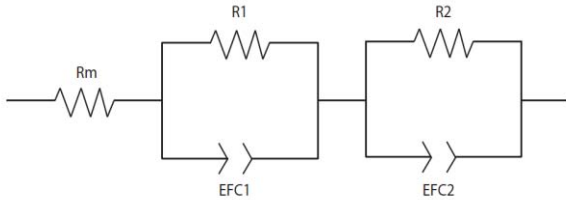


Figura 4.7. Circuito equivalente utilizado para modelar el sistema electroquímico, donde R_m es la resistencia de bulbo de la membrana y $R(1, 2)$ y $EFC(1, 2)$ representan las resistencias y capacitancias no ideales de los electrodos.

El software MTS4 se usó para controlar la temperatura y humedad relativa (HR). Los experimentos se realizaron a 30 y 60 °C, haciendo un barrido de humedad relativa de 95 a 50%. La membrana se colocó entre los electrodos a una presión de 1.5 MPa.

En la Figura 4.8 se muestra el programa de temperatura de calentamiento y barrido de humedad relativa. Se realizó un pretratamiento con N_2 por 15 min a 0% de HR, posteriormente, el %HR del sistema se fijó en 95% por 120 min, seguido de 5 pasos (90, 80, 70, 60 y 50%) de 20 min de duración cada uno; se realizó una medición de impedancia al término de cada paso.

La ecuación 4.6 fue utilizada para calcular la conductividad protónica a través de la membrana [41,86].

$$\sigma \left(\frac{S}{cm} \right) = \frac{L}{RA} \dots (4.6)$$

Donde σ es la conductividad, L es el espesor de la membrana seca, R la resistencia de la membrana y A , el área geométrica de la membrana en contacto con los electrodos. La conductividad es función de la temperatura y la humedad relativa.

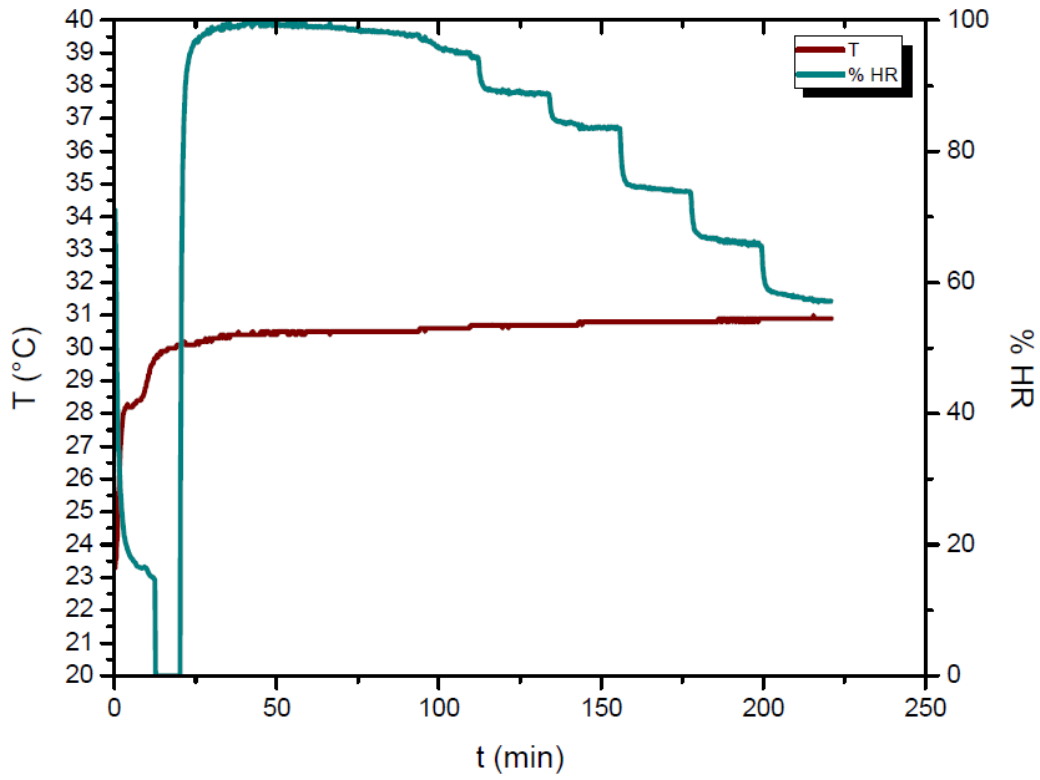


Figura 4.8. Programa de temperatura de calentamiento y humedad relativa utilizado para la medición de la conductividad protónica a 30 °C

V. RESULTADOS

5.1 Síntesis y caracterización de Ph-m-PEEKK.

Por medio de reacciones sucesivas de sustitución nucleofílica aromática entre la 2-fenilhidroquinona y el 1,3-bis(4-fluorobenzoil)benceno se obtuvo un polímero sólido color beige, se purificó y se adquirió su espectro de IR (Figura 5.1).

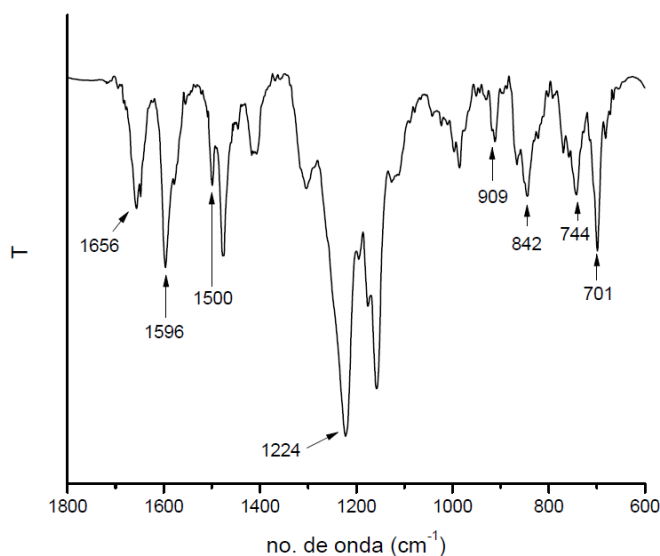


Figura 5.1. Espectro de FTIR del polímero Ph-m-PEEKK.

En el espectro de IR del polímero se pueden observar bandas características del grupo carbonilo de cetonas aromáticas en 1656 cm^{-1} , en la zona de $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas asociadas a las vibraciones fuera del plano de los anillos aromáticos, del anillo 1,3-disustituido en

909 y 701 cm^{-1} , de los anillos 1,2-disustituidos en 842 y 744 cm^{-1} y del anillo 1,2,4-trisustituido en 744 cm^{-1} . Del estiramiento C=C de los anillos se observan bandas en 1500 y 1596 cm^{-1} , del enlace éter se observa una banda intensa en 1224 cm^{-1} [87].

5.2 Síntesis y caracterización de Ph-m-SPEEKK.

Para la sulfonación de Ph-m-PEEKK se utilizó un agente sulfonante moderado, ácido sulfúrico concentrado. Conforme la reacción procede el polímero se disuelve y la mezcla de reacción toma un color naranja. Al precipitar el producto en hielo se obtiene un sólido color café. Se realizaron pruebas de sulfonación a diferentes tiempos de reacción: 1, 2.5, 5, 9, 16 y 24 h, con la finalidad de controlar la reacción obteniendo un polímero con capacidad de intercambio protónico y grado de sulfonación reproducible.

5.2.1 Caracterización por resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones.

En la Figura 5.2 se muestra la estructura propuesta para el polímero Ph-m-SPEEKK, relacionada con los espectros de RMN obtenidos. En el espectro de ^1H (Figuras 5.3 y 7.1) se observaron 13 protones magnéticamente

diferenciables. Los protones en las posiciones **5**, **6**, **8**, **9** se observan como dobletes por acoplamiento con protones en posición *orto* respecto a ellos con constantes de acoplamiento ${}^3J_{H-H}$ entre 8.0 y 8.4 Hz.

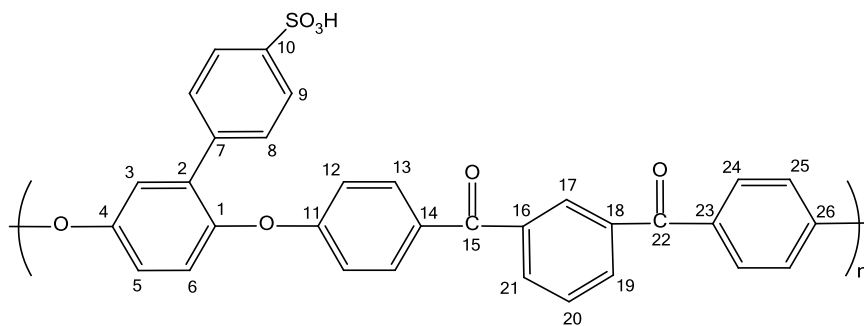


Figura 5.2 Estructura del polímero Ph-m-SPEKK con numeración asociada a los protones magnéticamente diferenciables en un espectro de RMN.

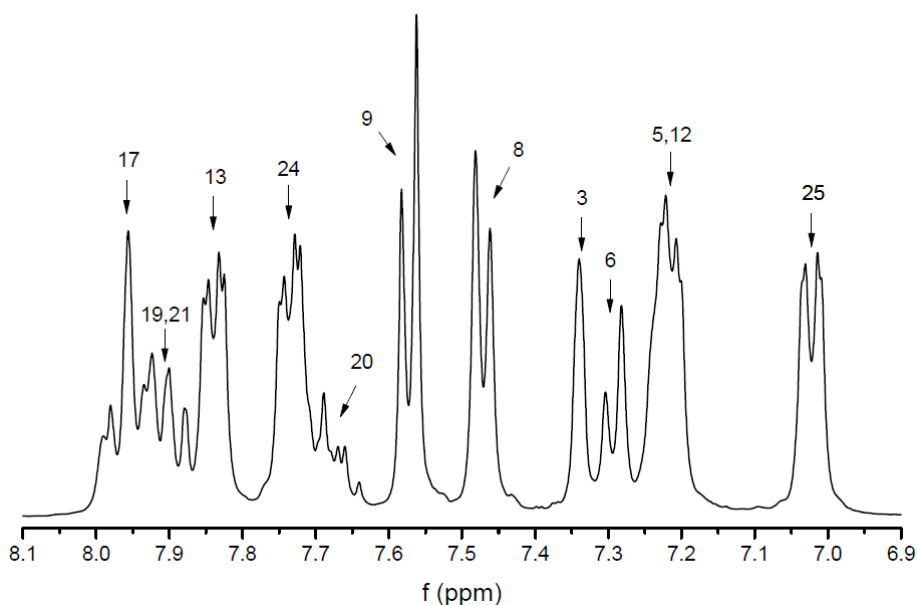


Figura 5.3 Espectro de 1H del polímero Ph-m-SPEKK a 400 MHz

Los protones en posiciones **12**, **13**, **24** y **25** aparecen como un doble de doble ya que se acoplan con protones en *orto* y *meta* respecto a ellos con constantes de acoplamiento diferentes ${}^3J_{H-H}$ (*orto*) en 8.8 Hz en todos los casos y ${}^4J_{H-H}$

(*meta*) entre 2.0 y 3.2 Hz. Para el protón **20** se observa un multiplete traslapado con la señal del protón **24**, pero se debería de observar un triplete dobleteado ya que se acopla con 2 protones en *orto* con el mismo valor de ${}^3J_{H-H}$ y

con un protón en *meta* con una $^4J_{H-H}$ menor. Por último, para los protones en posiciones **21** y **19** se observa un multiplete (son protones equivalentes) ya que cada protón se acopla con otro en *orto* y con dos en *meta*. Las constantes de acoplamiento $^1H-^1H$ observadas corresponden a las reportadas en la literatura para anillos aromáticos: $^3J_{H-H}$ (*orto*) alrededor de 8 Hz, $^4J_{H-H}$ (*meta*) alrededor de 2.5 Hz y $^5J_{H-H}$ (*para*) no se observa[88]. Los protones **3** y **17** no tienen acoplamientos significativos, por lo que aparecen como singuletes en el espectro.

El desplazamiento químico (δ) de los núcleos depende en gran parte, del apantallamiento al campo magnético aplicado, causado por la densidad electrónica en su vecindad. A mayor densidad electrónica cerca de un núcleo, mayor apantallamiento, menor la frecuencia a la cual resonará el núcleo y por lo tanto un valor menor de δ [89].

El diferente desplazamiento químico de los protones 13 y 25 se puede explicar basado en este fenómeno, en la Figura 5.4 se muestra la 4-hidroxifenil(fenil)metanona, sus formas canónicas y el híbrido de resonancia como aproximación al entorno químico de ambos protones. Se muestra que, los carbonos en posiciones orto y para a la cetona (grupo electroattractor, GEA) tienen menor densidad electrónica que los carbonos en posiciones orto y para al hidroxilo (grupo electrodonador, GED), por lo tanto, el protón 13 se encuentra menos apantallado que el 25 y su señal aparece a un valor mayor de δ .

