



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Ingeniería en Nanotecnología



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPÓSITAS S-PEEK/ZrO<sub>2</sub>-  
PWA Y SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

**TESIS**

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

**INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA**

**Presenta:**

Porfirio Hernández Muñoz

**Dirigido por:**

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Santiago de Querétaro, Querétaro, mayo 2016



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería  
Ingeniería en Nanotecnología



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPÓSITAS S-PEEK/ZrO<sub>2</sub>-  
PWA Y SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE INTERCAMBIO PROTÓNICO

## TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

### INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

**Presenta:**

C. Porfirio Hernández Muñoz

**Dirigido por:**

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara  
Presidente

Dra. Janet Ledesma García  
Secretario

Dra. Cynthia Karina Gutiérrez Beltrán  
Vocal

M. en EQ. José Luis Pineda Delgado  
Suplente

Centro Universitario  
Santiago de Querétaro, Querétaro  
Mayo 2016

## Resumen

El hidrógeno es considerado el vector energético con mayor densidad energética y al utilizarlo en sistemas electroquímicos de energía como las celdas de combustible tipo PEM se puede alcanzar eficiencias mayores al 50 %. Las celdas de combustible se consideran una fuente alterna de energía y presentan la ventaja de ser aplicable en dispositivos móviles y estacionarios. Dentro de los componentes más importantes de estos sistemas, está la membrana de intercambio protónico (PEM).

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de membranas de intercambio protónico a base de poli(éter éter cetona) sulfonada (S-PEEK) modificadas mediante la adición de compuestos como  $ZrO_2$ , sintetizado por sol-gel, y ácido fosfotúngstico (PWA), con el objetivo de mejorar su desempeño general en una celda de combustible tipo PEM.

El polímero de S-PEEK se sintetizó mediante la reacción de sulfonación. Los compuestos modificadores se agregaron durante la preparación de las membranas por el método de “casting”. Las propiedades fisicoquímicas de las membranas se estudiaron mediante retención de humedad y grado de sulfonación (GS); además se estudiaron propiedades como permeabilidad de metanol, conductividad protónica y densidad de corriente y potencia entregada durante su operación en celda de combustible.

Las membranas compósitas con contenido de  $ZrO_2$  presentaron un incremento en la retención de humedad, pero exhibieron un bajo rendimiento en celda de combustible y una baja conductividad protónica.

La S-PEEK sin modificar exhibió conductividades de  $0.15 \text{ S cm}^{-1}$ , pero disminuyeron en operación a temperaturas altas y humedades relativas bajas. Por otro lado, la membrana S-PEEK modificada con PWA (S-PEEK+PWA) presentó una conductividad protónica estable en todas las condiciones probadas; además mostró una densidad de corriente y potencia de  $0.32 - 0.4 \text{ A/cm}^2$  y  $0.1 - 0.12 \text{ W/cm}^2$ , respectivamente, mayores que la S-PEEK.

Estos resultados sugieren que, dentro de todos los compuestos modificadores utilizados, la incursión de PWA en la matriz polimérica de la S-PEEK resulta en una mejora notable de las propiedades de la S-PEEK.

## **Agradecimientos**

Quiero aprovechar para tomarme la libertad de agradecer a todos aquellos que, de manera directa o indirectamente, contribuyeron al desarrollo y finalización de este trabajo.

Antes que nada, quiero agradecer a la Dra. Sandra Rivas Gándara por la paciencia, la asesoría y la ayuda constante que me brindó durante todo el proyecto; siempre se encontró en la máxima disposición de asesorarme, así se tratara de la más mínima duda o incertidumbre. De igual forma, me gustaría agradecer al M. en EQ. José Luis Pineda Delgado por su cooperación y sus valiosas aportaciones en la última etapa de este trabajo.

Asimismo, agradezco a la Dra. Janet Ledesma García, coordinadora del programa de Ingeniería en Nanotecnología, por su apoyo y asistencia durante todo el tiempo que estuve como estudiante en el programa.

Un especial agradecimiento a todos los profesores y personal académico que compartieron sus conocimientos y habilidades conmigo y que, sin duda, fueron un factor importante y esencial en mi formación como Ingeniero en Nanotecnología.

Agradezco también a mis compañeros de clase, la Generación 2010 – 2014. Hicieron de todo mi tiempo como estudiante, una etapa que nunca voy a olvidar. Igualmente, agradezco a mi familia por todo el apoyo incondicional que me han dado a lo largo de mi vida. Gracias a mis padres por todo el trabajo y esfuerzo que han realizado para que me haya sido posible salir adelante, y por los valores inculcados que sin duda me han hecho la persona que soy ahora.

Por último, agradezco a la Universidad Autónoma de Querétaro, a la Facultad de Ingeniería y el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por poner a mi alcance toda la infraestructura necesaria para llevar a cabo esta investigación.

# Tabla de Contenidos

Resumen .....	iii
Agradecimientos .....	iv
Tabla de Contenidos .....	v
Índice de Figuras .....	viii
Índice de Tablas.....	x
Índice de Ecuaciones .....	xi
Lista de Símbolos.....	xii
Lista de Abreviaciones .....	xiv
<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Celdas de combustible .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Tipos de celdas de combustible.....</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Funcionamiento y componentes .....</b>	<b>6</b>
2.3.1 Membrana polimérica .....	8
2.3.2 Electroodos.....	8
2.3.3 Capa difusora de gas.....	9
2.3.4 Placas de flujo.....	10
<b>2.4 Membranas de intercambio protónico - PEM .....</b>	<b>11</b>
<b>2.5 S-PEEK.....</b>	<b>15</b>
<b>2.6 Heteropoliácidos y compuestos higroscópicos.....</b>	<b>16</b>
<b>2.7 Modificación de PEMs por medio de incorporación de compuestos inorgánicos y heteropoliácidos.....</b>	<b>17</b>
<b>3. Hipótesis.....</b>	<b>20</b>
<b>4. Objetivos .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 Objetivo general.....</b>	<b>21</b>

4.2	<b>Objetivos particulares</b> .....	<b>21</b>
<b>5.</b>	<b>Metodología</b> .....	<b>22</b>
5.1	<b>Reactivos</b> .....	<b>22</b>
5.2	<b>Síntesis de los compuestos inorgánicos modificadores</b> .....	<b>22</b>
5.2.1	Síntesis de ZrO <sub>2</sub> por el método de sol-gel .....	22
5.2.2	Incorporación de PWA en el ZrO <sub>2</sub> .....	23
5.2.3	Síntesis in-situ de ZrO <sub>2</sub> en PWA.....	23
5.3	<b>Síntesis de membranas de S-PEEK</b> .....	<b>23</b>
5.3.1	Reacción de sulfonación de la PEEK. ....	23
5.3.2	Método de casting.....	24
5.3.3	Síntesis de las membranas compósitas de S-PEEK .....	24
5.4	<b>Caracterización fisicoquímica</b> .....	<b>25</b>
5.4.1	Propiedades de los compuestos modificadores.....	25
5.4.2	Propiedades de las membranas compósitas de SPEEK. ....	25
5.5	<b>Caracterización electroquímica</b> .....	<b>27</b>
5.5.1	Conductividad protónica .....	27
5.5.2	Permeabilidad de metanol .....	29
5.5.3	Evaluación en celda de combustible tipo PEM.....	30
<b>6.</b>	<b>Resultados y Discusión</b> .....	<b>33</b>
6.1	<b>Compuestos inorgánicos modificadores de la membrana</b> .....	<b>34</b>
6.1.1	Análisis de XRD .....	34
6.1.2	Propiedades texturales.....	36
6.2	<b>Grado de sulfonación y capacidad de intercambio iónico</b> .....	<b>38</b>
6.2.1	Estudio de la solubilidad de las membranas .....	40
6.3	<b>Retención de humedad e hinchamiento</b> .....	<b>43</b>
6.4	<b>Análisis termogravimétrico</b> .....	<b>45</b>
6.5	<b>Permeabilidad de metanol de las membranas de S-PEEK.</b> .....	<b>48</b>
6.6	<b>Conductividad Protónica</b> .....	<b>50</b>
6.7	<b>Desempeño en celda de combustible tipo PEM</b> .....	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>61</b>
<b>8.</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>63</b>

<b>Apéndice A.....</b>	<b>73</b>
<b>Evaluación de las celdas de combustible.....</b>	<b>73</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Funcionamiento de una celda combustible .....	7
<b>Figura 2.</b> Componentes de una celda de combustible de hidrógeno. ....	10
<b>Figura 3.</b> Stack de celdas de combustible de hidrógeno y sus diferentes capas.....	11
<b>Figura 4.</b> Estructura del poli(tetrafluoroetileno) sulfonado.....	12
<b>Figura 5.</b> Poli-éter-éter-cetona sulfonada. ....	16
<b>Figura 6.</b> Estructura del ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ).....	16
<b>Figura 7.</b> Preparación de las membranas de S-PEEK utilizando el Filmógrafo Elcometer® 4340 .....	24
<b>Figura 8.</b> Ensamble de celda de conductividad protónica BT-115 de Scribner Associates®. .....	28
<b>Figura 9.</b> Estación de Prueba de Celdas de Combustible PSCompuCell de Electrochem®.	28
<b>Figura 9.</b> Celda de conductividad protónica BT-115 de Scribner Associates®.....	29
<b>Figura 10.</b> Celda de dos compartimientos para pruebas de permeabilidad de metanol. ....	30
<b>Figura 11.</b> Elementos de una Celda de Combustible tipo PEM. ....	31
<b>Figura 12.</b> $ZrO_2$ sintetizado por sol-gel y $ZrO_2$ -PWA por impregnación en $H_2O$ y $H_2O_2$ . .	34
<b>Figura 13.</b> Patrones de XRD de $ZrO_2$ sintetizado en medio neutro (1) y medio ácido (2)..	35
<b>Figura 14.</b> Relación del grado de sulfonación (GS) con el tiempo de reacción (tsulfonación). ....	39
<b>Figura 15.</b> Nomenclatura de la S-PEEK y la sustitución del carbón F por el grupo $SO_3H$ .	40
<b>Figura 16.</b> Curvas de TGA para las membranas de S-PEEK y membranas compósitas.....	45
<b>Figura 17.</b> Comparación de S-PEEK antes y después del proceso de activación. ....	46
<b>Figura 18.</b> Permeabilidad de las membranas compósitas de S-PEEK con respecto al tiempo (h). ....	48
<b>Figura 19.</b> Conductividad protónica de las membranas de S-PEEK compósitas a 100 % H.R $P_{in} = 0$ psi. ....	50
<b>Figura 20.</b> Conductividad protónica de las membranas compósitas de S-PEEK a 50% de H.R.....	52



<b>Figura 21.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de membranas modificadas con contenido de $ZrO_2$ . $P_{in} = 0$ psi, $T = 30$ °C. a) S-PEEK+ $ZrO_2$ , b) S-PEEK+ $ZrO_2$ -PWA-imp. ....	54
<b>Figura 22.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de las membranas modificadas con respecto a la S-PEEK. 100 % H.R. $P_{in} = 0$ psi, $T = 30$ °C. ....	55
<b>Figura 23.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de las membranas modificadas con respecto a la S-PEEK. 100 % H.R. $P_{in} = 0$ psi. a) $T = 50$ °C. b) $T = 80$ °C. ....	56
<b>Figura 24.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA con respecto a S-PEEK. 100 % H.R. $P_{in} = 15$ psi. a) $T = 30$ °C. b) $T = 50$ °C. c) $T = 80$ °C. ....	57
<b>Figura 25.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA y S-PEEK+ $ZrO_2$ -PWA-imp con respecto a la S-PEEK, bajo 50 % H.R. $P_{in} = 15$ psi. a) $T = 30$ °C. b) $T = 50$ °C. ....	58
<b>Figura 26.</b> Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA, bajo 50 % H.R. $P_{in} = 15$ psi, $T = 80$ °C. ....	59
<b>Figura 27.</b> Curva de polarización teórica de una celda de combustible. ....	75

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Tipos de celdas de combustible. ....	5
<b>Tabla 2.</b> Membranas compósitas de S-PEEK sintetizadas. ....	33
<b>Tabla 3.</b> Propiedades texturales de los compuestos modificadores de la membrana S-PEEK. ....	36
<b>Tabla 4.</b> ZrO <sub>2</sub> obtenido por sol-gel en medio neutro y medio ácido (pH = 3). ....	37
<b>Tabla 5.</b> Dependencia de IEC y GS con el tiempo de reacción. T=35 °C. ....	38
<b>Tabla 6.</b> Grado de sulfonación G.S. y capacidad de intercambio iónico (IEC) y la solubilidad de membranas y polímeros de S-PEEK. ....	41
<b>Tabla 7.</b> Retención de humedad (RetH) e Hinchamiento (Swelling) a 30 °C y 70 °C. ....	43
<b>Tabla 8.</b> Resistencia Óhmica a 30 °C. ....	59