Utilizando este razonamiento, se puede explicar el patrón de δ en el espectro de 1H .

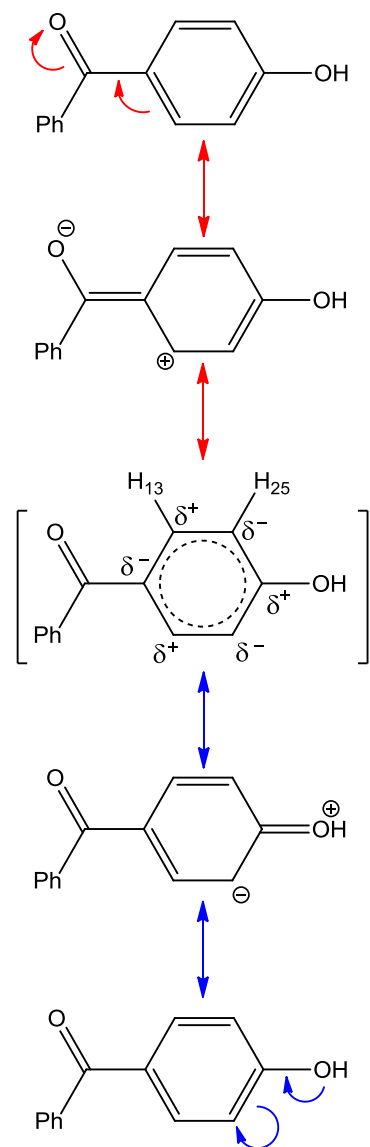


Figura 5.4. Formas canónicas e híbrido de resonancia para la 4-hidroxifenil(fenil)metanona, utilizadas para explicar el desplazamiento químico en algunos protones del polímero Ph-m-SPEKK.

En el espectro de ^{13}C (Figura 5.5) se observan 23 señales correspondientes a los 23 tipos de carbonos magnéticamente diferenciables en la molécula. Se identifican los dos carbonos del grupo carbonilo (**15** y **22**) con señales muy

cercanas en 194 ppm. Los demás carbonos se observan en la región de aromáticos, donde los más desplazados son los carbonos base de oxígeno **1**, **4**, **11** y **26** por arriba de 140 ppm. Otra señal importante es la del carbono **10** que se observa en 148 ppm ya que se encuentra unido al grupo sulfónico. Debido a que no se observa otro carbono tan desplazado como éste, se puede establecer que la sustitución electrofílica aromática (S_EA), en este caso una reacción de sulfonación, se llevó a cabo sólo en la posición **10**. Esta reacción se favorece en anillos aromáticos activados, *i.e.* con grupos electrodonadores porque ayudan a estabilizar el intermediario formado, además generalmente son orientadores orto/para en la sustitución. El polímero Ph-m-PEEKK (Figura 3.2) está compuesto de 5 anillos aromáticos, pero no todos son susceptibles a esta reacción, uno de ellos (di-sustituido) tiene dos GEA (carbonilos) en posiciones 1,3, aunque la posición meta ambos grupos está disponible el anillo está muy desactivado para la S_EA . Otros dos anillos (di-

sustituidos) poseen un GEA (carbonilo) y un GED (éter) como sustituyentes en posiciones 1,4. La posición orto al GED y meta al GEA es favorecida pero, existe impedimento estérico ya que el electrófilo (SO_3H^+) es voluminoso; lo mismo sucede con el anillo tri-sustituido con tres GED (2 éteres y un fenilo) en posiciones 1, 2 y 4, aunque el anillo está activado, el impedimento estérico no favorece la reacción. Por lo que, el anillo monosustituido es el más favorecido y se sulfona en posición para al tener el menor impedimento estérico.

Los espectros de 1H y ^{13}C así como la asignación de las posiciones de los núcleos coinciden con las reportadas en la literatura para el polímero[55].

A partir de los experimentos en dos dimensiones; COSY, HSQC y HMBC (Figuras 7.2-7.5), se pudo corroborar la estructura propuesta. Los espectros se muestran en el Anexo 1.

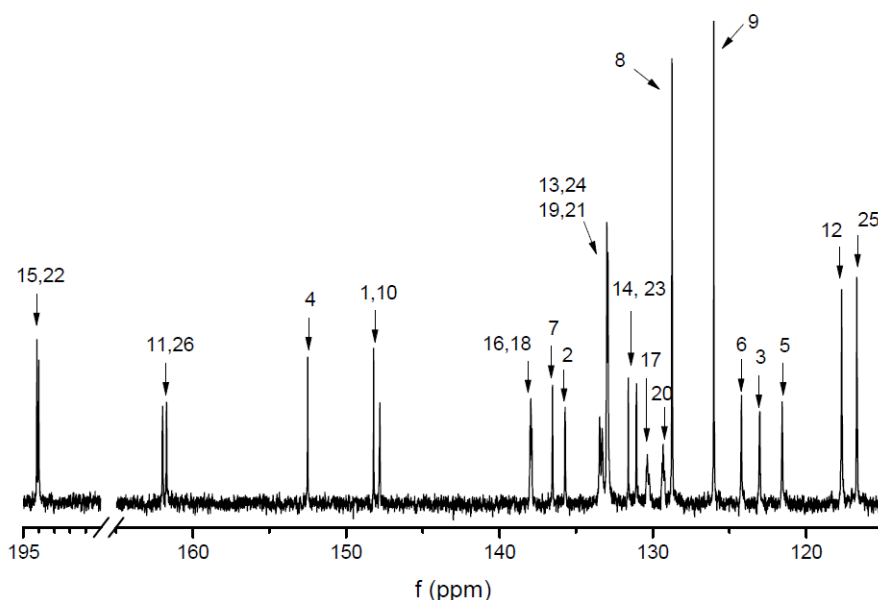


Figura 5.5. Espectro de ^{13}C del polímero Ph-m-SPEEKK a 400 MHz.

5.2.2 Caracterización por análisis elemental (AE) del polímero Ph-m-SPEEKK.

Una vez que la estructura monomérica fue propuesta por medio de RMN, se realizaron experimentos de análisis elemental para determinar el contenido de azufre en el polímero. El contenido de azufre se puede relacionar con la CIP y el %GS, tomando en cuenta que, el grupo sulfónico es un ácido fuerte y que el azufre presente proviene sólo del grupo sulfónico de cada unidad. La CIP y el %GS son función del tiempo de reacción de sulfonación, a mayor tiempo de reacción mayor sulfonación, por lo tanto la CIP y el grado de sulfonación aumentan. En la Tabla 5.1 se muestran los resultados obtenidos. Se observa un incremento súbito en el grado de sulfonación y CIP entre 1 y 2.5 h (Figuras 5.6 y 5.7), tiempo donde se alcanza un máximo en estos parámetros. Pero, a este tiempo el rendimiento de reacción alcanzado es muy pobre (Figura 5.8).

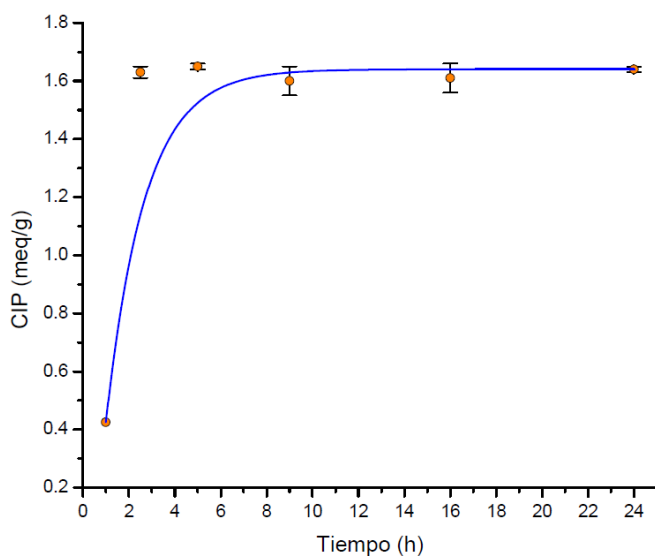


Figura 5.6. Dependencia de la CIP en función del tiempo de reacción.

Debido a que a partir de las 9 horas de reacción el rendimiento permanece constante además de la CIP y el %GS, se decidió establecer como tiempo de reacción en los experimentos subsiguientes 9 h, para obtener un polímero con CIP de 1.60 meq/g y un %GS de 86.5% con un rendimiento del 76%.

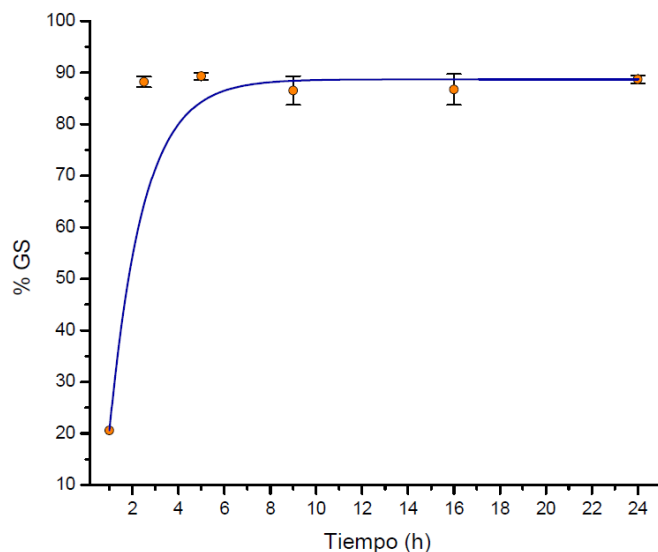


Figura 5.7. Dependencia del %GS en función del tiempo de reacción.

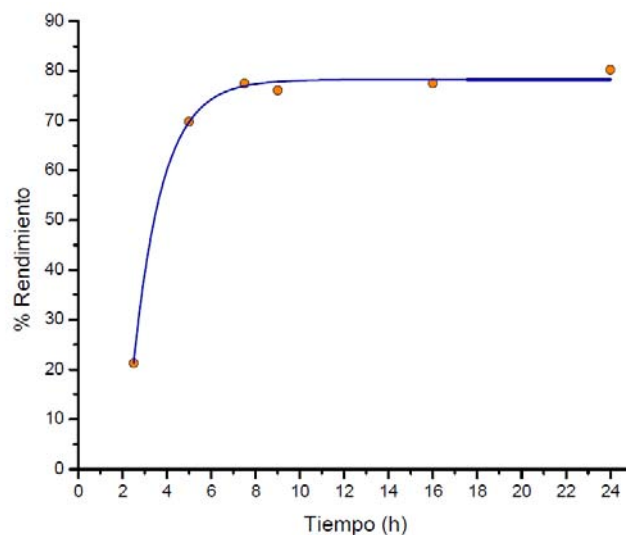


Figura 5.8. Rendimiento de la reacción de sulfonación en función del tiempo de reacción

Se ha reportado que para obtener una SPEEK con CIP alta (>1.6 meq/g) es necesario un tiempo de reacción de hasta 140 h [49,90] o aumentar la temperatura de reacción [79], pero utilizando el polímero Ph-m-SPEEK se logra disminuir el tiempo de reacción respecto a la SPEEK. Ambas reacciones involucran la formación de un intermediario carbaniónico estabilizado por resonancia, no obstante, el intermediario formado en la reacción de Ph-m-PEEK (Figura

5.9) resulta más estable que el formado con PEEK debido a que la carga se estabiliza entre dos sistemas aromáticos y en el caso de la PEEK sólo en uno. Esto explica el cambio en la velocidad de reacción entre ambos sistemas. En la figura 5.X se presenta una propuesta del mecanismo de reacción de sulfonación