## Índice de Ecuaciones

<b>Ecuación 1.</b> Energía libre de Gibbs. ....	4
<b>Ecuación 2.</b> Voltaje de equilibrio $\Delta u_0$ bajo condiciones estándar. ....	4
<b>Ecuación 3.</b> Capacidad de intercambio iónico (IEC) .....	25
<b>Ecuación 4.</b> Grado de sulfonación (GS). ....	26
<b>Ecuación 5.</b> Porcentaje de retención de humedad. ....	26
<b>Ecuación 6.</b> Hinchamiento o "swelling". ....	27
<b>Ecuación 7.</b> Resistividad $\rho$ ( $\Omega$ -cm) y conductividad $\sigma$ ( $S\text{ cm}^{-1}$ ) de las membranas .....	28
<b>Ecuación 8.</b> Permeabilidad de las membranas de S-PEEK. ....	30
<b>Ecuación 9.</b> Grado de sulfonación con respecto al tiempo de reacción.....	38
<b>Ecuación 10.</b> Voltaje de operación de una celda de combustible.....	74

## Lista de Símbolos

$A$	Área de contacto en celda de permeabilidad	[cm <sup>2</sup> ]
$C_I$	Concentración en el compartimiento I de celda de permeabilidad	[mol L <sup>-1</sup> ]
$C_{II}$	Concentración en comportamiento I de celda de permeabilidad	[mol L <sup>-1</sup> ]
$C_{H_2SO_4}$	Concentración de ácido sulfúrico	[mol L <sup>-1</sup> ]
$E$	Voltaje de circuito abierto	[V]
$F$	Constante de Faraday	[C mol <sup>-1</sup> ]
$GS$	Grado de sulfonación	[-]
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
$IEC$	Capacidad de intercambio iónico	[meq g <sup>-1</sup> ]
$k$	Coefficiente de reacción	[L mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
$L$	Distancia entre electrodos de celda de conductividad	[cm]
$M$	Molaridad	[mol L <sup>-1</sup> ]
$m_{hum}$	Peso húmedo de las membranas	[g]
$m_{seco}$	Peso seco de las membranas	[g]
$M_{w,f}$	Peso molecular de grupo sulfónico SO <sub>3</sub> H	[g mol <sup>-1</sup> ]
$M_{w,p}$	Peso molecular de la cadena de poli(éter éter cetona)	[g mol <sup>-1</sup> ]
$n$	Número de electrones	[-]
$\sigma$	Conductividad	[S cm <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Resistividad	[Ω-cm]
$P$	Permeabilidad	[cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$R$	Resistencia	[Ω]
$RetH\%$	Porcentaje de retención de humedad	[%]
$t$	tiempo	[s]
$T$	Temperatura	[°C]

$Th$	Espesor de la membrana	[cm]
$t_{sulfonación}$	Tiempo de reacción de sulfonación	[h]
$\Delta u_0$	Voltaje de celda en equilibrio	[V]
$V$	Voltaje de operación de celda de combustible	[V]
$\Delta V_{act}$	Voltaje por activación	[V]
$V_{NaOH}$	Volumen de titulante	[L]
$V_{hum}$	Volumen húmedo de las membranas	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{seco}$	Volumen seco de las membranas	[cm <sup>3</sup> ]
$\Delta V_{Ohm}$	Voltaje por resistencias óhmicas	[V]
$\Delta V_{trans}$	Voltaje por transferencia de masa	[V]
$V_{II}$	Volumen en el compartimiento II de celda de permeabilidad	[L]
$W$	Ancho de las membranas	[cm]

## Lista de Abreviaciones

AFC	Celda de combustible alcalina
CCH	Coefficiente de contracción higroscópico
CEH	Coefficiente de expansión higroscópica
DMF	N,N-dimetilformamida
DMFC	Celda de combustible de metanol
DMSO	Dimetilsulfóxido
H.R.	Humedad relativa
HPA	Heteropoliácido
MCFC	Celda de combustible de carbonatos fundidos
MEA	Ensamble membrana electrodo
NPI	Poli(imida naftalénica)
PAFC	Celda de combustible de ácido fosfórico
PEEK	Poli(éter éter cetona)
PEM	Membrana de Intercambio protónico
PEMFC	Celda de combustible tipo PEM (electrolito polimérico)
PFCA	Ácido perfluorocarboxílico
PFSA	Ácido perfluorosulfónico
PFSI	(bis(perfluoroalquilsulfonil)imida)
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
PWA	Ácido fosfotúngstico
SOFC	Celda de combustible de óxidos sólidos
SPE	Electrolito polimérico sólido
S-PEEK	Poli(éter éter cetona) sulfonada
S-PEEK+PWA	Membrana S-PEEK modificada con PWA
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub>	Membrana S-PEEK modificada con ZrO <sub>2</sub>
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-imp	Membrana S-PEEK modificada con ZrO <sub>2</sub> -PWA-imp
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-in-situ	Membrana S-PEEK modificada con ZrO <sub>2</sub> -PWA-in-situ
SPPBP	Poli(4-fenoxi benzoil-1,4-fenileno) sulfonado

ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp

PWA soportado en ZrO<sub>2</sub> por impregnación

ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ

PWA soportado en ZrO<sub>2</sub> por impregnación in situ

ZrPr

Propóxido de zirconio

# 1. Introducción

Actualmente, se tiene una problemática en el sector energético que afecta no solo a nivel nacional, sino en un entorno global. Los problemas relacionados con el abastecimiento y uso de energía se relacionan no sólo con el calentamiento global, sino también con cuestiones adicionales como contaminación del aire y del agua, precipitación ácida, degradación de la capa de ozono, deforestación y emisión de sustancias radiactivas [1]. De manera que, se han realizado estudios sobre sustentabilidad y generación de energía limpia, así como del grado de factibilidad que pueden presentar [2]–[4]. Además, la demanda energética global sigue en aumento y se espera un incremento de, incluso, hasta un orden de magnitud para el 2050 [5]. Por consiguiente, la búsqueda de nuevas tecnologías de generación sustentable de energía adquirirá mayor importancia con el paso del tiempo.

Para reducir el impacto ambiental, generado por la alta producción de energía, se han propuesto alternativas a los procesos convencionales. Los sistemas electroquímicos de energía como las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), tanto de hidrógeno como de metanol (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), junto con los sistemas de compresión electroquímica de hidrógeno se reconocen como una fuente de producción energética limpia y sustentable [6].

Asimismo, el hidrógeno es considerado un vector energético con una densidad energética tres veces mayor que el diésel y 2.5 veces mayor que el gas natural. Al utilizar este elemento en sistemas electroquímicos de energía como las celdas de combustible tipo PEM se puede alcanzar eficiencias mayores al 50 %, que resulta mayor comparándose con el 25 % en el caso de los motores de combustión interna [7].

Una celda de combustible se puede considerar como una celda galvánica que convierte la energía libre de una reacción química en energía eléctrica [8]. De acuerdo al diseño y manufactura, las celdas de combustible tipo PEM presentan la principal ventaja de tener un amplio rango en cuanto a la potencia entregada. Por esto, tienen el atractivo de ser



aplicables tanto en dispositivos móviles, que presentan una baja demanda energética, como en aplicaciones estacionarias [9], [10].

También, se consideran como dispositivos eficientes y con una producción de energía limpia, ya que simplemente generan agua y calor como subproductos. Estos dispositivos están conformados de un ensamble membrana electrodo (Membrane Electrode Assembly - MEA), en el cual la membrana de intercambio protónico tiene la función de actuar como electrolito, considerándose uno de los componentes principales del ensamble. Esta membrana polimérica debe de cumplir ciertas características como una alta conductividad protónica, alta estabilidad térmica y mecánica y una baja permeabilidad de combustible [11].

Las membranas de Nafion<sup>®</sup> son las membranas de intercambio protónico mayormente utilizadas en estos sistemas; ésta se compone, principalmente, de ácido perfluorosulfónico [12]. Las propiedades principales de las membranas de Nafion<sup>®</sup>, como la conductividad protónica están influenciadas, primordialmente, por la cantidad presente de agua, y sus condiciones óptimas se alcanzan cuando se encuentra completamente saturada de ella. Por tanto, al operar a condiciones de baja humedad relativa o en altas temperaturas, mayores a los 80 °C, éste tipo de membranas presenta problemas de deshidratación, que repercuten en un decremento de la conductividad protónica y su desempeño general en celda de combustible. Asimismo, representan desventajas económicas al tener altos costos de producción.

De tal manera que, se han investigado compuestos alternativos que presenten propiedades competitivas con las membranas de Nafion<sup>®</sup>. Las membranas sintetizadas a base de poli(éter éter cetona) sulfonada (S-PEEK) se muestran como una alternativa a las membranas a base de ácido perfluorosulfónico (PFSA), como el Nafion<sup>®</sup>, para su aplicación como componente en un ensamble MEA de una celda de combustible tipo PEM, debido a su bajo costo y estabilidad termomecánica [13].

La membrana de S-PEEK se obtiene a partir de la reacción de sulfonación del polímero poli(éter éter cetona) (PEEK). Este es un polímero termoplástico que puede ser solamente modificado por disolución en ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico concentrado [14]. Una característica determinante en la síntesis de estas membranas es el denominado grado de

sulfonación (GS). Las propiedades fisicoquímicas como la solubilidad quedan determinadas por este valor. En el caso de un grado de sulfonación del 100%, el polímero es soluble en agua, cuando se llega a un GS de 70% es soluble en metanol; más aún, cuando se tienen grados de sulfonación cercanos al 60% pueden llegar a presentar deformaciones en soluciones de metanol y agua e, incluso, en agua solamente al estar a temperaturas de 80-90 °C [15].

A pesar de las buenas propiedades que presentan las membranas de S-PEEK por sí solas, se han buscado estrategias para una mejora adicional. Tal es el caso de la adición de diferentes compuestos inorgánicos hidrofílicos en la matriz polimérica de la S-PEEK [16], [17]. La incursión de estos compuestos se realiza con la finalidad de incrementar la retención de agua, generando así una reducción en la permeabilidad de los combustibles, y mejorando la estabilidad tanto térmica como mecánica. Además, también se pueden incorporar ácidos sólidos, como los heteropoliácidos (HPAs) para incrementar la conductividad protónica [18], [19]. De igual forma, se ha encontrado que el método más eficiente para lograr estas modificaciones es mediante la inmovilización de los heteropoliácidos dentro de materiales de alta área superficial, logrando así una menor pérdida del HPA por elución [20].

El propósito de este trabajo es presentar la síntesis y caracterización de membranas de intercambio protónico a base de poli(éter éter cetona) sulfonada (S-PEEK), modificadas mediante la incorporación de compuestos inorgánicos como óxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) y ácido fosfotúngstico (PWA) en la matriz polimérica. Esto se hace con el objetivo de utilizarlas como una alternativa a las membranas de Nafion<sup>®</sup> en celdas de combustible tipo PEM, principalmente bajo condiciones de humedades relativas bajas y temperaturas altas.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Celdas de combustible

Una celda de combustible es un sistema que convierte la energía química de algún combustible como hidrógeno, etanol o metanol, directamente en energía eléctrica [7], [20]. Su eficiencia puede llegar hasta un 60% en cuanto a la conversión en energía eléctrica [8], y pueden ser adaptados a cualquier tamaño y operar a bajas temperaturas.

La relación entre la energía libre de Gibbs y el voltaje de una celda electroquímica, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -nF\Delta u_0$$

**Ecuación 1.** Energía libre de Gibbs.

donde  $n$  es el número de electrones que participan en la reacción,  $F$  es la constante de Faraday y  $\Delta u_0$  es el voltaje de la celda en equilibrio termodinámico en la ausencia de corriente. Para el caso de la celda combustible de hidrógeno la Ecuación 1 presenta un valor de  $\Delta G = -237$  kJ/mol. El voltaje de equilibrio  $\Delta u_0$  bajo condiciones estándar a 25 °C se puede expresar como:

$$\Delta u_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = -1.23V$$

**Ecuación 2.** Voltaje de equilibrio  $\Delta u_0$  bajo condiciones estándar.

Una de las primeras empresas en desarrollar tecnologías de celdas de combustible fue General Electric Company (GE) en los 50's. La celda construida participó, en 1962, en la misión espacial Gemini. Este sistema producía 1kW y tenía una carga de platino de 35 mg Pt/cm<sup>2</sup> y un rendimiento de 37 mA/cm<sup>2</sup> a 0.78 V. La principal aplicación de las celdas de combustible está en el transporte y la generación distribuida y estacionaria de energía. Se han fabricado vehículos que funcionan con este tipo de celdas, por ejemplo el GM Hydrogen 1, el Ford DemaIIa (Focus), DaimlerChrysler NeCar4a, Honda FCX-V3, Toyota FCHV, Nissan XTERRA FCV, VW Bora HyMotion y el Hyundai Santa Fe FCV [9].

En la mayoría de las celdas de combustible, se utiliza ácido como electrolito, generalmente  $H_2SO_4$ ; sin embargo, la alta corrosividad de este compuesto llevó al desarrollo de materiales poliméricos que contienen en su estructura iones  $H^+$  móviles [21]. Estos materiales se conocen como membranas de intercambio protónico (PEM – Proton Exchange Membranes), y las celdas de combustible que trabajan con este tipo de materiales, se conocen como celdas tipo PEM o PEMFC.