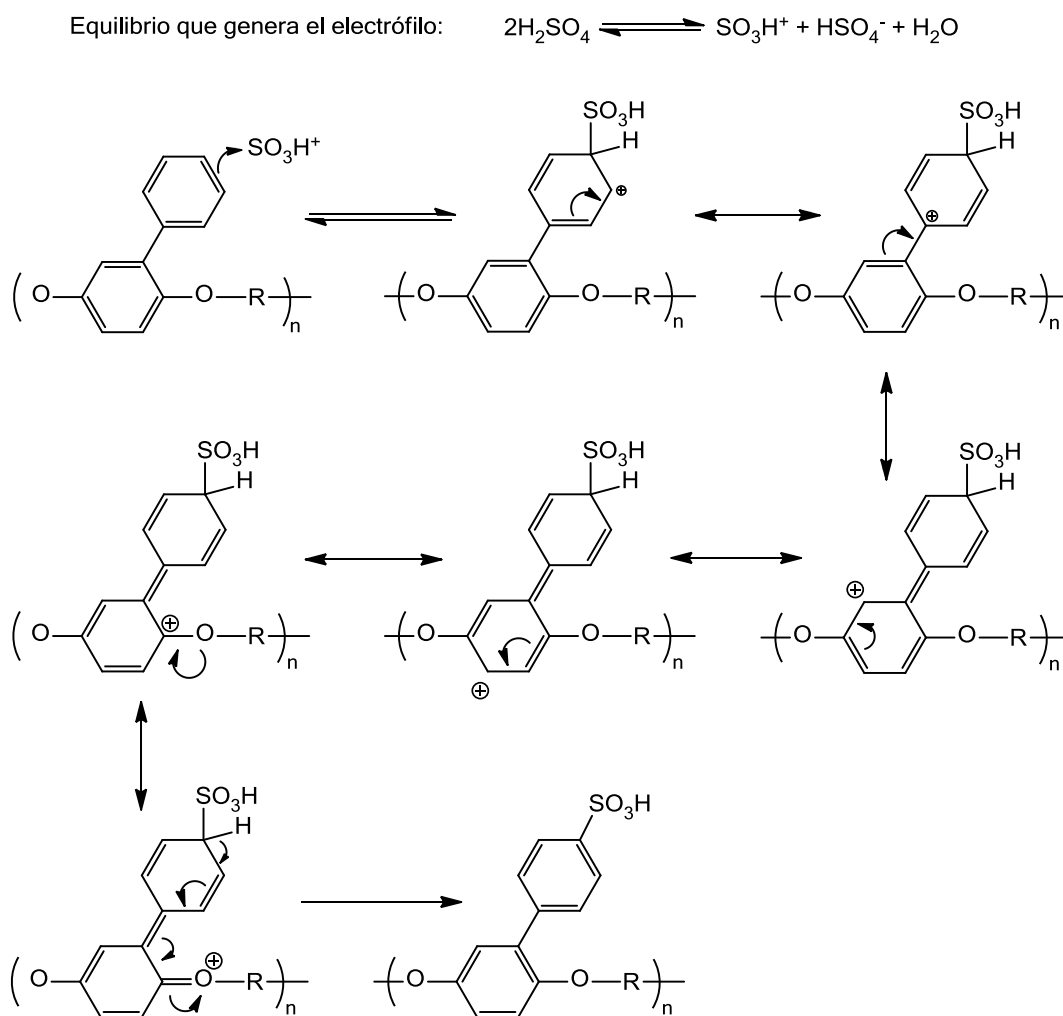


Figura 5.9. Mecanismo de reacción para la SE_EA y algunas de las formas canónicas del intermediario carbaniónico.

Tabla 5.1. CIP, %GS del polímero obtenido y rendimiento de la reacción de sulfonación de Ph-m-PEEKK.

Tiempo de reacción (h)	CIP (meq/g)	%GS (%mol)	% Rendimiento
1.0	0.43	20.6	21
2.5	1.63±0.02	88.2±1.0	70
5.0	1.65±0.01	89.3±0.7	77
9.0	1.60±0.05	86.5±2.8	76
16.0	1.61±0.05	86.7±3.0	77
24.0	1.64±0.01	88.7±0.8	80

El uso de Ph-m-SPEEKK representa una ventaja respecto a la SPEEK, ya que la reacción de sulfonación es rápida (9 h) y no es necesario aumentar la temperatura de reacción (T.A.). En el caso de los polímeros a base de hidrocarburos aromáticos sulfonados aumentar el número de grupos sulfónicos en el polímero (capacidad de intercambio protónico alta) favorece la conductividad. Sin embargo, generalmente, se llega a un compromiso entre el grado de sulfonación del polímero y su solubilidad en agua, por una parte, y por otra, con el grado de hinchamiento de membranas preparadas con el polímero.

5.3 Síntesis y caracterización de la fase de polisiloxanos.

El objetivo de incorporar esta fase orgánica-inorgánica compuesta por un oligómero y un entrecruzante es disminuir el posible hinchamiento de la membrana, aumentando la estabilidad mecánica y térmica de la membrana [41,57,80,86]. De manera general, mejorar su desempeño en la celda de combustible.

Se prepararon dos fases de polisiloxanos con diferentes cantidades de entrecruzante:

i) En la primera, se preparó con proporciones PDMS con 50% en peso de TEOS o 50% en peso de PTMS, lo que equivale a una relación molar (1:1.3) PDMS:TEOS y (1:1.4) PDMS:PTMS, además de las relaciones molares TEOS/PTMS: 2-propanol (1:5.41), TEOS/PTMS:THF (1:1.28), TEOS/PTMS:HCl (1:0.11), TEOS:H₂O (1:2) y PTMS:H₂O (1:1.5). Estas relaciones se eligieron, ya que se ha mostrado que se forma un material híbrido con buenas propiedades mecánicas [72,74], que en este caso son favorables para la aplicación buscada.

ii) Con objetivo de observar el comportamiento de este sistema al cambiar la cantidad de entrecruzante, se preparó una fase de polisiloxanos con proporciones de 13% en peso de TEOS o PTMS, *i.e.* una cantidad menor de entrecruzante, con relación molar PDMS:TEOS (1:0.35) y PDMS:PTMS (1:0.36). La relación molar de entrecruzante con disolventes, agua y catalizador se mantuvieron. Por desgracia, no fue posible obtener membranas híbridas a partir de esta fase de polisiloxanos. La concentración de PDMS es mayor que en el caso anterior, por

lo tanto se forman cadenas largas rápidamente y el proceso de gelificación fue mucho más rápido, esta fase no se logró incorporar con la fase orgánica de Ph-m-SPEEKK.

Para los experimentos subsecuentes, se muestra la caracterización y preparación de membranas híbridas utilizando la fase de polisiloxanos con base en PDMS y TEOS o PTMS en 50% en peso.

5.3.1 Caracterización de la fase de polisiloxanos por FTIR.

5.3.1.1 Reacción utilizando TEOS como entrecruzante.

Una vez agregados todos los componentes necesarios para la reacción, cada 5 minutos se tomaron muestras de la mezcla de reacción y su espectro de IR fue obtenido inmediatamente. En la Figura 5.10 se observa el experimento realizado utilizando TEOS como entrecruzante, donde se lograron asignar las bandas más importantes a este sistema. También se muestran los espectros de PDMS y TEOS puros como referencia. Los espectros de IR de la mezcla de reacción se colectaron entre 0-120 min.

En 1260 cm^{-1} se observa la deformación simétrica del metilo en las cadenas del PDMS [86,91], la banda no presenta cambio alguno respecto al tiempo de reacción. En la región entre $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se encontraron tres bandas, dos corresponden al estiramiento simétrico de los enlaces Si-O-Si (1022 cm^{-1} , 1088 cm^{-1}) del PDMS y Si-O-C (1080 cm^{-1}) [86,91] del

TEOS, la banda de 1050 cm^{-1} podría indicar la presencia de polisiloxanos de cadena corta. En 953 cm^{-1} se encuentra una banda asociada al balanceo del grupo metilo en el TEOS, traslapada con una banda asociada al disolvente iPrOH. Finalmente, la banda en aproximadamente 800 cm^{-1} , se asocia al PDMS y es sensible al tipo de estructura formada, un polímero lineal se encuentra en 800 cm^{-1} y estructuras cíclicas, se desplazan hacia un número de onda mayor [91], en este caso se observa un desplazamiento de esta banda hacia números de onda mayores, lo que indica la formación de algunas estructuras cíclicas [87]. En la zona de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ existe un traslape entre las bandas asociadas a los enlaces Si-O-Si y Si-O-C, debido a que la concentración de PDMS es mayor a la de TEOS en la mezcla de reacción, por lo tanto no se observa el decremento en la señal asociada al enlace Si-O-C, cuando se produce la condensación.

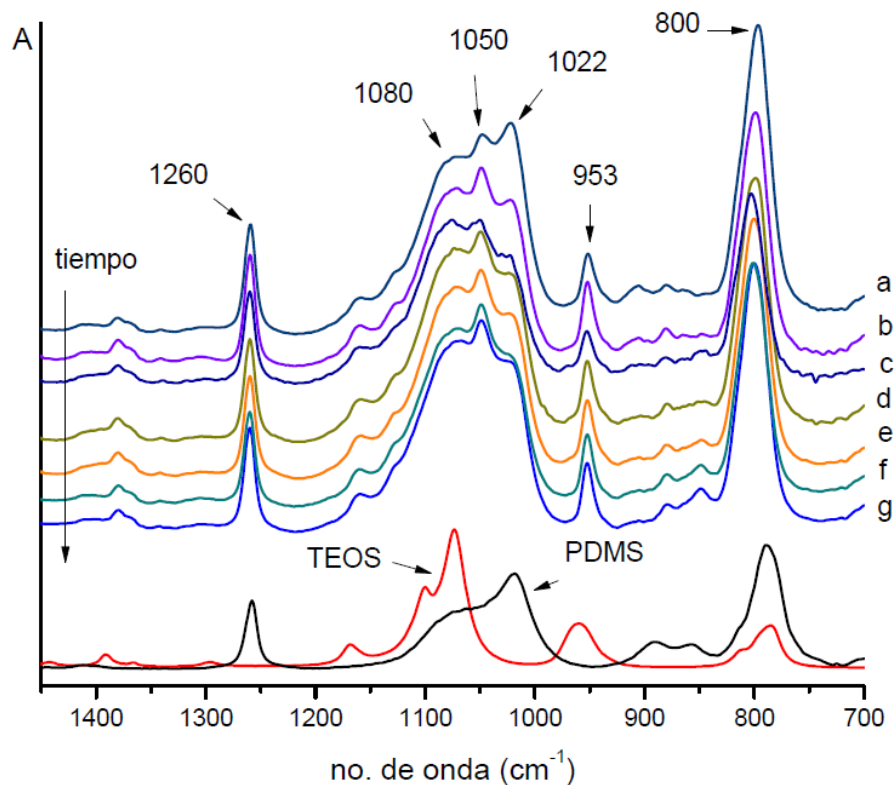


Figura 5.10 Espectro de IR de la mezcla de reacción sol-gel de PDMS con TEOS como entrecruzante. a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 60 min, g) 120 min.

5.3.1.2 Reacción utilizando PTMS como entrecruzante.

De la misma forma que en el sistema con TEOS, en el espectro de la fase de polisiloxanos con PTMS (Figura 5.11), se observa para la banda en 1260 cm^{-1} la deformación simétrica del metilo en las cadenas del PDMS. En 1129 cm^{-1} , se observa una banda asociada al enlace Si-C del anillo aromático. Alrededor de $1070\text{-}1080 \text{ cm}^{-1}$ la deformación simétrica de los enlaces Si-O-C y del CH del anillo[92] y de los enlaces Si-O-Si. En 1028 cm^{-1} el estiramiento simétrico de los enlaces Si-

O-Si asociados al PDMS. Además de la banda de 951 cm^{-1} asociada al i-PrOH. Al aumentar el tiempo de reacción la banda en 1070 cm^{-1} asociada a los enlaces Si-O-C y Si-O-Si traslapados aumenta en intensidad respecto a la banda de 1022 cm^{-1} asociada a los enlaces Si-O-Si. Las bandas formadas llegan a tener la misma intensidad y son más anchas que en el experimento con TEOS, este ensanchamiento indica que se forma un polímero orgánico-inorgánico de cadena larga [87].

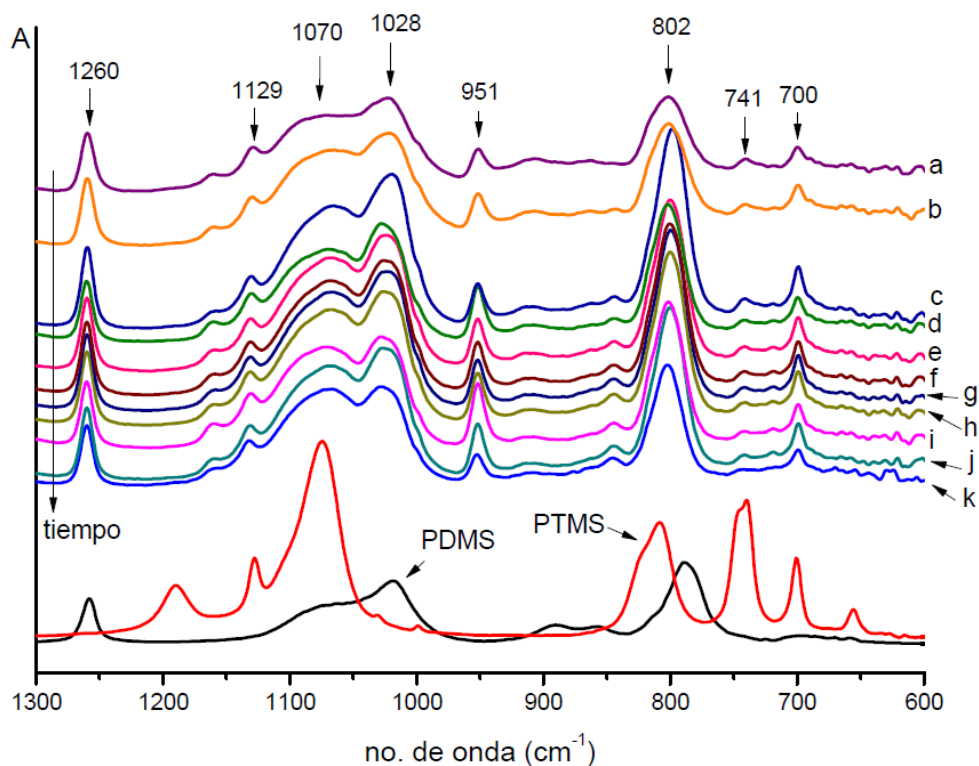


Figura 5.11. Espectro de IR de la mezcla de reacción sol-gel de PDMS con PTMS como entrecruzante. a) 0 min, b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min, e) 20 min, f) 25 min, g) 30 min, h) 35 min, i) 40 min, j) 60 min, k) 120 min

5.4 Síntesis de membranas híbridas.

Se lograron obtener membranas híbridas con diferentes fases orgánicas-inorgánicas de polisiloxanos, utilizando TEOS o PTMS como entrecruzantes. Las membranas se prepararon con concentración de fase híbrida de 10, 15 y 20% en peso (Figura 5.12)

La presencia de disolvente residual en la membrana puede afectar el desempeño en el transporte por efecto de interacciones fuertes

(dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno) entre el disolvente (que generalmente tiene un carácter polar) y los grupos sulfónicos. Esto tiene como consecuencia la disminución, en ocasiones drásticamente de la conductividad protónica [93]. Por ello se realizó un pre-tratamiento sumergiendo las membranas en agua desionizada, aprovechando una alta solubilidad del DMSO en agua tratando de extraer la mayor cantidad posible de éste, seguido de un tratamiento térmico a 80 °C para eliminarlo completamente.

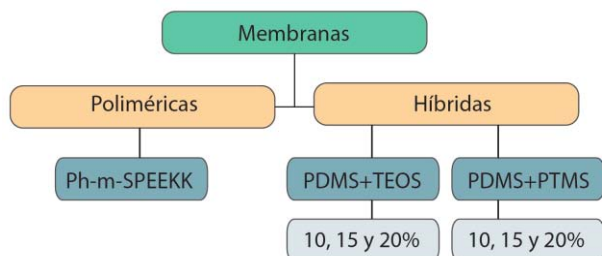


Figura 5.12. Esquema de preparación de membranas

5.5 Caracterización de membranas poliméricas e híbridas.

5.5.1 Capacidad de absorción de agua (%WU).

Las membranas se secaron a peso constante y se determinó el %WU a las 24 h a partir de su inmersión en agua a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Utilizando la fase de polisiloxanos con TEOS como entrecruzante, se observa un ligero descenso en el %WU, disminuyendo aproximadamente el 2% con un aumento en la concentración de fase de 10 a 20%. Utilizando PTMS como entrecruzante prácticamente no se observa un efecto sobre el %WU entre las concentraciones de fase de polisiloxanos utilizadas en estas membranas

Tabla 5.2. Capacidad de toma de agua (%WU) a las 24 h de membranas poliméricas e híbridas preparadas.

Membrana	% WU
Ph-m-SPEEKK	41.94
TEOS 10%	40.59
TEOS 15%	39.46
TEOS 20%	38.78
PTMS 10%	40.78
PTMS 15%	40.33
PTMS 20%	40.57

La incorporación de la fase de polisiloxanos no afecta significativamente la capacidad de toma de agua de las membranas basadas en Ph-m-SPEEKK. Probablemente la proporción de fase de polisiloxanos no es suficiente para notar un cambio, pero al adicionarla por arriba del 20% la incorporación de las fases orgánica y orgánica-inorgánica se dificulta.

5.5.2 Determinación del coeficiente de difusión (D) de MeOH en las membranas.

En cada experimento se tomaron alícuotas de la disolución de alimentación ([MeOH]= 4.8 M) y recuperación (agua) y se determinó el índice de refracción en función del tiempo. Se realizaron dos curvas de calibración para determinar concentraciones de MeOH en ambas disoluciones, sin embargo, el aumento en la concentración de MeOH en la disolución de recuperación fue en ocasiones tan pequeño que el cambio se encontraba prácticamente en el error del refractómetro. Este fenómeno no sucedía en la disolución de alimentación, por lo

que se tomó el cambio en concentración en función del tiempo de ésta, para determinar los coeficientes de difusión. La velocidad de entrada de MeOH en la membrana es mayor a la velocidad de salida, esto indica acumulación de MeOH dentro de la membrana.

En los perfiles de transporte de MeOH (Figura 5.13) a través de este tipo de membranas se observó un transporte difusivo. Al inicio hay una entrada de metanol rápida a la membrana y el cambio se vuelve lineal en función del tiempo tanto a 20, 60 y 80 °C. La pendiente observada en cada caso es diferente, a medida que aumenta la temperatura, el transporte se vuelve más rápido y la pendiente aumenta su valor absoluto.

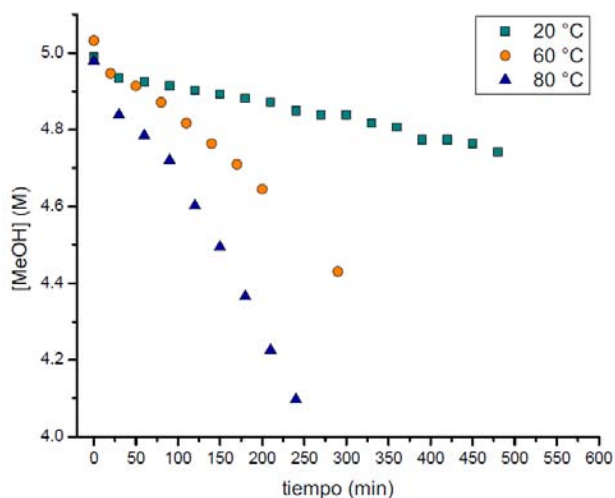


Figura 5.13. Perfil de transporte a MeOH observado para una membrana polimérica de Ph-m-SPEEKK a 20, 60 y 80°C.

El coeficiente de difusión es directamente proporcional al valor de la pendiente de [MeOH] en función del tiempo y es un parámetro representativo del transporte de esta especie a

través del sistema de membrana. Mientras D crece, el transporte de metanol a través de la membrana es mayor.

5.5.2.1 Membranas híbridas con TEOS como entrecruzante.

El coeficiente de estas membranas híbridas se determinó a 20 y 60 °C (Figura 5.14). A 20 °C, la membrana polimérica de Ph-m-SPEEKK tiene un menor coeficiente D comparado con la referencia Nafion 117, a pesar de ello, al añadir la fase de polisiloxanos en concentraciones de 10-20% en peso el coeficiente aumenta. Pero, al aumentar la concentración de la FS, D disminuye ligeramente. Al aumentar la temperatura del sistema a 60 °C, el coeficiente D aumenta en todos los casos, sin embargo el aumento logra disminuirse al agregar la FS, en este caso, las membranas con 10 y 15% presentan un valor de D muy cercano y aumenta al tener una concentración del 20%.

En todos los casos se logró disminuir el coeficiente de difusión de MeOH comparado con N117 y la membrana polimérica de Ph-m-SPEEKK a 60 °C al añadir la FS conteniendo TEOS como entrecruzante.

5.5.2.2 Membranas híbridas con PTMS como entrecruzante.

El coeficiente de estas membranas híbridas se determinó a 20 y 60 °C (Figura 5.15) A 20 °C, igual que en el caso anterior, la membrana polimérica de Ph-m-SPEEKK mostró el menor coeficiente D, pero no se observó cambio notable en éste por

la adición de FS entre 10 y 20% en peso. Al aumentar la temperatura a 60 °C, se observa un incremento en D, pero en este caso, no se observa disminución de D al agregar la FS hasta una concentración de 20%, donde D disminuye.

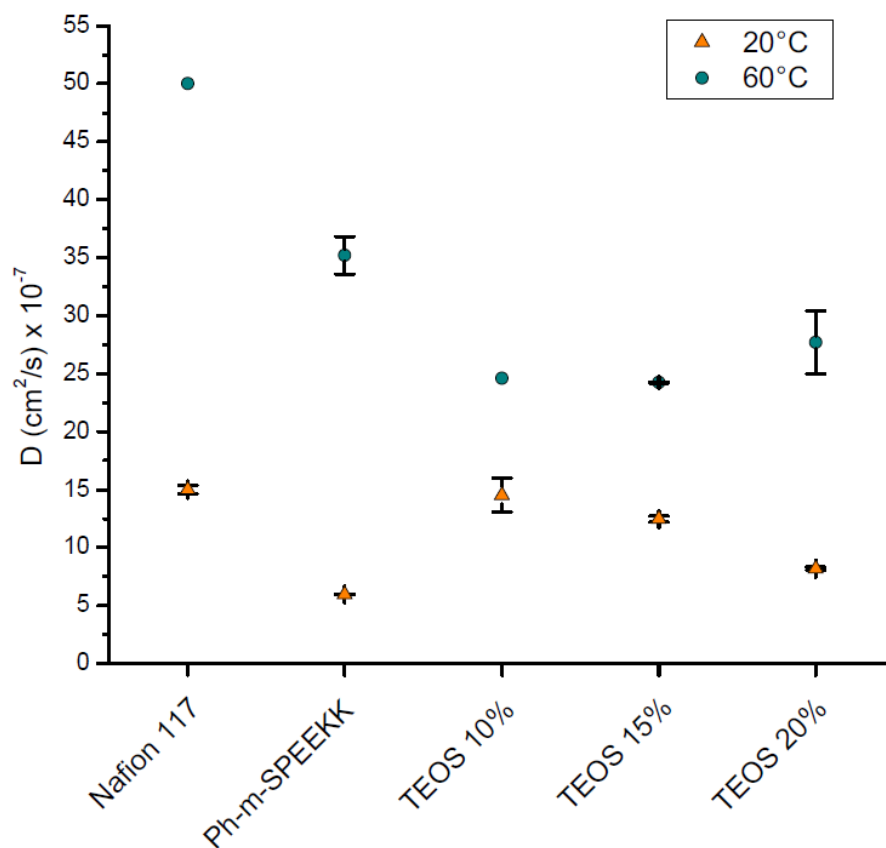


Figura 5.14. Coeficientes de difusión a metanol de membranas poliméricas de N117[57] , Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas utilizando TEOS como entrecruzante a 20 y 60 °C.

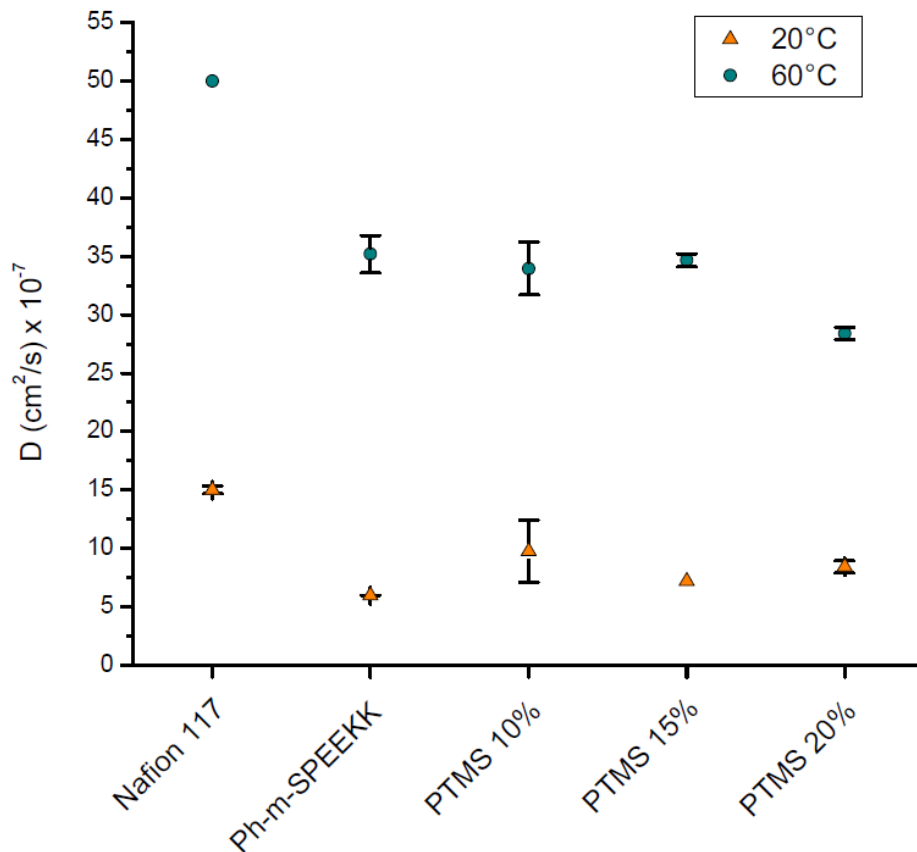


Figura 5.15. Coeficientes de difusión a metanol de membranas poliméricas de N117[57] y Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas utilizando PTMS como entrecruzante a 20 y 60 °C.