## 2.2 Tipos de celdas de combustible

La Tabla 1 muestra los diferentes tipos de celdas, las temperaturas de operación, su potencia y sus principales aplicaciones [8], [22], [23].

**Tabla 1.** Tipos de celdas de combustible.

Tipo	Abreviación	Temperatura de operación (°C)	Potencia obtenida	Aplicaciones
Alcalinas	AFC	50 – 90	5 – 150 kW	Vehículos espaciales
Electrolito polimérico	PEMFC	50 – 125	5 – 250 kW	Móviles, autos, estacionarias (pequeños y medianos tamaños)
Metanol	DMFC	50 – 120	5 kW	Móviles, autos, estacionarias (pequeñas)
Ácido fosfórico	PAFC	190 – 210	50 kW – 11 MW	Estacionaria de medio tamaño
Carbonatos fundidos	MCFC	630 – 650	100 kW – 2 MW	Estacionarias de grandes tamaños
Óxidos sólidos	SOFC	900 – 1000	100 kW – 250 kW	Estacionarias de todos los tamaños

Las celdas de combustible se pueden clasificar con base en el electrolito utilizado, pero también dependiendo del combustible utilizado; tal es el caso de las celdas de combustible de metanol (DMFC) [24]. Existen las celdas de combustible alcalinas (AFC), las celdas de

electrolito polimérico (PEMFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las de carbonatos fundidos (MCFC) y las de óxidos sólidos (SOFC).

También se encuentra otra clasificación de las celdas de acuerdo a la temperatura a la que pueden operar. Las AFC, las PEMFC, las DMFC y las PAFC son celdas de baja temperatura, que operan entre los 80 y 100 °C; mientras que las celdas de alta temperatura son las celdas de combustible MCFC y las SOFC [25]. Este tipo de celdas pueden operar a temperaturas que van desde los 600 hasta 1000 °C.

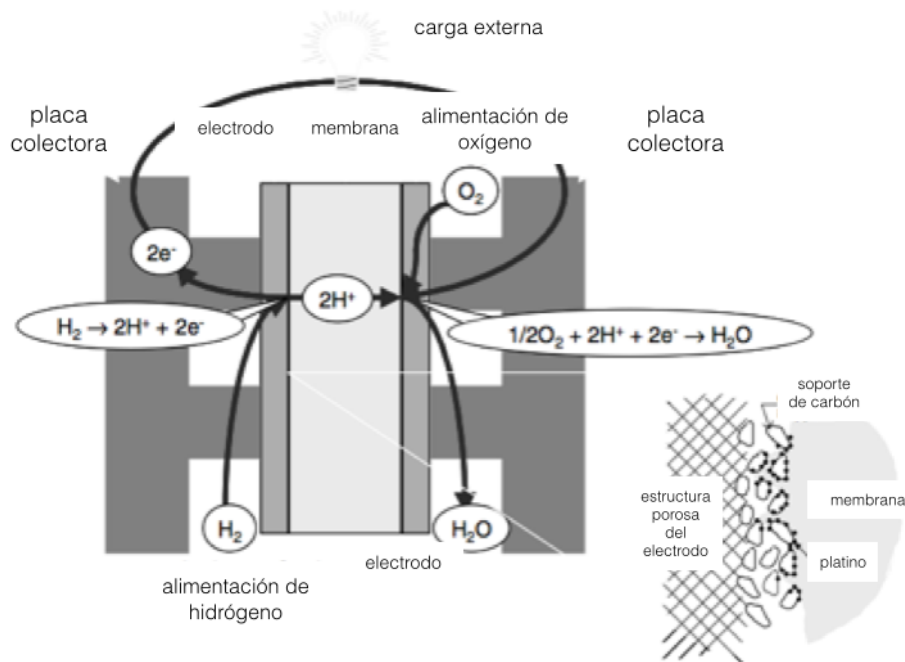
Las AFC, PEMFC, DMFC tienen aplicaciones en la industria militar, espacial y de transporte, y en el caso de las DMFC también en dispositivos portátiles. Las PAFC pueden ser combinadas con sistemas de calentamiento para formar sistemas generadores de energía descentralizada. Las MCFC y las SOFC también pueden ser parte de sistemas generadores de energía, así como de transporte.

### **2.3 Funcionamiento y componentes**

Las celdas tipo PEM han atraído mayor atención en investigación y desarrollo debido a que tienen un rango de operación convenientemente amplio en cuanto a potencia (como se muestra en Tabla 1). Esto permite un diseño acorde a aplicaciones de baja y media demanda; es decir, portátiles y de transporte. Son sistemas de baja temperatura de operación, lo que les hace amigable con el usuario y les permite alcanzar la estabilidad relativamente rápido. De igual forma, es más fácil utilizar celdas de electrolito sólido, como las PEMFC o las DMFC, que aquellas de electrolito líquido, como las AFC.

En una PEMFC, las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del electrocatalizador, la interface que hay entre el electrodo y la membrana. En el ánodo, el hidrógeno se oxida y se separa en protones y electrones. Los protones viajan a través de la membrana polimérica, y los electrones viajan a través de un circuito externo generando trabajo eléctrico. Cuando los protones atraviesan la membrana, se encuentran nuevamente con los sitios catalíticos en el cátodo, donde reaccionan con los electrones, que viajaban por el circuito externo, y con el oxígeno que está siendo alimentado. Por lo tanto, en el cátodo, se lleva a cabo la reducción del oxígeno, dejando como subproductos agua y calor. El resultado de este conjunto de reacciones es la producción de trabajo eléctrico causada por el movimiento de los electrones que viajan por el circuito externo, la cual es una corriente

directa. En la Figura 1 se muestra un esquema del funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno [26].



**Figura 1.** Funcionamiento de una celda combustible.

Las celdas de combustible de hidrógeno están constituidas por cuatro principales elementos: la membrana polimérica (PEM), los electrodos, las capas difusoras de gas y las placas de flujo (bipolares y terminales).

La combinación de la membrana polimérica, capas electrocatalíticas y capas difusoras de gas, se le conoce como ensamble membrana electrodo, MEA por sus siglas en inglés (Membrane Electrode Assembly). Existen dos modos de preparación de este ensamble. La primera es depositando la capa electrocatalítica en el sustrato poroso o difusor de gas; después, por medio de presión y temperatura, se monta sobre la membrana. El segundo método consiste en aplicar directamente las capas de electrocatalizador sobre la membrana. El sustrato poroso, es decir el difusor o capa difusora se puede añadir después al momento de montar la celda de combustible completa. Existen varios métodos para depositar el electrocatalizador sobre la capa difusora o sobre la membrana, como: sputtering, por medio

de hot-spray (utilizando aerógrafo), decal transfer (calcomanía), por pintado, por electrodeposición o impregnación [26].

### 2.3.1 Membrana polimérica

La membrana polimérica permite el transporte de los iones  $H^+$  desde el ánodo hasta el cátodo, donde reaccionan con los electrones y con el oxígeno para formar agua. Una membrana polimérica debe presentar una alta conductividad protónica, así como una buena estabilidad química, térmica, y mecánica. También debe de ser selectiva, es decir, que debe impedir que se mezclen los gases reactivos [27]. En el caso de una DMFC, la permeabilidad de metanol se traduce en pérdida de eficiencia al no aprovecharse los electrones producto de la oxidación de metanol, en la generación de trabajo eléctrico; mientras que en una PEMFC, la permeabilidad de cualquiera de los gases reactivos hacia el otro compartimento, representa no solo pérdida de eficiencia asociada al no aprovechamiento de los electrones, sino que, al ser una reacción exotérmica se generan los llamados “hot-spots” o puntos calientes que degradan físicamente la membrana de manera irreversible [28].

Generalmente, las membranas poliméricas están hechas de ionómeros ácidos perfluorocarbonados sulfonados, lo que es esencialmente un copolímero de tetrafluoroetileno y otros monómeros perfluorosulfonados como cadenas laterales. El más conocido es el Nafion<sup>®</sup>, fabricado por la empresa DuPont [29]. Este compuesto es el perfluorosulfonilfluoruroetil-propil-vinil éter (PSEPVE).

### 2.3.2 Electroodos

Los electrodos, tanto el ánodo como el cátodo, son esencialmente una capa catalítica compuesta entre la membrana polimérica y un difusor poroso, que tiene como función distribuir los gases reactivos de manera uniforme en toda el área electroactiva y coleccionar y conducir los electrones, producto de la reacción. El electrodo es la capa donde ocurren las reacciones electroquímicas, aunque, más específicamente, ocurren en la superficie de los electrocatalizadores. Entonces, el tamaño de la superficie catalítica toma gran importancia para la eficiencia de una celda de combustible. Esta superficie específica se puede incrementar reduciendo el tamaño de partícula del electrocatalizador. Es en este punto donde la nanotecnología toma un papel relevante en el aspecto del diseño de las PEMFC.

Se han realizado estudios por Li y colaboradores en 2003 donde trabajan con nanopartículas de platino soportadas en nanotubos de carbono, como electrocatalizador para el cátodo de celdas de combustible de metanol [30]. El platino es el electrocatalizador más eficiente, tanto para la oxidación del hidrógeno como para la reducción del oxígeno, sin embargo, los altos costos y baja disponibilidad de este material han hecho necesaria la investigación y desarrollo de otros electrocatalizadores para poder suplir este elemento, o para reducir la cantidad ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) de material requerido [31]. Lo importante de los catalizadores es el área superficial y no el peso, por tanto, se debe buscar sintetizar partículas de 4 nm o más pequeñas con un área superficial muy grande. Otro aspecto importante es que este electrocatalizador debe de estar uniformemente disperso en la superficie de algún soporte eléctricamente conductor, generalmente se utilizan polvos de carbono con una alta superficie mesoporosa ( $>75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). El soporte más utilizado es el carbón Vulcan XC-72 ( $254 \text{ m}^2/\text{g}$ ), producido por Cabot [32].

Además, existe la llamada zona de tres fases, que es donde se encuentran los protones, electrones y los gases reactivos. Para el caso de una celda de combustible de hidrógeno, los átomos de hidrógeno se oxidan al entrar en contacto con el electrocatalizador, y los electrones liberados son transportados a través del soporte conductor hacia el circuito externo.

### 2.3.3 Capa difusora de gas

El tercer componente de las PEMFC es el difusor o capa difusora de gas. Este tipo de capas son, generalmente, materiales hechos a base de fibra de carbono. Las propiedades requeridas para este componente son: alta porosidad para permitir el flujo tanto de los gases que van a reaccionar como de los productos, que en el caso de las PEMFC es agua; y también, debe de ser térmica y eléctricamente conductor. Como la capa electrocatalítica está formada de partículas discretas, la capa difusora debe tener un tamaño de poro mucho mayor que el de las partículas del electrocatalizador. Asimismo, debe de ser rígida y poder soportar las condiciones de trabajo a las que la celda opera [33]. Comercialmente existen dos tipos de difusores: tela de carbón (Carbon Cloth) y papel de carbón. Cada uno cuenta con resistencia mecánica y porosidad distinta. El tipo de difusor a utilizar define las condiciones de compresión utilizadas al construir el ensamble membrana electrodo, a

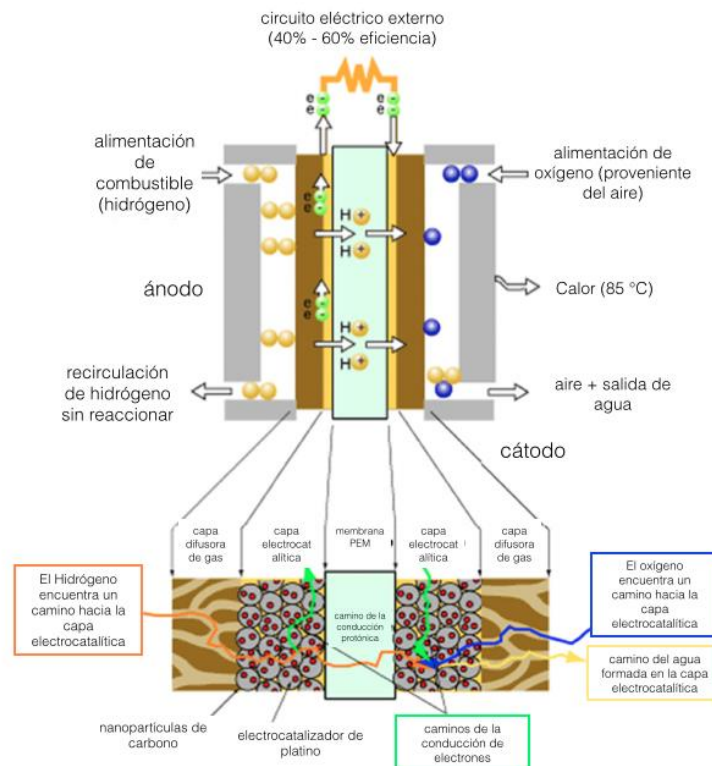


mayor compresión menor resistencia al contacto eléctrico y menor porosidad. Este efecto se ve acentuado en el papel de carbón debido a su menor resistencia mecánica respecto a la tela de carbón.

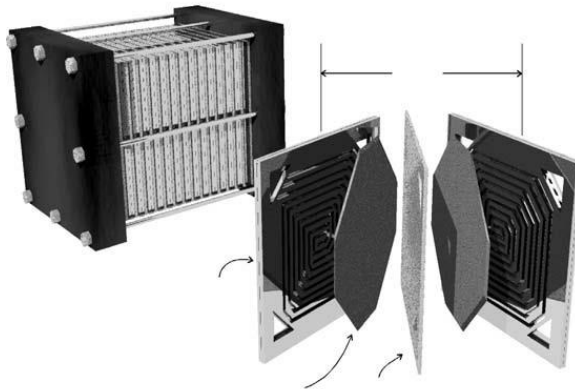
### 2.3.4 Placas de flujo

El cuarto componente de una celda de combustible son las placas de flujo, terminales para una monocelda, bipolares y terminales para un “stack” o apilamiento de celdas de combustible. Las placas bipolares tienen la finalidad de conectar eléctricamente en serie las celdas adyacentes, por lo que el material del que se construyen debe ser eléctrica y térmicamente conductor, de bajo costo, fácil maquinado e impermeable a los gases reactivos. Igualmente, brindan soporte estructural al sistema completo, por lo que deben ser resistentes a esfuerzos mecánicos, pero conservando un peso ligero [34].

La Figura 2 muestra una celda de combustible tipo PEM y los diferentes elementos que la conforman, mientras que la Figura 3 muestra un stack de celdas de combustible [9], [35].



**Figura 2.** Componentes de una celda de combustible de hidrógeno.



**Figura 3.** Stack de celdas de combustible de hidrógeno y sus diferentes capas.

## **2.4 Membranas de intercambio protónico - PEM**

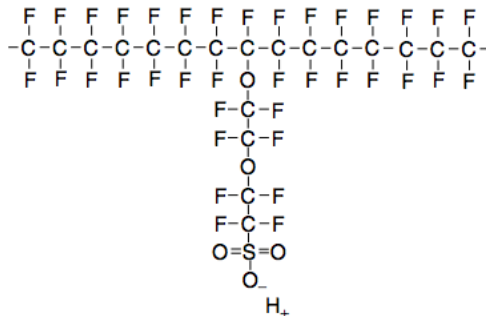
Dentro de los componentes de las celdas de combustible, uno de los más importantes es la membrana de intercambio protónico (PEM). Por lo cual, estas celdas también se conocen como celdas de combustible de electrolito polimérico sólido (SPE - Solid Polymer Electrolyte); sin embargo, son mayormente conocidas como celdas de combustible tipo PEM [9], [26].

Las membranas de intercambio protónico llevan este nombre debido a que el ion que tiene movilidad dentro de la membrana es un ion  $H^+$  o protón; adquiriendo así un comportamiento similar al de una celda de combustible de electrolito ácido.

Las celdas tipo PEM pueden operar a temperaturas relativamente bajas, con lo cual pueden empezar a trabajar rápidamente. De igual forma, no hay presencia de fluidos corrosivos y la celda puede trabajar en cualquier orientación, con lo cual se hace adecuada para el uso en vehículos o para aplicaciones móviles [36].

Existe una gran variedad de polímeros que son utilizados como membranas de intercambio protónico. La más utilizada y que se encuentra establecida comercialmente, es la membrana Nafion<sup>®</sup>, fabricada por DuPont [37]. El Nafion<sup>®</sup> cae dentro de la clasificación de membranas con cadenas poliméricas perfluoradas que, adicionalmente, reciben un tratamiento de sulfonación. Presentan una cadena principal de poli(tetrafluoroetileno) –

PTFE-, a la que se le agregan cadenas laterales al momento de la sulfonación. Como resultado, las cadenas laterales terminan con un grupo HSO<sub>3</sub>, como se puede ver en la Figura 4 [36].



**Figura 4.** Estructura del poli(tetrafluoroetileno) sulfonado.

En esta parte lateral, el ion H<sup>+</sup> puede desprenderse fácilmente de la cadena, dejando un grupo SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. La presencia de los iones H<sup>+</sup> y SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ocasiona que las cadenas tiendan a agruparse y aglomerarse. Debido al carácter hidrofílico del ácido sulfónico, se crean regiones que atraen el agua. Las regiones hidrofílicas alrededor de estas regiones aglomeradas de cadenas laterales permiten una alta absorción de agua, y dentro de estas regiones hidratadas, los iones H<sup>+</sup> están unidos débilmente a los grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; por lo tanto, se pueden mover libremente. Esto simula el comportamiento de un ácido y es la base del funcionamiento de las membranas poliméricas, utilizadas en las celdas de combustible. A este movimiento de los iones H<sup>+</sup>, que esencialmente son protones, a través de las membranas, se le conoce como conductividad protónica.

Por consiguiente, en el diseño de una membrana de intercambio protónico se buscan las siguientes propiedades [11]:

- Alta conductividad protónica con mínimas pérdidas resistivas.
- Nula o baja conductividad electrónica.
- Alta retención de agua.
- Estabilidad y resistencia mecánica.
- Estabilidad química y electroquímica.
- Alta selectividad, bajo cruzamiento de combustibles.

- Costos de producción compatibles con la aplicación deseada.

Las características principales de las membranas poliméricas como la conductividad, el transporte de agua, la permeabilidad de los gases y propiedades físicas dependen, en gran parte, de la retención de agua en la membrana [11], [27].

Para obtener una alta conductividad protónica, se deben de mantener buenos niveles de hidratación en la membrana y en la capa electrocatalítica. Sin embargo, niveles de agua demasiado altos pueden ocasionar la formación de condensado que pueden saturar el cátodo y constituir una barrera de difusión para el oxígeno, afectando con ello la eficiencia global de la celda PEM. El transporte de agua en la membrana ocurre por arrastre electro-osmótico (de ánodo a cátodo) y por diferencia de concentración (cátodo a ánodo). El balance entre ambos mecanismos de transporte es de suma importancia, y depende no solo de las características fisicoquímicas de la membrana sino del diseño del cátodo, el cual debe permitir desalojar el agua, producto de la reacción, y del diseño de los canales de flujo en las placas bipolares, que deben evitar la acumulación de agua y distribuir de manera homogénea los gases reactivos sobre el área electrocatalítica [26].

Por otro lado, un menor espesor de membrana significa que el camino que el protón deberá recorrer es más corto, lo que representa una menor resistencia a la conducción protónica y mejor desempeño de la PEMFC. No obstante, un efecto negativo de membranas más delgadas es su menor resistencia mecánica, evidentemente se prefiere elegir una membrana de menor riesgo en seguridad y vida útil, aunque esto signifique una pérdida por resistencia iónica.

Existe toda una variedad de materiales que son utilizados como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible. Se pueden mencionar cinco tipos principales [14]:

- Ionómeros perfluorados
- Polímeros parcialmente fluorados
- Membranas no-fluoradas con estructura aromática
- Hidrocarburos no-fluorados
- Mezclas ácido-base

Las membranas perfluoradas tienen una estructura similar al poli(tetrafluoretileno). Contienen cadenas laterales fluorocarbonadas y aglomerados de ácido sulfónico unidos a las cadenas. Estas membranas son resistentes y estables tanto en medios de oxidación como de reducción. Pueden tener una vida media de hasta 60,000 h [38]. Presentan una conductividad de 0.2 S/cm y una resistencia de 0.05  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para una membrana de 100  $\mu$ m de espesor con pérdidas de voltaje de sólo 50 mV a 1 A/cm<sup>2</sup>. Los polímeros utilizados para este tipo de membranas son PFSA (ácido perfluorosulfónico), PFCA (ácido perfluorocarboxílico) y PFSI (bis(perfluoroalquilsulfonil)imida).

Las membranas parcialmente fluoradas tienen una base de fluorocarbón y cadenas laterales aromáticas o hidrocarbonadas. Tienen menor duración que las fluoradas y presentan menor rendimiento [39].

Las membranas hidrocarbonadas no-fluoradas tienen una estructura basada en hidrocarburos que se modifica con grupos polares. Poseen buena resistencia mecánica, pero pobre estabilidad térmica y química. Es pobre conductora de protones y presenta baja durabilidad [40]. Los polímeros que forman estas membranas son NPI [poli(imida naftalénica)], y SPPBP [poli(4-fenoxi benzoil-1,4-fenileno)] sulfonado.

Las membranas aromáticas no-fluoradas tienen una estructura principal de compuestos aromáticos, que es modificada, generalmente, con grupos polares o ácidos sulfónicos. Tienen buena estabilidad mecánica y química a temperaturas elevadas. Presentan buena absorción y retención de agua, conductividad protónica alta comparable con las membranas fluoradas [41].

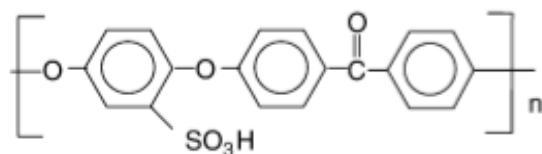
Las mezclas ácido-base consisten en la incorporación de un componente ácido en una cadena polimérica alcalina. Son estables en ambientes reductores, oxidantes y ácidos; del mismo modo, tienen alta estabilidad térmica. Pueden ser escalables fácilmente, presentan una conductividad comparable con el Nafion, pero la durabilidad aún no ha sido probada [11].

## 2.5 S-PEEK

A pesar de que se tiene toda una variedad de polímeros que pueden ser utilizados como membranas de intercambio protónico en las celdas de combustible, el Nafion<sup>®</sup> mantiene ventaja sobre todas las demás debido a su conductividad protónica, resistencia química y mecánica superior en condiciones de operación estándar (mayores de 100 °C, bajo 100% humedad relativa). Sin embargo, en condiciones de baja humedad relativa de los gases reactivos, la conductividad protónica y retención de humedad en la membrana disminuyen considerablemente, afectando la integridad fisicoquímica de la membrana y por tanto el desempeño general de la celda de combustible. Otra dificultad que presentan las membranas de Nafion<sup>®</sup>, en especial en las DMFC, es el cruzamiento de combustible, es decir, el paso del metanol hacia el cátodo. El metanol se oxida entonces en el cátodo, lo que significa que los electrones correspondientes a esa reacción no son utilizados para generar trabajo eléctrico. Por tanto, el crossover o cruzamiento reduce la eficiencia de la celda [42].

Es por esta razón que se buscan alternativas a este tipo de membranas, que, además, tienen un alto costo. En estudios realizados por Li y colaboradores, con membranas tipo S-PEEK se obtuvo una conductividad protónica comparable con el Nafion<sup>®</sup> por arriba de los 80 °C. Además, la permeabilidad de metanol en esta membrana resultó menor [43]. La membrana de poli(éter-éter cetona) sulfonada presenta una conductividad protónica equiparable con el Nafion<sup>®</sup>; también tiene mayor termoestabilidad, así como estabilidad química y física; menor cruzamiento de combustible; por último, presenta menores costos de producción [15].

La estructura de la membrana S-PEEK se muestra en la Figura 5 [11]. Esta membrana puede ser sintetizada, primero obteniendo el polímero de poli(éter éter cetona), y después hacer la sulfonación. Sin embargo, la síntesis directa de la S-PEEK presenta ventajas como un mayor control de la concentración y de la posición de los grupos sulfónicos. Con esto se logra controlar fácilmente el grado de sulfonación de las membranas [44].



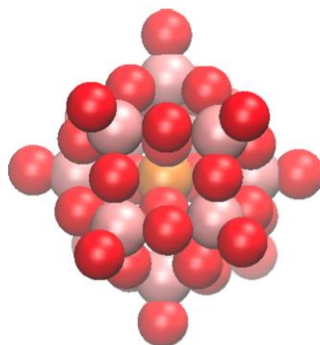
**Figura 5.** Poli(éter éter cetona) sulfonada.

Trabajos realizados por Xianfeng y colaboradores, así como por Gil y colaboradores presentan membranas sintetizadas por este segundo método, donde obtienen la síntesis directa de la S-PEEK a partir de un monómero sulfonado [45], [46]. En ambos trabajos se obtuvieron conductividades protónicas de 0.02 a 0.07 S/cm y una permeabilidad al metanol menor que el Nafion®.

## 2.6 Heteropoliácidos y compuestos higroscópicos

Los heteropoliácidos (HPAs) son considerados súper ácidos conductores de protones, y son un subconjunto de los polioxometalatos, que contienen un heteroátomo central, átomos adicionales y átomos de oxígeno e hidrógeno. La estructura más conocido de los HPAs es la estructura de Keggin,  $H_nXM_{12}O_{40}$  [47]. La estructura del ácido fosfotúngstico –  $H_3PW_{12}O_{40}^-$  se muestra en la Figura 6 [48].

Los heteropoliácidos son uno de los modificadores inorgánicos más atractivos ya que, debido a su estructura cristalina, han demostrado ser altamente conductores y térmicamente estables [49].