En general, a 60 °C, los valores de D de las membranas que contienen PTMS son mayores comparados con las membranas que contienen TEOS, esto puede deberse a que la solubilidad de MeOH en la membrana aumenta al tener un grupo orgánico (fenilo) hasta un cierto punto, donde al tener una concentración de 20% de FS, la red orgánica-inorgánica empieza a evitar el paso de esta especie. Además el TEOS contiene en su estructura cuatro grupos etóxido que son susceptibles a reaccionar, por lo que su estructura estará más entrecruzada y la red formada será más cerrada impidiendo el paso de esta especie.

5.5.3 Conductividad protónica.

La conductividad protónica de las membranas se determinó a 30 y 80 °C con humedades relativas entre 50 y 95%.

Se probó la estabilidad en la conductividad con una membrana polimérica de Ph-m-SPEEKK fijando la humedad relativa del sistema en 95% y realizando una medición de impedancia (que después se relaciona con la conductividad) cada 15 min tanto a 30 como 80 °C. De acuerdo con el programa de temperatura y humedad propuesto (Figura 5.16), hay un pretratamiento

de la membrana a 95% de HR para hidratarla hasta un punto donde la conductividad permanezca constante (120 min), Por lo que se observa en el gráfico, después del tiempo de pretratamiento sí sucede este comportamiento.

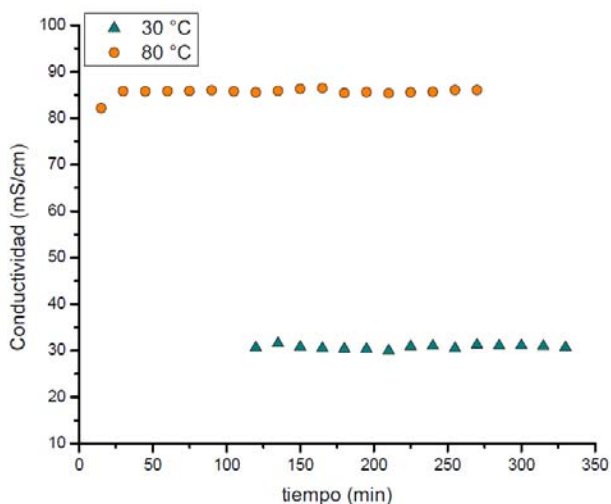


Figura 5.16. Conductividad protónica de membranas poliméricas de Ph-m-SPEEKK a 30 y 80 °C con 95% de humedad relativa en función del tiempo.

5.5.3.1. Membranas híbridas con TEOS como entrecruzante.

En la Figura 5.17, se muestran los resultados obtenidos para membranas híbridas con TEOS como entrecruzante a 30 °C, se observa que la membrana de Ph-m-SPEEKK tiene una menor conductividad que la membrana de N117, sin embargo, las membranas híbridas muestran un aumento en la conductividad respecto a Ph-m-SPEEKK a pesar de que la FS no es considerada conductora protónica, ya que no posee grupos

ácidos asociados a su estructura química, pero la adición de esta fase modifica la nanoestructura de la membrana favoreciendo la formación de canales de conducción protónica mejor definidos [29,41]. Se observa una tendencia de aumento de la conductividad al aumentar la concentración de la FS.

Al aumentar la temperatura a 80 °C (Figura 5.18), la conductividad de la membrana de Ph-m-SPEEKK supera ligeramente al N117 en %HR > 70%, lo que indica que el polímero es viable para trabajar en altas temperaturas (>80 °C) y %HR altos (95-100%). En este caso la conductividad de las membranas híbridas no supera al N117 ni a la membrana polimérica, bajo estas condiciones experimentales, la nanoestructura no favorece la conducción protónica.

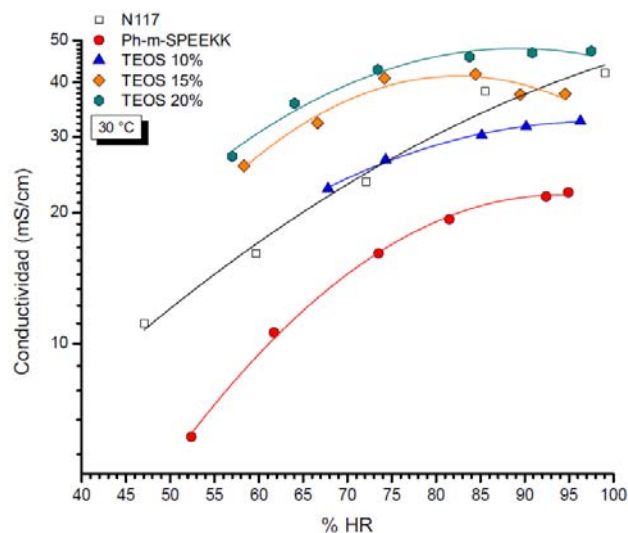


Figura 5.17. Conductividad protónica de membranas poliméricas de Nafion 117 y Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas con TEOS como entrecruzante a 30 °C.

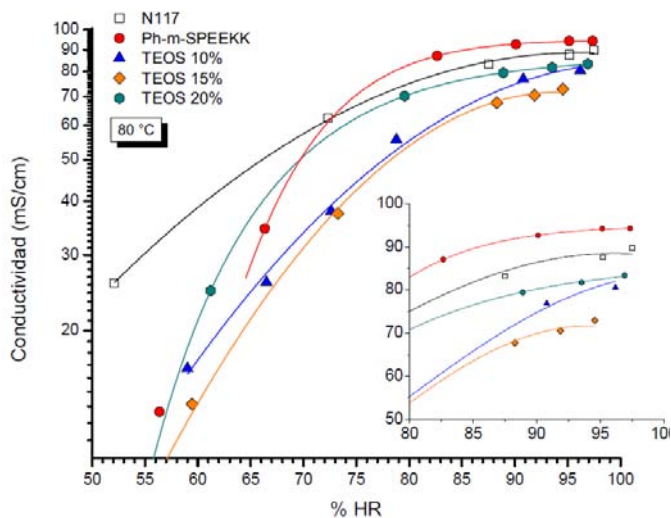


Figura 5.18. Conductividad protónica de membranas poliméricas de Nafion 117 y Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas con TEOS como entrecruzante a 80 °C.

5.5.3.2. Membranas híbridas con PTMS como entrecruzante.

En la Figura 5.19, se muestran los resultados obtenidos a 30 °C, donde se observa claramente que las membranas con PTMS alcanzan una mayor conductividad a Ph-m-SPEEKK y N117 con %HR > 50%, debido de nuevo a un cambio en la nanoestructura de la membrana favorable para la conducción protónica, gracias a una integración mayor de la FS al contener grupos aromáticos con el polímero base aromático.

Al aumentar la temperatura a 80 °C (Figura 5.20), las membranas híbridas presentan una mayor conductividad que las referencias en humedades relativas altas >65% y en humedades cercanas al 100%, se alcanza una conductividad muy alta, siendo las membranas

con mayor concentración de FS de 15 y 20% las que alcanzan una mayor conductividad.

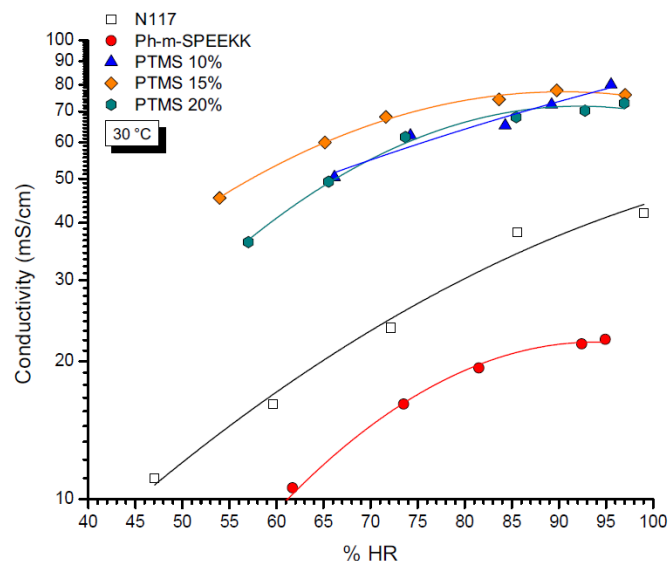


Figura 5.19. Conductividad protónica de membranas poliméricas de Nafion 117 y Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas con PTMS como entrecruzante a 30 °C.

Las membranas preparadas con PTMS alcanzan conductividades mayores a las membranas preparadas con TEOS como entrecruzante. La distribución de sitios iónicos y los canales interconectados en el caso de membranas con PTMS tendrán una distribución más homogénea, ya que las cadenas de polisiloxanos son más largas que las formadas utilizando TEOS. Tomando en cuenta que la red de polisiloxanos formada con TEOS estará más entrecruzada y no permite un acomodo óptimo de estos sitios iónicos.

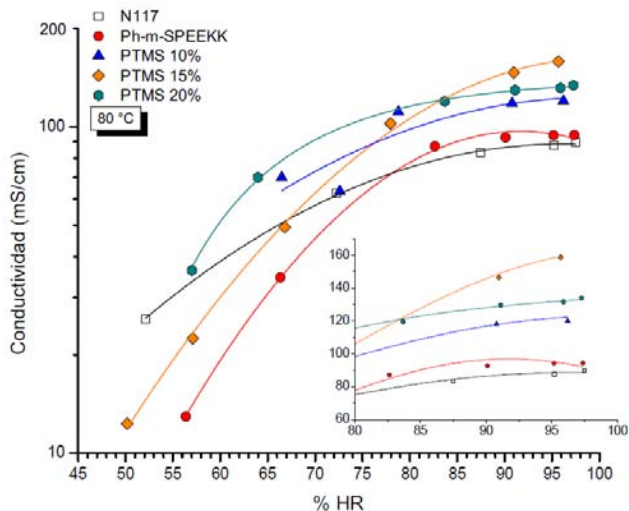


Figura 5.20. Conductividad protónica de membranas poliméricas de Nafion 117 y Ph-m-SPEEKK y membranas híbridas con PTMS como entrecruzante a 80 °C.

En la Tabla 5.3 se muestra un resumen de los resultados obtenidos para coeficiente de difusión a 60 °C y conductividad a 80 °C (95% HR), condiciones cercanas a las de funcionamiento de una celda de combustible de temperatura media.

Se lograron sintetizar membranas híbridas con menor coeficiente de difusión (D) a MeOH que N117 y el polímero base, esto representa un avance en esta tecnología ya que al tener un menor D, la solubilidad del alcohol en la membrana disminuye y, por lo tanto, el transporte de metanol de ánodo a cátodo probablemente disminuya [94], lo que representa una mayor eficiencia energética del dispositivo[52], porque se impide el intercambio electrónico entre las especies reaccionantes de manera directa y no a través del conductor electrónico externo.

Además, se obtuvieron membranas que presentan mayor conductividad que N117 y el polímero base, otra característica benéfica para la celda de combustible, ya que al tener un material más conductor, la resistencia de la membrana decrece y el sobrepotencial óhmico de la celda asociado en gran medida a la resistencia de la membrana disminuye [8,12], por lo que se debería alcanzar una diferencia de potencial de celda aceptable a densidades de corriente intermedias (0.1-2 A/cm²).

Tabla 5.3. Coeficiente de difusión determinado a 60 °C y conductividad protónica a 80 °C (95% HR) de membranas híbridas con FS al 10,15 y 20% utilizando PTMS o TEOS como entrecruzantes.

Membrana	D (cm ² /s)	σ (mS/cm)
N117	50.0	87.6
Ph-m-SPEEKK	35.2	94.2
TEOS 10%	24.7	80.6
TEOS 15%	24.4	72.9
TEOS 20%	27.4	83.4
PTMS 10%	34.0	120.0
PTMS 15%	34.6	158.6
PTMS 20%	28.3	133.9

Finalmente, en la Figura 5.21 se muestra una relación entre la conductividad protónica y el coeficiente de difusión a MeOH para comparar el desempeño de las membranas estudiadas. Como han sugerido algunos autores [55,95], en este caso, tomando como referencia el N117, en el gráfico se buscan membranas que se encuentren en la esquina superior izquierda, lo que significa un menor transporte de MeOH a través de la membrana y mayor transporte protónico, condiciones difíciles de alcanzar debido a que los mecanismos de transporte de estas especies están directamente relacionados.