**Figura 6.** Estructura del ácido fosfotúngstico ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ).

La característica más importante y relevante de los compuestos inorgánicos como  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , y  $SiO_2$  es que son compuestos higroscópicos. Esta es la principal razón por la cual se están utilizando como modificadores en las membranas de intercambio protónico [50]. La higroscopicidad es la habilidad de una sustancia de atraer y mantener moléculas de agua de los alrededores, ya sea por absorción o por adsorción. Esta propiedad se traduce en un cambio de volumen, pegajosidad y otros cambios en las características del material, debido a que las moléculas de agua se mantienen suspendidas entre las moléculas de los compuestos.

El  $ZnCl$ ,  $CaCl_2$ , así como el  $NaOH$  y  $KOH$  – y otras sales – son tan higroscópicas que se pueden disolver rápidamente en el agua que absorben, esta propiedad se llama deliquesencia. Qué tanto un material o un compuesto es afectado por la humedad del ambiente se puede estudiar mediante el coeficiente de expansión higroscópica (CEH) o coeficiente de contracción higroscópico (CCH).

## **2.7 Modificación de PEMs por medio de incorporación de compuestos inorgánicos y heteropoliácidos**

Si bien las membranas de intercambio protónico se diseñan para obtener una buena conductividad protónica, una alta retención de agua, y estabilidad mecánica, química y térmica, se pueden mejorar estas propiedades con la modificación de estas membranas por medio de la incorporación de compuestos higroscópicos y heteropoliácidos en su estructura. A estas membranas se les conoce como membranas compósitas o membranas modificadas.

La mayor dificultad es que, para obtener una eficiencia mayor de las celdas de combustible, se pretende incrementar la temperatura para aumentar la cinética de las reacciones; pero estas membranas, especialmente las de Nafion<sup>®</sup>, no logran retener humedad en tal condición de temperatura y pueden incluso degradarse químicamente. Además, con el aumento de la temperatura, se evita el envenenamiento por CO de los electrocatalizadores, Esto es un punto importante a considerar, ya que el 95% del hidrógeno que se produce comercialmente se obtiene por reformado de hidrocarburos, que requieren una purificación posterior, pues bastan 10 ppm de CO para envenenar al electrocatalizador, en este caso el platino; y, por tanto, perder área electroactiva. Por consiguiente, se busca realizar



modificaciones a estas membranas para poder operar a condiciones de temperaturas altas y condiciones bajas de humedad relativa. Estas modificaciones se hacen incorporando compuestos inorgánicos como sílice, óxidos de zirconio, fosfatos, así como heteropoliácidos en la matriz polimérica de las membranas [51].

Jalani y colaboradores realizaron estudios de síntesis de membranas compósitas de Nafion<sup>®</sup>, donde incorporaban por el método de sol-gel, diferentes óxidos como ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> a la estructura. Se obtuvo un incremento de la conductividad protónica y retención de agua a temperaturas de 120 °C con una humedad relativa baja de 40%. De igual forma, se obtuvo una buena estabilidad térmica y mecánica [52].

Roelofs y Schiestel lograron la síntesis de membranas de S-PEEK modificadas por la incorporación de una red de sílice, por medio de una combinación de Aerosil<sup>®</sup> 380 y TEOS [53]. Otra modificación de la membrana S-PEEK se logró con la incorporación de una mezcla de ZrO<sub>2</sub> y fosfato de zirconio, obteniendo una conductividad alta y baja permeabilidad de agua y de metanol [54].

En cuanto a trabajos hechos con heteropoliácidos (HPAs), Kim Yu y colaboradores realizaron la síntesis de membranas compósitas de poli(arileno éter sulfona) sulfonada y el heteropoliácido, ácido fosfotúngstico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>). Obtuvieron una membrana con 30% en peso de PWA, que presentó una conductividad protónica de 0.08 S/cm a temperatura ambiente, la cual aumentaba de manera lineal hasta 0.15 S/cm a 130 °C [55].

Más estudios se han hecho por parte de Jitrada, donde hace modificaciones a la membrana de S-PEEK incorporando zeolita y ferrierita debido a la habilidad de ésta de retener mayor cantidad de agua dentro de sus poros [56]. Sengül hizo trabajo similares, pero con zeolita beta [57]. Mishra hace un estudio sobre la presencia de silicatos en diferentes membranas poliméricas como Nafion<sup>®</sup> y el poli(arileno). Se observa un aumento de la retención de agua y estabilidad térmica y mecánica a temperaturas superiores [58]. Saccà y colaboradores utilizaron tanto el ZrO<sub>2</sub> y el PWA juntos para incorporarlos en una membrana de Nafion<sup>®</sup>. Esto se hizo con la finalidad de poder trabajar a temperaturas de 120 °C y con baja humedad relativa. Se obtuvo una alta conductividad protónica por parte del PWA y buena retención de agua por parte del soporte de ZrO<sub>2</sub> [20]. Dogan en 2010 sintetizó una membrana compósita de S-PEEK con una sal de cesio de ácido

tungstofosfórico a diferentes grados de sulfonación. Se obtuvo una conductividad protónica de  $1.3 \times 10^{-1}$  S/cm a 80 °C bajo una humedad relativa de 100% [59].

Si bien la modificación de membranas mediante compuestos inorgánicos es ampliamente estudiada, en muchas de estas investigaciones se trabaja con compuestos basados en silicio y aluminio como la sílice, zeolita y otros compuestos como el  $\text{TiO}_2$ ; pero pocas son las que trabajan con  $\text{ZrO}_2$ ; además la mayoría de las investigaciones se realizan en membranas de Nafion<sup>®</sup>. Debido a su elevada conductividad protónica los heteropoliácidos (HPAs) se utilizan en muchas investigaciones para modificar estas membranas, sin embargo, son también solubles en agua, de modo que la incorporación de este material en sistemas como una PEM, requiere de estrategias de inmovilización del HPA en materiales de elevada área superficial y estabilidad electroquímica. En este sentido, de la incorporación tanto de  $\text{ZrO}_2$  como de HPAs, es decir el sistema completo  $\text{ZrO}_2/\text{HPA}$ , dentro de la membrana SPEEK se tiene menos información.

### **3. Hipótesis**

Las propiedades de higroscopicidad del  $ZrO_2$ , y el gran aporte de protones  $H^+$  del ácido fosfotúngstico (PWA), permiten suponer que su incorporación a la matriz polimérica de la membrana de S-PEEK (poli(éter éter cetona) sulfonada) puede incrementar la conductividad protónica y retención de humedad; además, se puede presentar una mejora en la estabilidad química y termomecánica, así como una disminución del entrecruzamiento de combustibles. Por lo tanto, podrá operar con mayor eficiencia en sistemas electroquímicos de energía como celdas de combustible tipo PEM o DMFC.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar membranas de intercambio protónico modificadas a partir de la incorporación de compuestos inorgánicos de  $ZrO_2$ , así como de ácido fosfotúngstico (PWA), en una matriz polimérica de poli éter-éter cetona sulfonada (S-PEEK) y aplicarlas en sistemas electroquímicos de energía.

### 4.2 Objetivos particulares

- Sintetizar de  $ZrO_2$  por el método de sol-gel en diferentes valores de pH y temperatura.
- Impregnar el ácido fosfotúngstico (PWA) en la superficie de  $ZrO_2$  por diferentes medios (agua y peróxido de hidrógeno).
- Caracterizar fisicoquímicamente por medio de análisis de difracción de rayos X para determinar la cristalinidad; realizar análisis por medio de S-Bet para la estimación del área superficial y tamaño de poro.
- Sintetizar las membranas modificadas de S-PEEK con los compuestos inorgánicos.
- Evaluar las propiedades mecánicas, y retención de humedad, solubilidad, estabilidad térmica, conductividad protónica y permeabilidad de metanol.
- Realizar la caracterización electroquímica de las membranas con las mejores propiedades fisicoquímicas.
  - Evaluar el desempeño en PEMFC mediante curvas de descarga (I-V, voltamperometría cíclica y lineal) a temperaturas de 30 °C, 50 °C y 80 °C, con relaciones variables de humedad relativa (50% - 100%).

## 5. Metodología

### 5.1 Reactivos

Se utilizó poli(éter éter cetona) en polvo (PEEK, Victrex<sup>®</sup>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98% de J.T. Baker<sup>®</sup>), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>, 65.6% de J.T. Baker<sup>®</sup>), ácido clorhídrico (HCl, 36.5-38% de J.T. Baker<sup>®</sup>), alcohol isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O de Macron Fine Chemicals), ZrPr (propóxido de zirconio, 70% en peso en solución de 1-propanol, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, J.T. Baker<sup>®</sup>), metanol (CH<sub>4</sub>O, J.T. Baker<sup>®</sup>), cloruro de sodio (NaCl, J.T. Baker<sup>®</sup>), hidróxido de sodio (NaOH, J.T. Baker<sup>®</sup>), PWA (ácido fosfotúngstico, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), DMF (N,N-dimetilformamida, 99.8% de Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), DMSO (dimetilsulfóxido, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>), peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, J.T. Baker<sup>®</sup>), agua desionizada (obtenida del equipo Thermoscientific Blue), Nafion<sup>®</sup> en solución alcohólica (5%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>).

### 5.2 Síntesis de los compuestos inorgánicos modificadores

Los compuestos que se utilizaron para incorporarse en la matriz polimérica de la S-PEEK fueron óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>), ácido fosfotúngstico (PWA) y el conjunto ZrO<sub>2</sub>-PWA obtenido mediante la impregnación del PWA en la superficie del ZrO<sub>2</sub>.

#### 5.2.1 Síntesis de ZrO<sub>2</sub> por el método de sol-gel

El ZrO<sub>2</sub> fue sintetizado por el método de sol-gel bajo diferentes condiciones de pH [60]. Se utilizó propóxido de zirconio (ZrPr) como precursor. Toda la reacción se realizó bajo atmósfera de nitrógeno. En un frasco ámbar se preparó una disolución de alcohol isopropílico y propóxido de zirconio en una relación de 30:3 (volumen/volumen). La solución se dejó en agitación por 30 minutos. Pasado este tiempo, se agregaron, gota a gota, 10 ml de agua desionizada. Para el caso de la síntesis bajo condiciones ácidas, se agregó una solución de ácido nítrico 5 mM junto con el agua desionizada. Las dos muestras se dejaron en reposo por 24 horas. Posteriormente se secaron a 90 °C por 24 horas. Se lavaron y filtraron con agua desionizada. Por último, se realizó un calcinado a 500 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 2 °C/ min.

### 5.2.2 Incorporación de PWA en el ZrO<sub>2</sub>

Para la impregnación del ácido fosfotúngstico (PWA) en la superficie del ZrO<sub>2</sub>, se prepararon soluciones con una relación ZrO<sub>2</sub>:PWA en peso de 70:30 (wt %), en 3 ml de etanol y 600 µl de agua desionizada o peróxido de hidrógeno [61]–[63]. Las soluciones se mantuvieron bajo agitación por 2 días a temperatura ambiente, seguido de un lavado y filtrado.

### 5.2.3 Síntesis in-situ de ZrO<sub>2</sub> en PWA

Para evaluar diferentes rutas de síntesis y encontrar las condiciones óptimas, se hizo una síntesis adicional del conjunto ZrO<sub>2</sub>-PWA, pero esta vez la impregnación del PWA en la superficie del ZrO<sub>2</sub> se realizó a medida que se sintetizaba el ZrO<sub>2</sub> mediante sol-gel [62]. A esta muestra se le denominó ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ. La relación de ZrO<sub>2</sub>:PWA fue nuevamente 70:30 en peso (wt %). Las condiciones de síntesis del óxido de zirconio fueron las mismas que las que se explican en la sección 5.2.1.

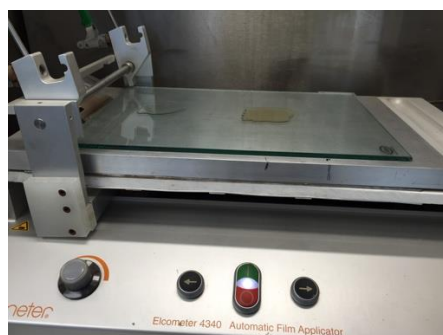
## 5.3 Síntesis de membranas de S-PEEK

### 5.3.1 Reacción de sulfonación de la PEEK.

El grado de sulfonación de las membranas de S-PEEK depende, en gran medida, del tiempo de reacción y de la temperatura [64]. Para estudiar la relación que tiene el grado de sulfonación con respecto al tiempo de reacción, se hizo un procedimiento basándose en trabajos de Huang y Kimball [65], [66]. Se vertió ácido sulfúrico en un matraz de 250 ml, y se fue agregando la PEEK hasta tener una mezcla con una relación de 1:20 (peso/volumen). Se dejó esta mezcla bajo agitación constante durante 1 hora a temperatura ambiente hasta que la PEEK se disolviera completamente. Una vez disuelta, se subió la temperatura de la disolución hasta 35 °C, la cual permaneció constante durante toda la reacción. Después de cierto tiempo de reacción, se vertió, lentamente, la muestra en agua desionizada fría (4 °C) para detener la reacción. Se dejó en agitación a temperatura ambiente por 24 horas. Después de este proceso, se dice que se tiene la poli éter-éter cetona sulfonada (S-PEEK). Por último, se hizo un filtrado y lavado de la muestra hasta obtener un pH mayor a 6. Se trituró el polímero y volvió a hacer un lavado. Se dejó secando por 24 h a 80 °C y después a 120 °C por 2 horas.

### 5.3.2 Método de casting

Una vez obtenido el polímero S-PEEK, se procedió a hacer la síntesis de las membranas. Se utilizó el método de casting [43], [46], [67], [68]. Se disolvió el polímero de S-PEEK utilizando diferentes solventes orgánicos, principalmente dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO), en una relación S-PEEK/solvente de 1:9 (% wt). Una vez completamente disuelto, se calentó la solución hasta 80 °C para evaporar el solvente y obtener una solución más viscosa. Se vertió la solución en un equipo de preparación de membranas conocido como filmógrafo (Elcometer<sup>®</sup> 4340). Previamente se calentó el filmógrafo a 50 °C para evitar los cambios bruscos de temperatura entre la solución y la superficie del filmógrafo. Se configuró para obtener un espesor de 100 – 150 μm, Figura 7. Se dejó en el filmógrafo por 24 horas a una temperatura de 90 °C para seguir evaporando el solvente. Después se hizo un lavado con agua desionizada. Todas las membranas se sometieron a una activación química de la membrana, que consistió en sumergirlas en una disolución de ácido sulfúrico 0.5 M a 70 °C durante 1 hora; después se sumergió en agua desionizada a 60 °C por 1 hora.



**Figura 7.** Preparación de las membranas de S-PEEK utilizando el Filmógrafo Elcometer<sup>®</sup> 4340.

### 5.3.3 Síntesis de las membranas compósitas de S-PEEK

La modificación de las membranas de S-PEEK se realizó mediante la incorporación de los compuestos inorgánicos modificadores a la matriz polimérica [57]. Se prepararon membranas compósitas de S-PEEK agregando ZrO<sub>2</sub> en una relación S-PEEK:ZrO<sub>2</sub> en peso de 90:10 (wt %) después de disolver el polímero en DMF. Otras membranas se prepararon con la adición de PWA en una relación S-PEEK:PWA de 70:30 (wt %). Adicionalmente, se

prepararon membranas con los compuestos modificadores ZrO<sub>2</sub>/PWA-imp y ZrO<sub>2</sub>/PWA-in-situ, ambas a una relación S-PEEK: modificador de 90:10 en peso (wt %). Todas las membranas se secaron a 90 °C por 3 días para eliminar el solvente. Por último, las membranas se activaron químicamente en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M por una hora a 70 °C, y después en agua desionizada a 60 °C por una hora.

## 5.4 Caracterización fisicoquímica

Se realizó la caracterización de las propiedades tanto de los compuestos inorgánicos, ZrO<sub>2</sub>, PWA y el conjunto ZrO<sub>2</sub>-PWA impregnado, como de las membranas sintetizadas.

### 5.4.1 Propiedades de los compuestos modificadores

Las propiedades texturales de los compuestos modificadores se analizaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando el equipo S-BET Autosorb iQ<sub>2</sub> de Quantachrome®. El área superficial de las muestras se obtuvo mediante el análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Los compuestos también se caracterizaron por Difracción de Rayos-X utilizando un Difractómetro de Rayos-X de polvos D8 Advance de Bruker®. Se realizó un barrido de los ángulos de Bragg 2θ desde 5° hasta 100°, con una fuente de radiación de Cu Kα.

### 5.4.2 Propiedades de las membranas compósitas de SPEEK.

#### 5.4.2.1 Obtención del grado de sulfonación y capacidad de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico (IEC) y el grado de sulfonación de la membrana se obtuvieron mediante una titulación ácido-base. El procedimiento fue el siguiente: primeramente, la membrana se sumergió en una solución de HCl 1M durante 20 horas, seguido de un secado a 80 °C. Se obtuvo el peso seco de la membrana. Después, se dejó en una solución de NaCl 2 M bajo agitación por 20 horas. Como titulante se utilizó una solución de NaOH 0.005 M. El grado de sulfonación se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \cdot M}{m_{seco}}$$

**Ecuación 3.** Capacidad de intercambio iónico (IEC).



donde  $V_{NaOH}$  es el volumen de titulante agregado hasta haber llegado al punto de equivalencia;  $M$  es la concentración molar del titulante,  $m_{seco}$  es el peso de la membrana e IEC ( $SO_3H$  meq/g) es la capacidad de intercambio iónico, por sus siglas en inglés: Ionic Exchange Capacity [66].

El grado de sulfonación se calculó mediante:

$$GS = \frac{M_{w,p} IEC}{1 - M_{w,f} IEC}$$

**Ecuación 4.** Grado de sulfonación (GS).

donde  $M_{w,p}$  es el peso molecular del polímero sin sulfonar ( $288.29 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $M_{w,f}$  es el peso molecular del grupo funcional sulfónico ( $-SO_3H$ ;  $81.06 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Adicionalmente, se calculó el valor  $\lambda$ , que se expresa como la relación entre los moles de  $H_2O$  y los moles de  $SO_3H$ . Éste se obtuvo mediante la razón de los valores de retención de humedad y la IEC.

#### 5.4.2.2 Pruebas de retención de humedad e hinchamiento

Para las pruebas de retención de humedad, primero se realizó un secado de las membranas en el horno de vacío a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Posteriormente, se hicieron mediciones del grosor, área y peso de cada una de las membranas. Por último, se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente por 24 horas; se midió el grosor, área y peso después de este tiempo. Se realizó un procedimiento similar, pero sumergiendo las membranas en agua desionizada a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas [69].

La capacidad de retención de humedad ( $RetH$ ), expresado como porcentaje, se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$RetH\% = \left( \frac{m_{hum} - m_{seco}}{m_{seco}} \right) \times 100$$

**Ecuación 5.** Porcentaje de retención de humedad.

donde  $m_{hum}$  y  $m_{seco}$  son el peso húmedo y peso seco de la membrana, respectivamente.

El hinchamiento, mejor conocido como *swelling*, se calculó mediante la siguiente ecuación:

### **Ecuación 6.** Hinchamiento o "swelling".

$$V_{hum}/V_{seco}$$

donde  $V_{hum}$  y  $V_{seco}$  son el volumen de la membrana después y antes de haber sido sumergida, respectivamente.

#### *5.4.2.3 Análisis Termogravimétrico*

Las membranas de S-PEEK modificadas fueron sometidas también a estudios de análisis termogravimétrico. Las pruebas se realizaron bajo un flujo constante de nitrógeno, tanto en la balanza como en la muestra, partiendo desde la temperatura ambiente hasta 800 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C /min.

## **5.5 Caracterización electroquímica**

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de las membranas. Se realizaron estudios de conductividad protónica, permeabilidad de metanol y su desempeño en un ensamble membrana electrodo (MEA).

### 5.5.1 Conductividad protónica

Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 AUTOLAB®, acoplado a un Booster de 20 A (especial para caracterización electroquímica de baterías y celdas de combustible). Cada una de las membranas se ensamblaron en una Celda de combustible PEM de Electrochem® y una Celda de conductividad BT-115 de Scribner Associates®, Figura 8. Se realizaron pruebas de cronoamperometría con pulsos desde 0.01 – 0.6 V, cada uno con duración de 30 s. Se trabajó con hidrógeno como gas de reacción; las condiciones de flujo, temperatura y presión se controlaron con una Estación de Prueba de Celdas de Combustible PSCompuCell de Electrochem®, Figura 9. Se mantuvo un flujo de hidrógeno de 500 ml/min a temperaturas de 30 – 80 °C con humedades relativas de 50 % y 100 %.

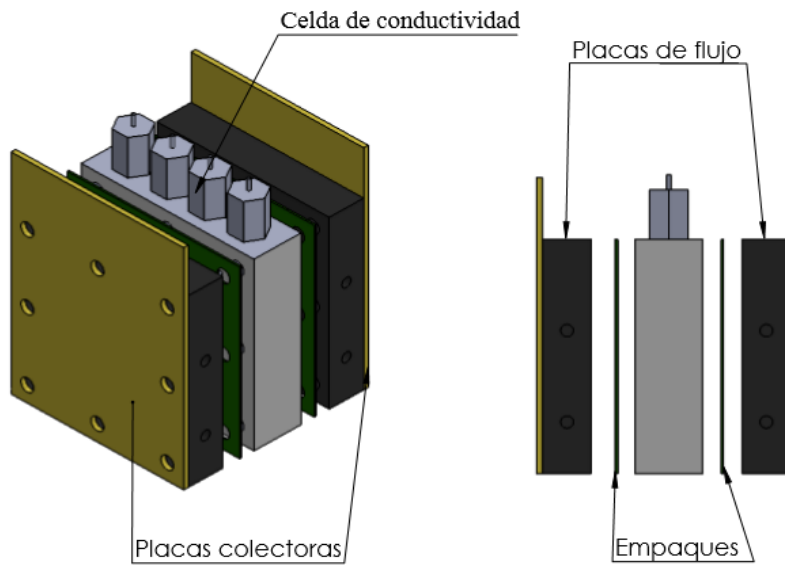
Los valores de resistividad  $\rho$  ( $\Omega$ -cm) y de conductividad  $\sigma$  ( $S\ cm^{-1}$ ) se calcularon mediante las siguientes ecuaciones [57]:

$$\rho = \frac{R W T h}{L}$$

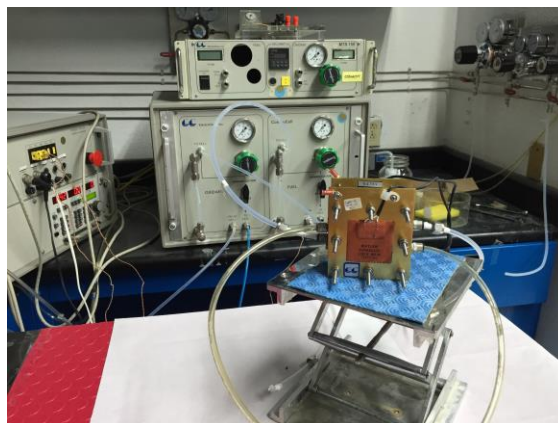
$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

**Ecuación 7.** Resistividad  $\rho$  ( $\Omega\text{-cm}$ ) y conductividad  $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) de las membranas.

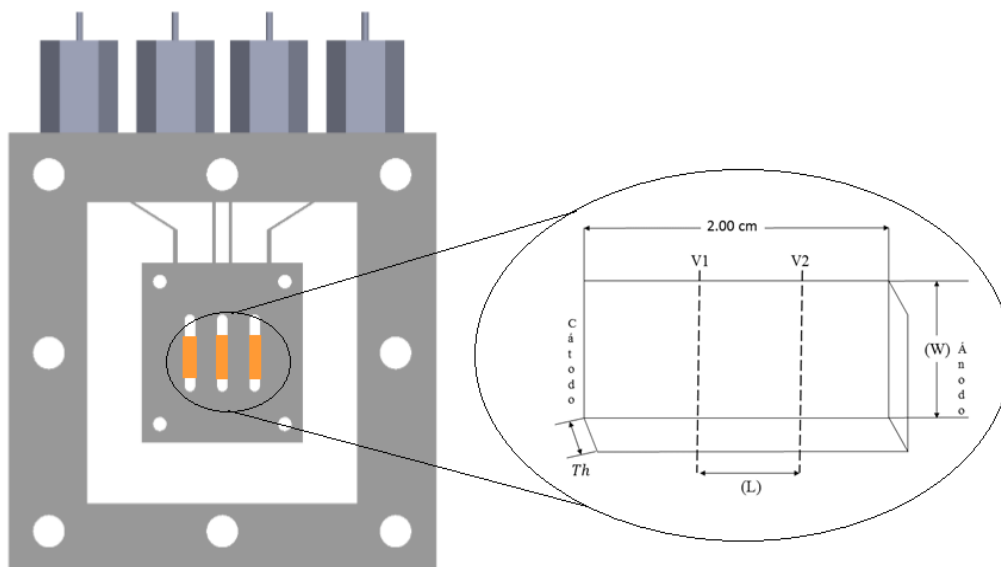
donde  $R$  ( $\Omega$ ) es la resistencia, obtenida de las cronoamperometrías,  $W$  (cm) es el ancho de la membrana,  $Th$  es el espesor (cm) y  $L$  (cm) es la distancia entre los electrodos de la celda, Figura 10.



**Figura 8.** Ensamblaje de celda de conductividad protónica BT-115 de Scribner Associates®.



**Figura 9.** Estación de Prueba de Celdas de Combustible PSCompuCell de Electrochem®.



**Figura 10.** Celda de conductividad protónica BT-115 de Scribner Associates®.

### 5.5.2 Permeabilidad de metanol

Se utilizó un Potenciostato/Galvanostato VSP Bio-Logic® ( $10\mu\text{A} - 1\text{A}$ ) para determinar la permeabilidad de metanol de las membranas. Se utilizó una celda, hecha a base de acrílico, compuesta de dos compartimientos principales, Figura 11. El compartimiento I contenía una solución de metanol 1 M; el compartimiento II contenía una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_2$  0.5 M; ambas soluciones se mantuvieron bajo agitación constante.