Para las membranas preparadas, se observa que con TEOS como entrecruzante, se logró disminuir el coeficiente D y con PTMS se logró aumentar la conductividad. Se propone probar las membranas con PTMS al 15 y 20% en la celda de combustible, ya que los resultados hasta ahora obtenidos indican que pueden ser candidatas interesantes para una celda de combustible de metanol directo.

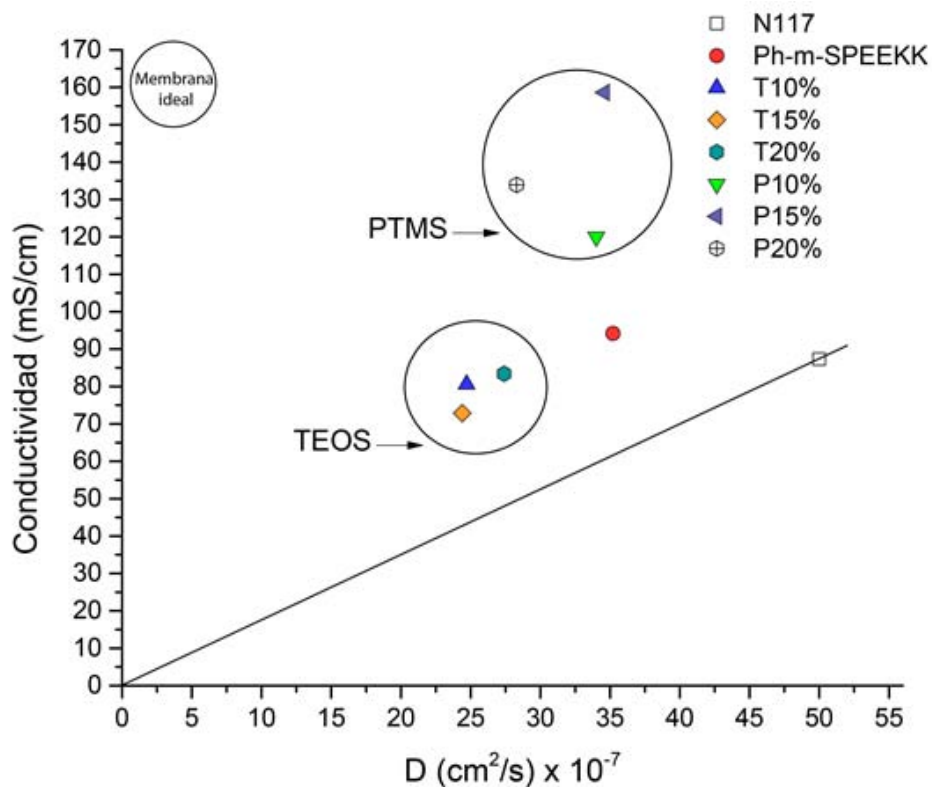


Figura 5.21. Comparación de los valores de conductividad y D obtenidos para las membranas híbridas y las membranas poliméricas de Nafion 117 y Ph-m-SPEEKK.

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

6.1 Conclusiones.

- Se logró sintetizar y caracterizar por espectroscopía IR el polímero aromático Ph-m-PEEKK, a partir de 2-fenilhidroquinona y 1,3-bis(3-fluorobenzil)benzeno.
- Se logró controlar la reacción de sulfonación de Ph-m-PEEKK por medio de tiempo de reacción, alcanzando un máximo de sulfonación a las 2 h, pero teniendo un rendimiento máximo (76%) a partir de las 9 h de reacción.
- El polímero sulfonado se caracterizó por RMN de ^1H y ^{13}C en una y dos dimensiones, confirmando la estructura y la SEA en solo una posición del grupo aromático colgante. Mediante análisis elemental se determinaron C, H, N y S. El %S se usó para la determinación de la capacidad de intercambio protónico (1.60 meq/g) y del grado de sulfonación. (86.5%)
- Se prepararon exitosamente membranas híbridas a partir de Ph-m-SPEEKK y una fase de polisiloxanos con PDMS y TEOS o PTMS con 50% p/p y con concentraciones de 10, 15 y 20% p/p de FS en las membranas
- La toma de agua de las membranas híbridas no se modifica significativamente al adicionar la fase híbrida de polisiloxanos posiblemente debido a que la proporción de FS añadida no es suficiente para notar un cambio en esta propiedad, pero no se logró llegar a una mayor proporción ya que las fases orgánica y orgánica-inorgánica no se incorporan.
- Se determinó el coeficiente de difusión (D) a metanol de las membranas poliméricas e híbridas a 20 y 60 °C, donde en todos los casos se observó un incremento en D al aumentar la temperatura, a pesar de ello, el incremento es menor al añadir la fase de polisiloxanos. D es un 30% menor al usar TEOS y con PTMS solo un 5% menor.
- Se determinó la conductividad protónica de las membranas híbridas y poliméricas a 30 y 80 °C y a diferentes humedades relativas entre 50 y 95%. En todos los casos, como es de esperarse, se observó que al aumentar la temperatura la conductividad también aumenta. A 80 °C, las membranas híbridas con TEOS no alcanzan conductividades superiores a las poliméricas de Ph-m-SPEEKK, pero las membranas con PTMS sí alcanzan conductividades hasta de 160 mS/cm.
- Se obtuvieron membranas híbridas con menor coeficiente de difusión a metanol y mayor conductividad protónica que el Nafion 117 utilizado como referencia

internacional, por lo que algunas de éstas pueden ser candidatos a ser evaluadas en un prototipo de celda de combustible de metanol directo.

6.2 Perspectivas a futuro.

- Caracterizar las membranas por microscopía de barrido electroquímico para evidenciar los dominios conductores y no conductores y así correlacionar la conductividad con la microestructura de las membranas.
- Determinar la estabilidad térmica de las membranas por experimentos de análisis termogravimétrico (TGA).
- Para evaluar el efecto de una menor concentración de entrecruzante, en la síntesis de la fase de polisiloxanos utilizar como catalizador un ácido más débil que el HCl, para no formar cadenas muy largas, retardar el proceso de gelación y lograr la incorporación exitosa con la fase orgánica.
- Probar el desempeño y estabilidad de las membranas con mejores propiedades (TEOS 20%, PTMS 15% y PTMS 20%) en una celda de combustible de metanol directo.

VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] IEA, lea statistics, Statistics (Ber). **(2015)**.
- [2] R. Sathre, Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases, Fuel. 115 **(2014)** 674–677.
- [3] K. Caleira, J. F. Kasting, Nature Publishing Group, Nature. 363 **(1993)** 210–211.
- [4] Z. Zakaria, S. K. Kamarudin, S. N. Timmiati, Membranes for direct ethanol fuel cells: An overview, Appl. Energy. 163 **(2016)** 334–342.
- [5] N. Whitehouse, S. Whitehouse, G. Jürguen (Ed.), Buses: Fuel cells, Encycl. Electrochem. Power Sources, 1st edn, Elsevier, Amsterdam, **(2009)** 193–202.
- [6] S. Sharma, B. G. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, J. Power Sources. 208 **(2012)** 96–119.
- [7] M. K. Mahapatra, P. Singh, Fuel Cells: Energy conversion technology, in: T.M. Letcher (Ed.), Futur. Energy, 2nd edn, Elsevier, Durban, **(2014)** 511–547.
- [8] X. Li, Thermodynamic Performance of Fuel Cells and Comparison with Heat Engines, in: T.S. Zhao, K.D. Kreuer, T. Van Nguyen (Eds.), Adv. Fuel Cells, 1st edn, Elsevier, **(2007)** 1–46.
- [9] V. Ramani, Fuel Cells, Electrochem. Soc. Interface. **(2006)** 41–44.
- [10] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, Int. J. Hydrogen Energy. 35 **(2010)** 9349–9384.
- [11] L. Carrette, K. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells - Fundamentals and Applications, Fuel Cells. 1 **(2001)** 5–39.
- [12] A. Z. Weber, R. L. Borup, R. M. Darling, P. K. Das, T. J. Dursch, W. Gu, et al., A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells, 161 **(2014)** 1254–1299.
- [13] M. K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, Nature. 486 **(2012)** 43–51.
- [14] H. Bahrami, A. Faghri, Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation, J. Power Sources. 230 **(2013)** 303–320.
- [15] M. Ulbricht, Advanced functional polymer membranes, Polymer. 47 **(2006)** 2217–2262.
- [16] B. Smitha, S. Sridhar, A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review, J. Memb. Sci. 259 **(2005)** 10–26.
- [17] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, J. Power Sources. 169 **(2007)** 221–238.

- [18] M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1463–1502.
- [19] C. Fiori, A. Dell’Era, F. Zuccari, A. Santiangeli, A. D’Orazio, F. Orecchini, Critical review of fuel cell’s membranes and identification of alternative types for automotive applications, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 11949–11959.
- [20] K. Kreuer, On the development of proton conducting materials for technological applications, Solid State Ionics. 97 (1997) 1–15.
- [21] K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of understanding Nafion, Chem. Rev. 104 (2004) 4535–4585.
- [22] F. I. Allen, L. R. Comolli, A. Kusoglu, M. A. Modestino, A. M. Minor, A. Z. Weber, Morphology of hydrated as-cast Nafion revealed through cryo electron tomography, ACS Macro Lett. 4 (2015) 1–5.
- [23] A. Z. Weber, J. Newman, Modeling Transport in Polymer-Electrolyte Fuel Cells, Chem. Rev. 104 (2004) 4679–4726.
- [24] J. A. Elliott, D. Wu, S. J. Paddison, R. B. Moore, A unified morphological description of Nafion membranes from SAXS and mesoscale simulations, Soft Matter. 7 (2011) 6820.
- [25] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, O. Diat, Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion, Macromolecules. 35 (2002) 4050–4055.
- [26] A. Z. Weber, J. Newman, Transport in Polymer-Electrolyte Membranes I. Physical Model, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A1008–A1015.
- [27] C. A. Edmondson, J. J. Fontanella, Free volume and percolation in S-SEBS and fluorocarbon proton conducting membranes, Solid State Ionics. 152-153 (2002) 355–361.
- [28] L. V. Karpenko-Jereb, N. P. Berezina, Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data, Desalination. 245 (2009) 587–596.
- [29] N. Li, M. D. Guiver, Ion transport by nanochannels in ion-containing aromatic copolymers, Macromolecules. 47 (2014) 2175–2198.
- [30] J. Fang, J. Qiao, D. P. Wilkinson, J. Zhang, Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes, 1st edn, CRC Press, Boca Raton (2015) 86–90.
- [31] 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.
- [32] C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: Structure, properties and applications, J. Memb. Sci. 120 (1996) 1–33.
- [33] N. Agmon, The Grotthuss mechanism, Chem. Phys. Lett. 244 (1995) 456–462.
- [34] K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary

reactions, and phenomenology, Chem. Rev. 104 (2004) 4637–4678.

[35] D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, The nature of the hydrated excess proton in water, Nature. 397 (1998) 601–604.

[36] P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II., J. Electrochem. Soc. 152 (2005) E123–E130.

[37] M. Maalouf, C. N. Sun, B. Pyle, M. Emery, G. M. Haugen, S. J. Hamrock, et al., Factors enabling high mobility of protons and water in perfluorosulfonate membranes under low hydration conditions, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 2795–2800.

[38] M. Saito, K. Hayamizu, T. Okada, Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 3112–3119.

[39] X. Li, C. Liu, H. Lu, C. Zhao, Z. Wang, W. Xing, et al., Preparation and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell application, J. Memb. Sci. 255 (2005) 149–155.

[40] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), Chem. Rev. 104 (2004) 4587–4611.

[41] L. G. Mendoza-Reyes, A. Gutiérrez-Sánchez, J. C. Ruiz-Segura, M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, et al., Crosslinking effects on hybrid organic-inorganic proton conducting membranes based on

sulfonated polystyrene and polysiloxane, Polym. Adv. Technol. 27 (2016) 404–413.

[42] B. Bae, D. Kim, Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, J. Memb. Sci. 220 (2003) 75–87.

[43] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation, J. Memb. Sci. 166 (2000) 189–197.

[44] N. W. Deluca, Y. A. Elabd, Polymer Electrolyte Membranes for the Direct Methanol Fuel Cell: A Review, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 44 (2006) 2201–2225

[45] H. Hou, M. L. D. Vona, P. Knauth, Durability of sulfonated aromatic polymers for proton-exchange-membrane fuel cells, ChemSusChem. 4 (2011) 1526–1536.

[46] A. Iulianelli, A. Basile, Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 15241–15255.

[47] H. D. Lin, H. Zhang, X. Y. Yang, The Progress of Hybrid Proton Exchange Membranes Prepared by SPAEKs for Direct Methanol Fuel Cells, Adv. Mater. Res. 512-515 (2012) 1442–1445.

[48] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, J. Memb. Sci. 234 (2004) 75–81.