La concentración de metanol en el compartimiento II ( $C_{II}$ ) que pasaba a través de la membrana se determinó mediante las técnicas de cronoamperometría y voltamperometría cíclica, que se realizaron cada 60 minutos, durante un total de 5 horas. La cronoamperometría se realizó aplicando un potencial constante de 0.227 V, con respecto a un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ , con una duración de 60 s.

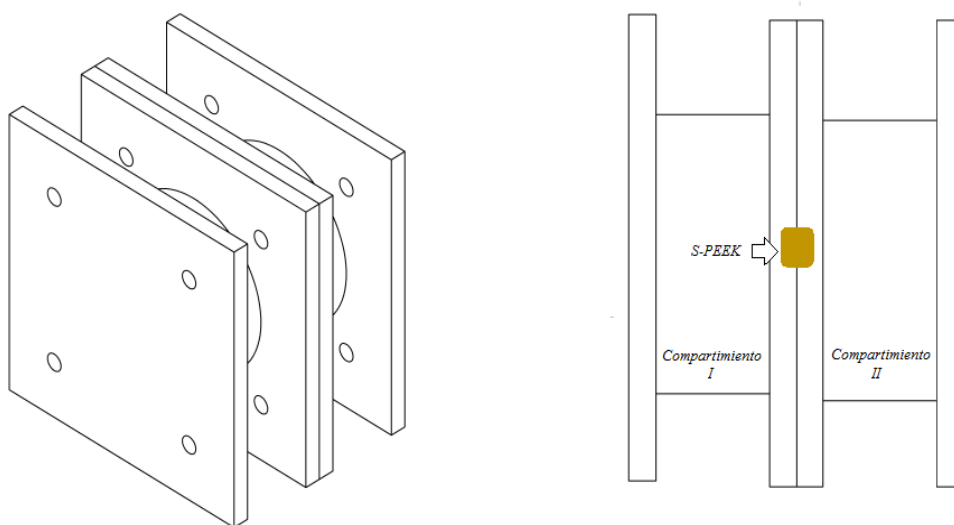
La voltamperometría cíclica se aplicó con un barrido de 20 mV/s desde -654 mV hasta 646 mV contra un electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ ; se aplicaron 5 ciclos de este barrido. Para ambas técnicas se utilizó un electrodo de trabajo de platino (Pt) y un contraelectrodo también de platino.

La permeabilidad ( $P$ ) se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$P = \frac{C_{II} V_{II} Th}{A C_I t}$$

**Ecuación 8.** Permeabilidad de las membranas de S-PEEK.

donde  $C_{II}$  (M) y  $C_I$  (M) son la concentración del compartimiento II y compartimiento I, respectivamente;  $V_{II}$  es el volumen en el compartimiento II,  $A$  (cm<sup>2</sup>) y  $Th$  (cm) son el área y espesor de la membrana, respectivamente; y  $t$  (s) es el tiempo.



**Figura 11.** Celda de dos compartimientos para pruebas de permeabilidad de metanol.

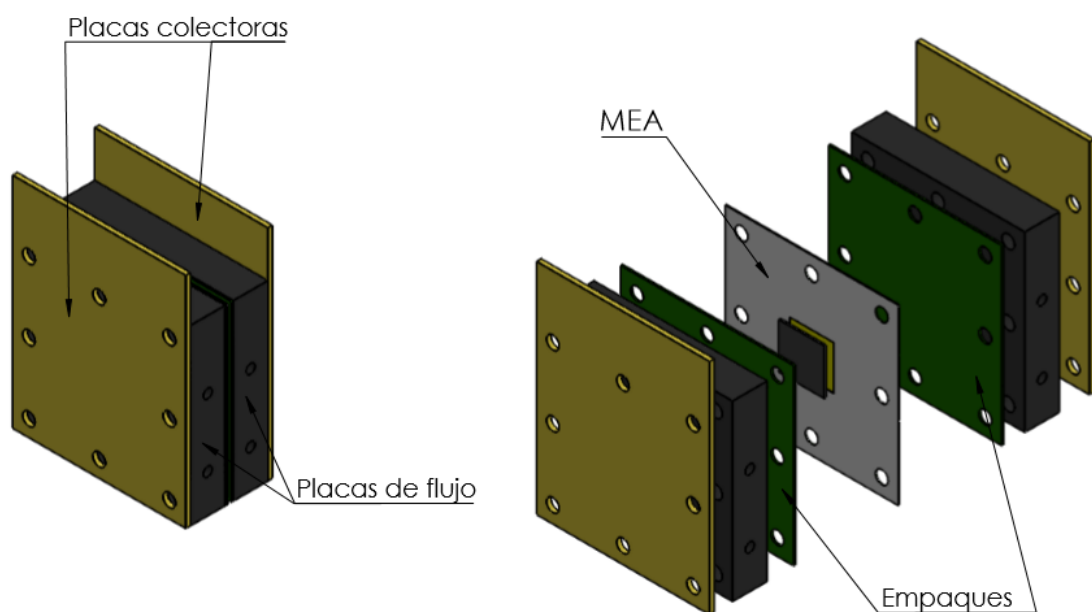
### 5.5.3 Evaluación en celda de combustible tipo PEM

#### 5.5.3.1 Elaboración de electrodos y ensamble membrana electrodo (MEA)

La tinta electrocatalítica se depositó mediante la técnica de Cold-Spray, utilizando un aerógrafo de alimentación por gravedad. Esta tinta consistió en una mezcla de Pt/C (20% E-TEEK) y Nafion en solución de 5% a una razón de 67:33 en peso; además se utilizó alcohol isopropílico como disolvente. Se trabajó con una carga de 1 mg/cm<sup>2</sup>, tanto del lado del ánodo como del cátodo. La tinta electrocatalítica fue dispersada sobre difusores de papel carbón (Sigracet<sup>®</sup> 35 BC DLS Ion-Power).

Una vez depositada la tinta electrocatalítica, se siguió con el armado del ensamble membrana electrodo. La Figura 12 muestra los componentes utilizados para el armado de

la celda de combustible. Este consiste, desde izquierda a derecha, en: placa colectora, placa de flujo, empaque, difusor y capa electrocatalítica (ánodo), membrana, difusor y capa electrocatalítica (cátodo), empaque, placa de flujo y placa colectora. Cabe recordar que el conjunto: capa electrocatalítica, difusor y membrana, se conoce como ensamble membrana electrodo (MEA). Se realizó un armado de celda de combustible para cada membrana.



**Figura 12.** Elementos de una Celda de Combustible tipo PEM.

### 5.5.3.2 Técnicas electroquímicas

Para evaluar las membranas sintetizadas, se utilizó una Celda de combustible PEM de Electrochem<sup>®</sup> de 5 cm<sup>2</sup>. Las condiciones de flujo de gases, temperatura y presión se controlaron con una Estación de Prueba de Celdas de Combustible PSCompuCell de Electrochem<sup>®</sup>. Se mantuvo un flujo constante de hidrógeno de 120 ml/min y 300 ml/min de oxígeno. Se trabajó a temperaturas de 30 – 80 °C con humedades relativas de 50 % y 100 %.

La secuencia experimental consistió en voltamperometrías cíclicas desde el potencial de circuito abierto hasta 0.2 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s (50 ciclos), voltamperometría lineal desde el potencial de circuito abierto hasta 0.2 V a 50 mV/s. Finalmente, espectroscopía de impedancia electroquímica a circuito abierto con una

frecuencia de 100 KHz a 0.1 Hz, manteniendo una amplitud de onda de 10 mV. Para todas estas técnicas se utilizó un software PGES, incorporado a un Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302 AUTOLAB<sup>®</sup>, acoplado a un Booster de 20 A.

## 6. Resultados y Discusión

La presentación de los resultados y su discusión se divide en dos partes principales. La primera parte (sección 6.1) presenta una comparación de las distintas propiedades de los compuestos inorgánicos sintetizados, tales como análisis de XRD y propiedades texturales. La segunda parte (sección 6.2 – sección 6.7) muestra el estudio de las membranas compósitas sintetizadas, relacionando principales características como grado de sulfonación y solubilidad (sección 6.2), retención de humedad e hinchamiento (sección 6.3), Además, se presentan los resultados del análisis termogravimétrico de las membranas (sección 6.4) y la permeabilidad de metanol (sección 6.5), su conductividad protónica (sección 6.6) y su desempeño en ensamble membrana electrodo (sección 6.7).

En primer lugar, se presenta una tabla que resume las membranas de S-PEEK sintetizadas con las que se trabajó, sus características y los compuestos inorgánicos modificadores, Tabla 2.

**Tabla 2.** Membranas compósitas de S-PEEK sintetizadas.

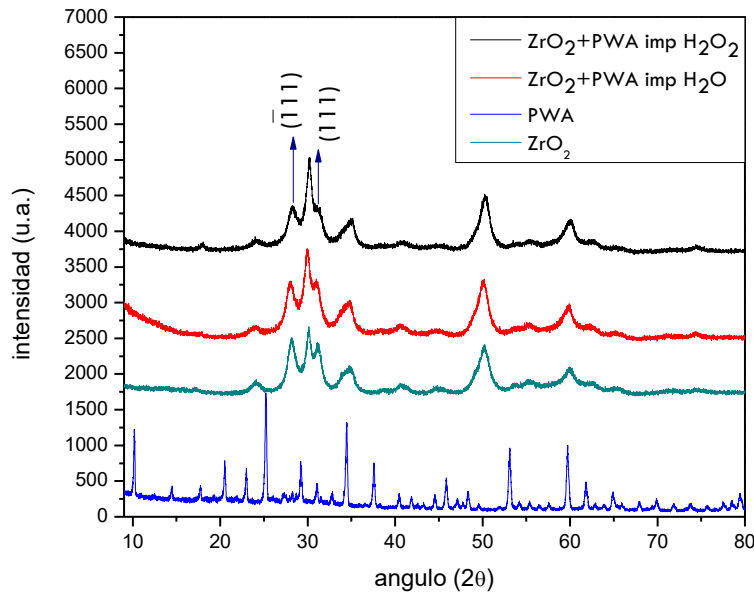
Nombre	Contenido de polímero (% peso)	Modificador	Especificaciones	Contenido de modificador (% peso)
S-PEEK	100	-	-	0
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub>	90	ZrO <sub>2</sub>	Sintetizado por sol-gel	10
S-PEEK+PWA	70	PWA	-	30
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-imp	90	Conjunto ZrO <sub>2</sub> /PWA	Impregnado en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como medio	10
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-in-situ	90	Conjunto ZrO <sub>2</sub> /PWA	Impregnación in situ	10



## 6.1 Compuestos inorgánicos modificadores de la membrana

### 6.1.1 Análisis de XRD

La Figura 13 muestra los patrones de XRD del  $\text{ZrO}_2$  sintetizado por sol-gel y el conjunto  $\text{ZrO}_2$ -PWA, obtenido por impregnación tanto en agua como en peróxido de hidrógeno. Los picos de media intensidad en los ángulos de difracción  $2\theta$  de  $28.21^\circ$  y  $31.45^\circ$  sugieren una fase monoclinica; además, los picos corresponden a los planos (-111) y (111), respectivamente [70]. Un pico de notable intensidad se observó en el ángulo de difracción  $2\theta$  de  $30.25^\circ$ . De acuerdo con Hernawan y colaboradores, esto corresponde a la fase tetragonal del óxido de zirconio [70]. Cabe mencionar que en el intervalo de  $400\text{-}600^\circ\text{C}$ , comienza a haber una transición de la fase tetragonal a la fase monoclinica [71]. Como la temperatura de calcinación fue de  $500^\circ\text{C}$ , los resultados sugieren que las dos fases, monoclinica y tetragonal, estén presentes en el material, siendo la fase tetragonal, la más predominante.

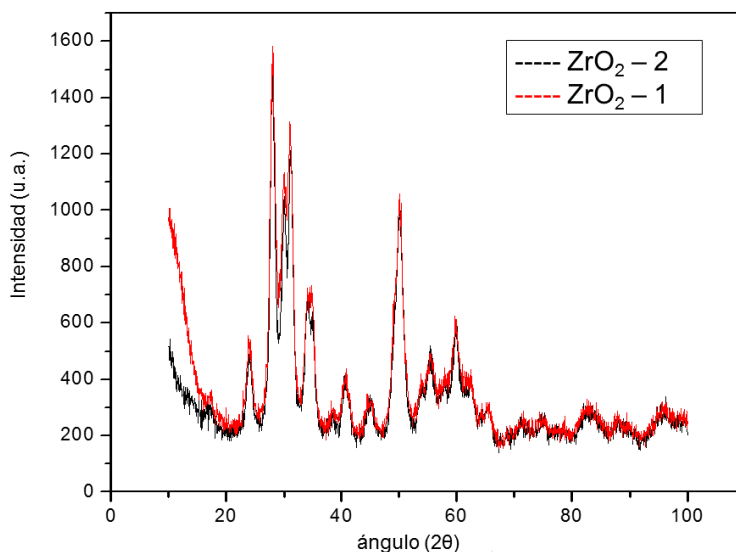


**Figura 13.**  $\text{ZrO}_2$  sintetizado por sol-gel y  $\text{ZrO}_2$ -PWA por impregnación en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Comparando el patrón para el caso del  $\text{ZrO}_2$  con respecto al conjunto  $\text{ZrO}_2$ -PWA, no se observó ningún cambio significativo con relación a los picos característicos del óxido de

zirconio. De igual forma, en el conjunto impregnado con agua y aquel impregnado con peróxido de hidrógeno no se advierte ninguna variación considerable.