- [49] S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, M. D. Guiver, Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application, Catal. Today. 82 (2003) 213–222.
- [50] L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, J. Memb. Sci. 226 (2003) 159–167.
- [51] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes, J. Memb. Sci. 229 (2004) 95–106.
- [52] S. M. Zaidi, S. Mikhailenko, G. Robertson, M. D. Guiver, S. Kaliaguine, Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications, J. Memb. Sci. 173 (2000) 17–34.
- [53] K. Miyatake, K. Oyaizu, E. Tsuchida, A. S. Hay, Synthesis and properties of novel sulfonated arylene ether/fluorinated alkane copolymers, Macromolecules. 34 (2001) 2065–2071.
- [54] K. Miyatake, A. S. Hay, Synthesis and Properties of poly(arylene ether)s Bearing Sulfonic Acid Groups on Pendant Phenyl Rings, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 39 (2001) 3211–3217.
- [55] B. Liu, G. P. Robertson, D. Kim, M. D. Guiver, W. Hu, Aromatic poly(ether ketone)s with Pendant Sulfonic Acid Phenyl Groups Prepared by a Mild Sulfonation Method for Proton Exchange, Macromolecules. 40 (2007) 1934–1944.
- [56] B. Liu, W. Hu, Y. S. Kim, H. Zou, G. P. Robertson, Z. Jiang, et al., Preparation and DMFC performance of a sulfophenylated poly(arylene ether ketone) polymer electrolyte membrane, Electrochim. Acta. 55 (2010) 3817–3823.
- [57] J. C. Ruiz-Segura, L. G. Mendoza-Reyes, E. Rodríguez de San Miguel, A. L. Ocampo, J. de Gyves, Synthesis and characterization of hybrid membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) and polysiloxane, Desalin. Water Treat. 3994 (2014) 1–7.
- [58] S. Zhong, C. Liu, Z. Dou, X. Li, C. Zhao, Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials. J. Memb. Sci. 285 (2006) 404–411.
- [59] L. E. Karlsson, P. Jannasch, Polysulfone ionomers for proton-conducting fuel cell membranes: Sulfoalkylated polysulfones, J. Memb. Sci. 230 (2004) 61–70.
- [60] G. Kikelbick, Hybrid Materials, 1st edn, WILEY-VCH, Weinheim, (2007).
- [61] P. Gómez-Romero, C. Sánchez, Functional Hybrid Materials, 1st edn, WILEY-VCH, Weimheim, (2004).
- [62] E. Sgreccia, M. L. Di Vona, P. Knauth, Hybrid composite membranes based on SPEEK and functionalized PPSU for PEM fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 8063–8069.
- [63] J. Zhu, G. Zhang, K. Shao, C. Zhao, H. Li, Y. Zhang, et al., Hybrid proton conducting membranes based on sulfonated cross-linked polysiloxane network for direct methanol fuel cell, J. Power Sources. 196 (2011) 5803–5810.

- [64] H. Beydaghi, M. Javanbakht, H. Salar Amoli, A. Badij, Y. Khaniani, M. R. Ganjali, et al., Synthesis and characterization of new proton conducting hybrid membranes for PEM fuel cells based on poly(vinyl alcohol) and nanoporous silica containing phenyl sulfonic acid, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 13310–13316.
- [65] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, W. R. W. Daud, Overview of hybrid membranes for direct-methanol fuel-cell applications, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 2160–2175.
- [66] H. Wu, Y. Cao, X. Shen, Z. Li, T. Xu, Z. Jiang, Preparation and performance of different amino acids functionalized titania-embedded sulfonated poly (ether ether ketone) hybrid membranes for direct methanol fuel cells, J. Memb. Sci. 463 (2014) 134–144.
- [67] M. Díaz, A. Ortiz, I. Ortiz, Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells, J. Memb. Sci. 469 (2014) 379–396.
- [68] M. Malinowski, A. Iwan, K. Parafiniuk, L. Gorecki, G. Pasciak, Electrochemical properties of PEM fuel cells based on Nafion–polybenzimidazole–imidazole hybrid membranes, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 833–840.
- [69] L. Mora-Tamez, E. Rodríguez de San Miguel, U. Briones-Guerash, N. M. Munguía-Acevedo, J. de Gyves, Semi-interpenetrating hybrid membranes containing ADOGEN® 364 for Cd(II) transport from HCl media., J. Hazard. Mater. 280 (2014) 603–11.
- [70] U. Thanganathan, M. Nogami, Investigations on effects of the incorporation of various ionic liquids on PVA based hybrid membranes for proton exchange membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 1935–1944.
- [71] C. Brinker, G. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Adv. Mater. 3 (1990) 912.
- [72] H. Huang, B. Orler, G.L. Wilkes, P. Materials, Hybrid Materials Incorporating Polymeric / Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process, Polym. Bull. 14 (1985) 557–564.
- [73] J. Wen, G. L. Wilkes, Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach, Chem. Mater. 8 (1996) 1667–1681.
- [74] H. Hao-hsin, B. Orler, G. L. Wilkes, Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials, Macromolecules. 20 (1987) 1322–1330.
- [75] K. A. Mauritz, Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides, Mater. Sci. Eng. C. 6 (1998) 121–133.
- [76] D. A. Loy, G. M. Jamison, B. M. Baugher, S. A. Myers, R. A. Assink, K. J. Shea, Sol-Gel Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Materials. Hexylene- and Phenylene-Bridged Polysiloxanes, Chem. Mater. 8 (1996) 656–663.
- [77] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, Chem. Rev. 90 (1990) 33–72.
- [78] W. Zhang, Development and characterization of sulfonated-unmodified and sulfonated-aminated PSU Udel® blend

membranes, Sep. Purif. Technol. 22-23 (2001) 209–221.

[79] S. D. Mikhailenko, K. Wang, S. Kaliaguine, P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK), J. Memb. Sci. 233 (2004) 93–99.

[80] A. Kraytsberg, Y. Ein-eli, Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Energy & Fuels. 28 (2014) 7303–7330.

[81] J.C. Ruiz-Segura, comunicación personal.

[82] A. Navarro, C. del Río, J. L. Acosta, Kinetic study of the sulfonation of hydrogenated styrene butadiene block copolymer (HSBS). Microstructural and electrical characterizations, J. Memb. Sci. 300 (2007) 79–87.

[83] J.-S. Park, P. Krishnan, S.-H. Park, G.-G. Park, T.-H. Yang, W.-Y. Lee, et al., A study on fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 178 (2008) 642–650.

[84] P. Mukoma, B. R. Jooste, H. C. M. Vosloo, A comparison of methanol permeability in Chitosan and Nafion 117 membranes at high to medium methanol concentrations, J. Memb. Sci. 243 (2004) 293–299.

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

[86] 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. Memb. Sci. 344 (2009) 92–100.

[87] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, 3rd edn, Wiley, Chichester, (2005).

[88] S. A. Richards, J. C. Hollerton, Essential Practical NMR for Organic Chemistry, 1st edn, John Wiley & Sons, Chichester, (2011).

[89] K. J. D. Silverstein M. Robert, Webster X. Francis, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th edn, John Wiley & Sons, Danvers, (2005).

[90] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Proton-conducting polymers derived from poly (ether-etherketone) and poly (4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylene), Solid State Ionics. 106 (1998) 219–225.

[91] L. Tellez, J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, J. L. Oteo, FT-IR study of the hydrolysis and polymerization of tetraethyl orthosilicate and polydimethyl siloxane in the presence of tetrabutyl orthotitanate, Spectrosc. Lett. 37 (2004) 11–31.

[92] Y. S. Li, Y. Wang, S. Ceesay, Vibrational spectra of phenyltriethoxysilane, phenyltrimethoxysilane and their sol-gels, Spectrochim. Acta: Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 71 (2009) 1819–1824.

[93] G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing, M. D. Guiver, S. Kaliaguine,

Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication, J. Memb. Sci. 219 **(2003)** 113–121.

[94] A. Heinzl, V. M. Barragán, Review of the state-of-the-art of the methanol crossover in

direct methanol fuel cells, J. Power Sources. 84 **(1999)** 70–74.

[95] B. S. Pivovar, Y. X. Wang, E. L. Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, J. Memb. Sci. 154 **(1999)** 155–162.

VIII. ANEXOS

7.1 Espectros de RMN.

7.1.1 Espectro de ^1H con integración.

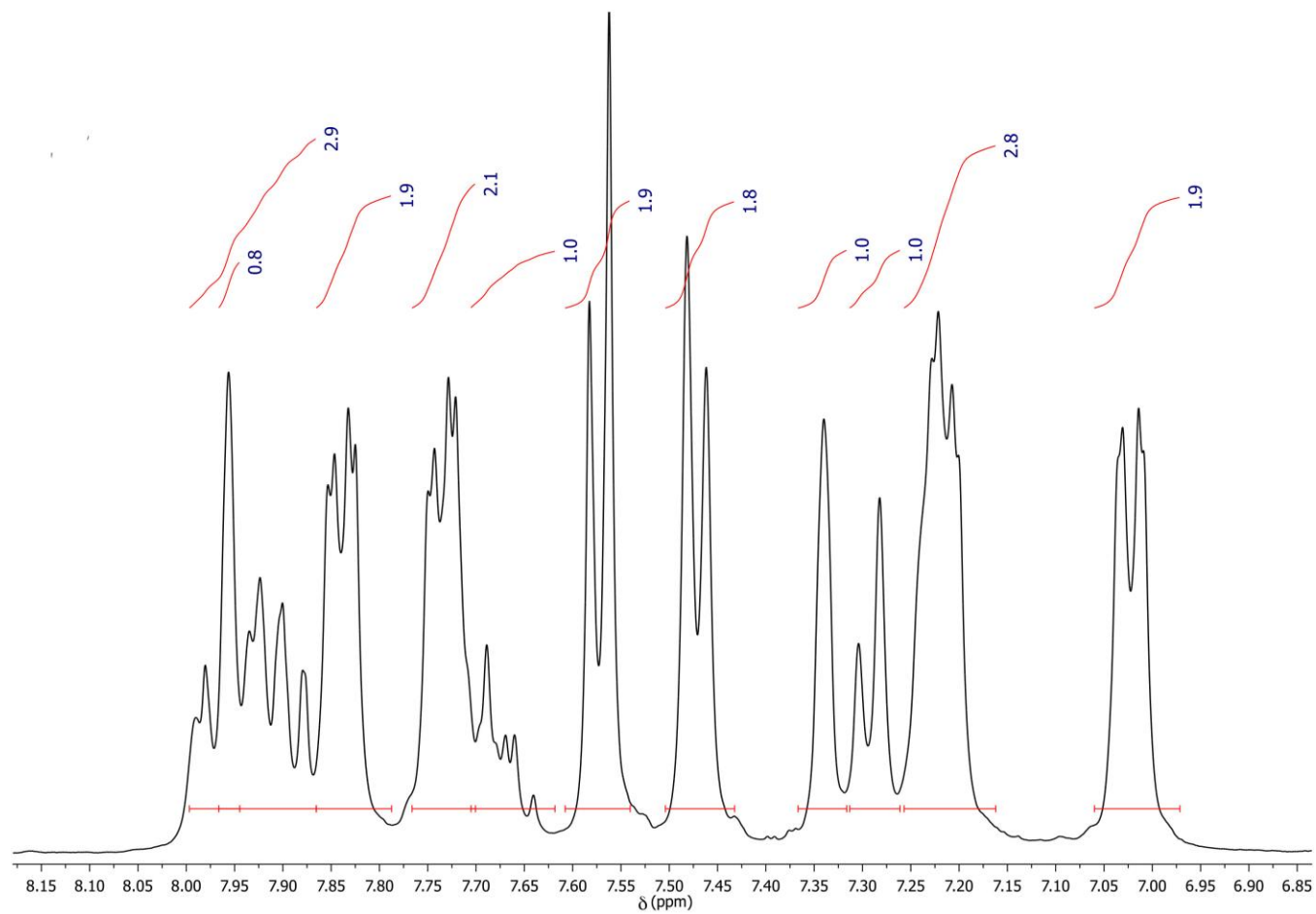


Figura 7.1 Espectro de ^1H para el polímero Ph-m-SPEKK mostrando la integración para las señales.

7.1.2 Experimento COSY.

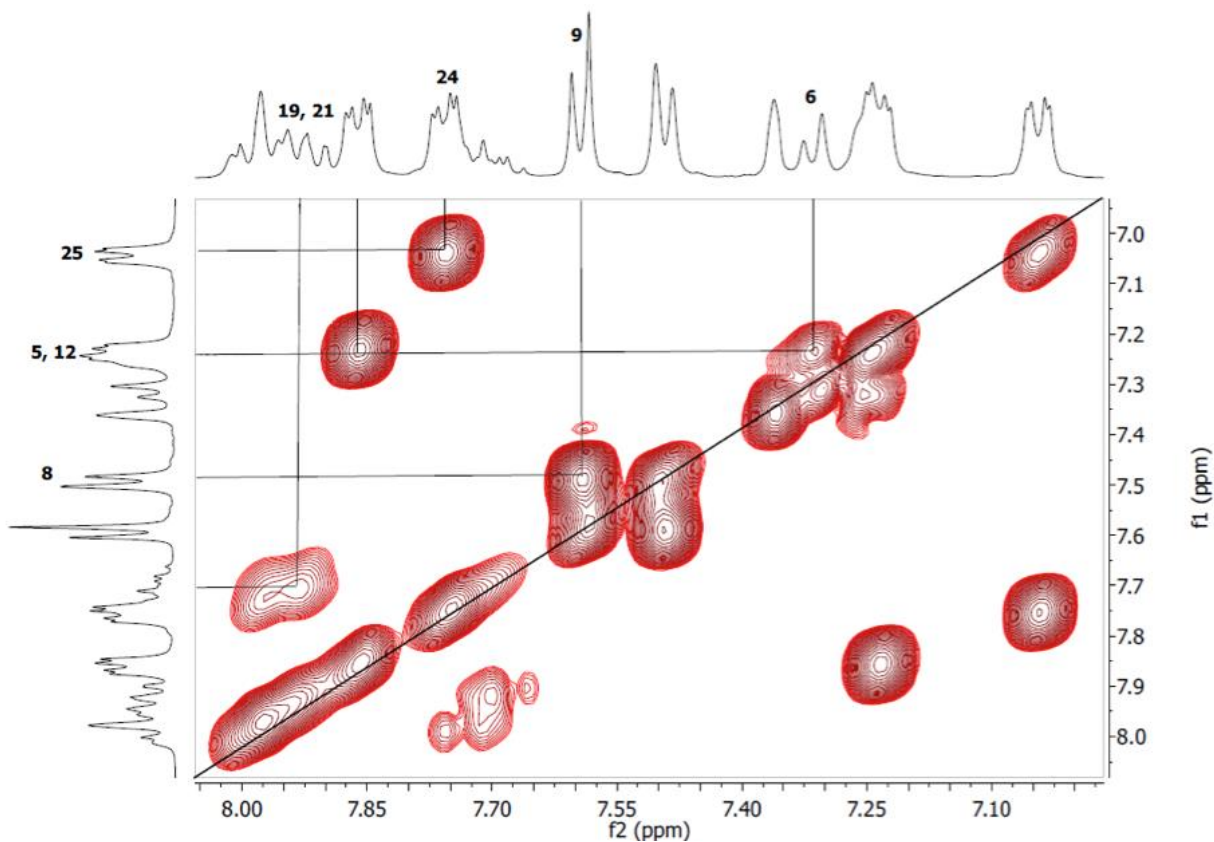


Figura 7.2 Espectro COSY del polímero Ph-m-SPEKK a 400 MHz.

Del espectro COSY, donde se observa el acoplamiento del mismo tipo de núcleos, en este caso $^1\text{H}-^1\text{H}$ (Figura 7.1), correlacionan los protones en posiciones **24-25**, **6-5**, **9-8**, **13-12**, **19-20** y **20-21**, lo que concuerda con la estructura propuesta, todas estas correlaciones son de protones a 3 enlaces de distancia (*orto*) con $^3J_{\text{H-H}}$ de aproximadamente 8 Hz, el acoplamiento a 4 enlaces de distancia no se observa porque la $^4J_{\text{H-H}}$ (*meta*) es pequeña, alrededor de 2 Hz.

7.1.3 Experimento HSQC.

Del espectro HSQC, donde se observa el acoplamiento heteronuclear a un enlace de distancia, en este caso ^1H - ^{13}C (Figura 7.2) se puede inferir que protón está enlazado a cual carbono, en el espectro sí se observan todas las señales correspondientes al espectro de ^1H que concuerdan con el espectro asignado de ^{13}C .

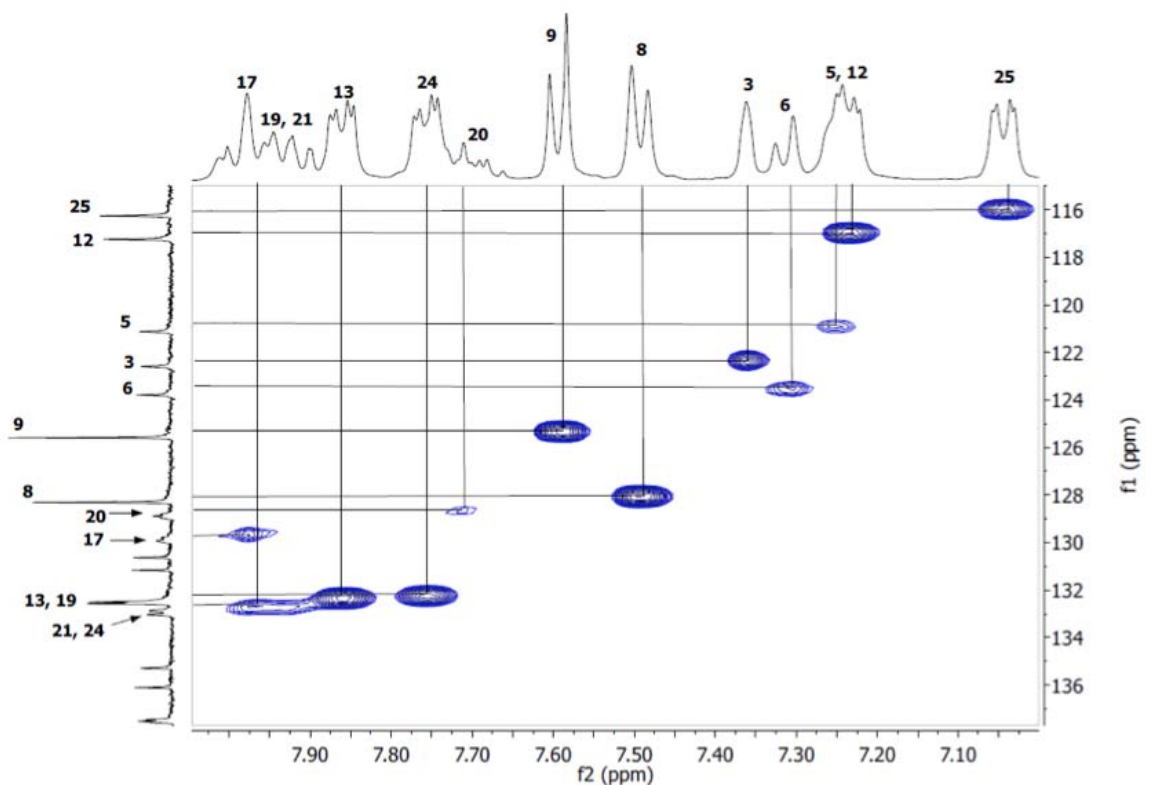


Figura 7.3 Espectro HSQC del polímero Ph-m-SPEKK a 400 MHz.

7.1.4 Experimento HMBC.

En el espectro HMBC se observa la correlación heteronuclear de 2 a 3 enlaces de distancia, de nuevo en este caso es ^1H - ^{13}C (Figuras 7.3 y 7.4). Este experimento nos ayuda a diferenciar de una mejor forma señales muy cercanas en el espectro de ^{13}C . De las señales correspondientes a los carbonos **14** y **23**, se determinó que la señal más desplazada corresponde al carbono **14**, de los carbonos **1** y **10**, la más desplazada corresponde al carbono **1** y de las señales **26** y **11**, la más desplazada corresponde al carbono **26**. Las demás señales encimadas no pudieron resolverse de manera definitiva, pero no impide la asignación de la estructura del polímero.

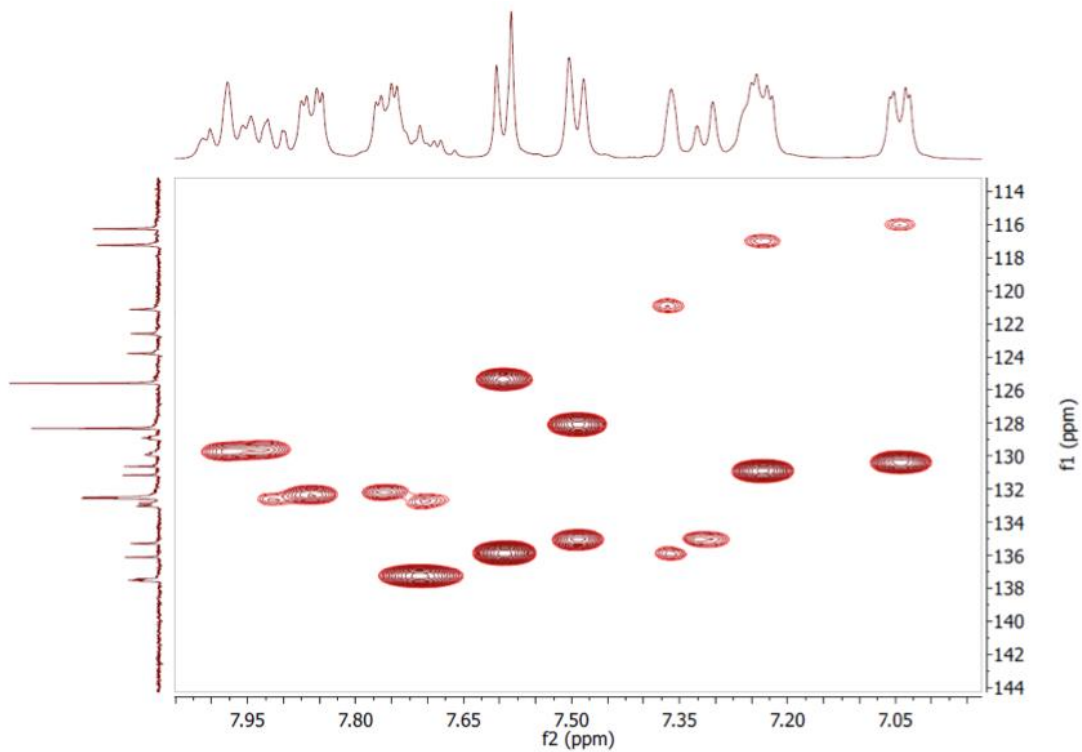


Figura 7.4 Espectro HMBC del polímero Ph-m-SPEEK a 400 MHz. Parte 1.

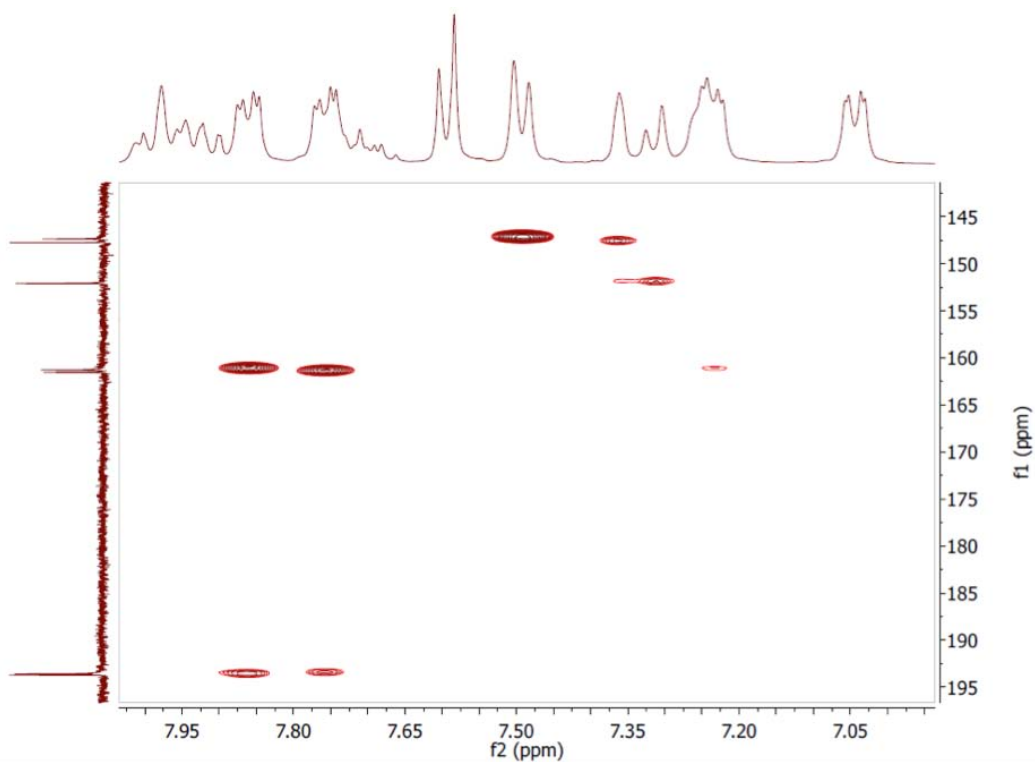


Figura 7.5 Espectro HMBC del polímero Ph-m-SPEEK a 400 MHz. Parte 2.