La Figura 14 indica los patrones de XRD del  $ZrO_2$  sintetizado por sol-gel en medio neutro ( $ZrO_2$ -1) y en medio ácido ( $ZrO_2$ -2).



**Figura 14.** Patrones de XRD de  $ZrO_2$  sintetizado en medio neutro (1) y medio ácido (2).

Con respecto a la Figura 13, se observaron nuevamente los picos en los ángulos de difracción  $2\theta$  de  $28.21^\circ$  y  $31.45^\circ$ , correspondientes a la fase monoclinica, y un ángulo  $2\theta$  de  $30.25^\circ$ , que corresponde a la fase tetragonal. Adicionalmente, el  $ZrO_2$  sintetizado en medio neutro y aquel sintetizado en medio ácido presentaron patrones similares. Con base en esto, se puede proponer que la presencia del ácido, durante la síntesis, no fue un factor que influyera considerablemente en la cristalinidad y las fases presentes. No obstante, existen trabajos donde el cambio de pH en el medio de reacción influye en el tamaño de cristal de los óxidos. Ge Qinwen en el 2012 encontró que un aumento de pH en la síntesis de óxidos de zirconio calcinados a  $500^\circ C$  repercutía en la disminución del tamaño de cristal [72]. Pero cabe mencionar que esta disminución del tamaño de cristal se presentó a un pH de 10. Para el caso de un pH ácido, no existen variaciones significativas en el tamaño de cristal con respecto a una síntesis bajo un pH neutro. Sin embargo, el valor de pH, especialmente en condiciones ácidas, durante la síntesis repercutió de manera más notable en las propiedades texturales.

### 6.1.2 Propiedades texturales

Las propiedades texturales tanto del óxido de zirconio como del conjunto  $ZrO_2$ -PWA, impregnado en diferentes medios, se muestran en la Tabla 3. El área superficial del  $ZrO_2$ -PWA impregnado por agua resultó ser menor con respecto al  $ZrO_2$  solo; sin embargo, es una diferencia de sólo el 6 %, aproximadamente. Por otro lado, el conjunto  $ZrO_2$ -PWA impregnado en peróxido de hidrógeno presenta una disminución más pronunciada del área superficial con respecto al  $ZrO_2$  solo. De acuerdo con Saccà y colaboradores, esta disminución más pronunciada puede sugerir que se logró una impregnación mayor utilizando el peróxido de hidrógeno. Por lo anterior, es probable que el PWA sí haya sido introducido en el óxido de zirconio [20].

**Tabla 3.** Propiedades texturales de los compuestos modificadores de la membrana S-PEEK.

Parámetro	$ZrO_2$	$ZrO_2$ -PWA imp $H_2O$	$ZrO_2$ -PWA imp $H_2O_2$	$ZrO_2$ -PWA in- situ	$ZrO_2$ -PWA in- situ (lavado)
Área superficial ( $m^2/g$ )	98.578	92.131	74.472	17.209	13.852
Volumen de poro (cc/g)	0.064	0.051	0.062	0.11	0.094
Radio de poro (Angstrom)	15.289	15.285	2.190	17.014	19.088

Se pudo observar una reducción notable del área superficial del conjunto  $ZrO_2$ -PWA obtenido por impregnación in situ. Estos resultados sugieren que la presencia del PWA en el medio de reacción de la síntesis del  $ZrO_2$  influyó en el pH, ocasionando que la síntesis se haya llevado a cabo bajo condiciones ácidas [73]. En estudios pasados se ha encontrado que la acidez tiende a reducir el área superficial en la síntesis de  $ZrO_2$  por el método de sol-gel [74], [75].

Basándose en estos resultados, se realizaron síntesis adicionales de  $ZrO_2$  para observar, principalmente, la variación del área superficial con respecto al pH. La Tabla 4 exhibe los datos obtenidos de área superficial, volumen y radio de poro de dos muestras de  $ZrO_2$  sintetizadas mediante sol-gel a pH neutro ( $ZrO_2$ -1) y pH = 3 ( $ZrO_2$ -2). La muestra  $ZrO_2$ -1 presentó un área superficial notablemente mayor que la  $ZrO_2$ -2. Igualmente, el  $ZrO_2$

obtenido por medio ácido presentó un volumen de poro menor; el radio de poro tanto de la muestra de pH neutro como de pH ácido resultó semejante.

**Tabla 4.** ZrO<sub>2</sub> obtenido por sol-gel en medio neutro y medio ácido (pH = 3).

Parámetro	ZrO <sub>2</sub> -2	ZrO <sub>2</sub> -1
pH	3	7
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	86.480	110.283
Volumen de poro (cc/g)	0.420	0.157
Radio de poro (Angstrom)	17.043	17.065

De acuerdo con la literatura, la reducción del área superficial de la muestra ZrO<sub>2</sub>-2 puede ser originada, principalmente, por el pH del medio de reacción. El área superficial de los óxidos obtenidos por sol-gel es proporcional al pH; un pH en condiciones básicas da lugar a un área superficial mayor [72], [76]. Bajo condiciones alcalinas, la velocidad de reacción de condensación es mayor que la reacción de hidrólisis, lo que resulta en especies altamente condensadas, que se aglomeran en partículas finas [77], [78]. Por otro lado, bajo condiciones ácidas, la reacción de hidrólisis en el método de sol-gel se realiza a una velocidad mayor que la condensación, lo que se traduce en una red de poros finos y se obtiene una estructura densa [79].

## 6.2 Grado de sulfonación y capacidad de intercambio iónico

Las membranas de intercambio protónico, en especial aquellas sintetizadas con base en S-PEEK, presentan dos parámetros importantes: el grado de sulfonación (GS) y la capacidad de intercambio iónico (IEC). El grado de sulfonación, en el diseño de las membranas, va a determinar otras propiedades, tales como conductividad protónica, resistencia mecánica, retención de humedad y solubilidad en distintos medios [80]–[82].

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos del estudio de la dependencia del grado de sulfonación (GS) y la capacidad de intercambio iónico (IEC) con respecto al tiempo de reacción, a una temperatura constante de 35 °C. Se advierte que, al incrementar el tiempo de reacción, aumenta el IEC y el GS. Esto corresponde con trabajos realizados por Zaidi y Mikhailenko [18].

**Tabla 5.** Dependencia de IEC y GS con el tiempo de reacción. T=35 °C.

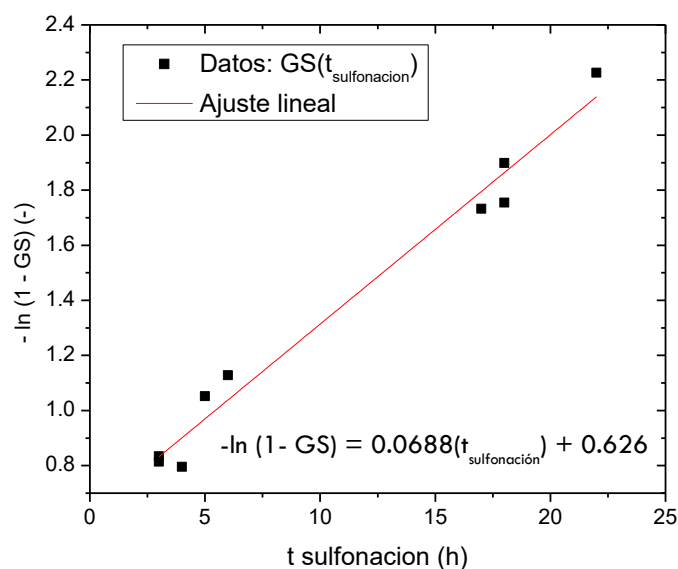
Tiempo (h)	3	4	5	6	17	18	22	24
IEC (meq/g)	1.681	1.888	1.908	1.971	2.31	2.327	2.474	2.740
GS (%)	56.12	64.28	65.08	67.62	82.31	83.86	89.21	101.55

En un estudio realizado por Huang y colaboradores se presentó la relación que tiene el grado de sulfonación con el tiempo de reacción mediante la Ecuación 9:

$$-\ln(1 - GS) = k C_{H_2SO_4} t_{sulfonación}$$

**Ecuación 9.** Grado de sulfonación con respecto al tiempo de reacción.

donde  $C_{H_2SO_4}$  es la concentración del ácido sulfúrico utilizado para la reacción,  $t_{sulfonación}$  es el tiempo de reacción (h) y  $k$  es el coeficiente de reacción ( $L mol^{-1} h^{-1}$ ) [65], [66]. Con los valores obtenidos de GS, se generó la Figura 15, que muestra una dependencia lineal de  $-\ln(1 - GS)$  con respecto al tiempo.



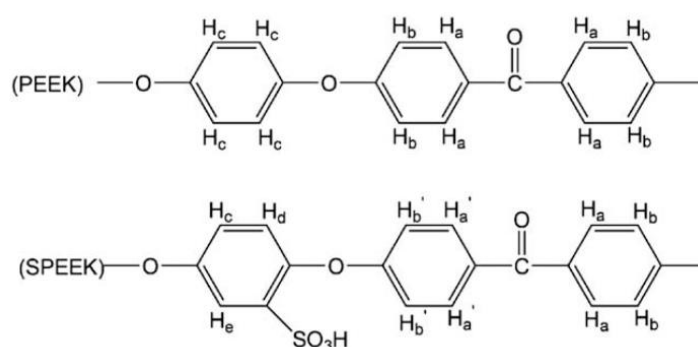
**Figura 15.** Relación del grado de sulfonación (GS) con el tiempo de reacción ( $t_{sulfonación}$ ).

La relación lineal presentada en la Figura 15 sirvió como guía para futuras reacciones de sulfonación y síntesis de membranas. Esto se consideró como algo necesario durante la investigación debido a que existía una diferencia notable en la literatura con respecto a los valores del grado de sulfonación y los parámetros de temperatura y tiempo con los que se obtienen. Por ejemplo, Kaliaguine y colaboradores realizaron la sulfonación de la PEEK a temperatura ambiente en un intervalo de 24 a 140 horas, obteniendo grados de sulfonación de 60% hasta 100%. Y en algunos casos incrementaron la temperatura de 50-80 °C, reduciendo el tiempo de reacción [83]; pero por otro lado, Xing y colaboradores realizaron una síntesis de S-PEEK a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 60 – 240 horas, obteniendo grados de sulfonación de 0.48 hasta 0.99 [84].

Sin embargo, la relación en la Figura 15 no se debe de tomar como un absoluto ya que algunos datos se desvían de la gráfica obtenida. Para obtener una relación más confiable, se debe de realizar un mayor número de reacciones; Roelofs en el 2010 hizo un estudio semejante donde requirió hasta ocho muestras solamente para un tiempo de reacción de 16 horas [66]. No obstante, la obtención de estos datos requería un aproximado de dos

semanas para una sola toma, y realizar más muestras estaba más allá del objetivo de este trabajo.

Es importante mencionar que la ecuación presentada por Huang es válida asumiendo que la reacción de sulfonación es una reacción de segundo orden; es decir, todos los monómeros deben de ser sulfonados antes de considerar sustituciones adicionales de los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  en los demás carbonos de la estructura aromática [65]. Por lo anterior, se dice que al llegar a un grado de sulfonación  $\text{GS} = 1$ , todos los monómeros han sido sustituidos en el carbono Hc de acuerdo con la Figura 16 [57].



**Figura 16.** Nomenclatura de la S-PEEK y la sustitución del carbón F por el grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ .

La capacidad máxima de intercambio iónico es de 2.71 mmol/g, que corresponde a un 100% de GS. Nótese que cuando el tiempo de reacción fue de 24 horas, se obtuvo un GS mayor al 100%, por lo que este valor no se tomó en cuenta para la construcción de la Figura 15.

Con base en lo anterior, se determinó que las condiciones óptimas para síntesis posteriores de membranas, en especial las membranas compósitas, serían los parámetros de 4 horas y 35 °C, donde se logró un GS de 64 %.

#### 6.2.1 Estudio de la solubilidad de las membranas

La Tabla 6 muestra los polímeros de S-PEEK y las membranas de S-PEEK sintetizadas junto con los valores de IEC y GS obtenidos; igualmente, se muestra si éstas presentaron cierto grado de solubilidad en agua a diferentes temperaturas o en presencia de solventes orgánicos como DMF o DMSO.

**Tabla 6.** Grado de sulfonación G.S. y capacidad de intercambio iónico (IEC) y la solubilidad de membranas y polímeros de S-PEEK.

Muestra	IEC (meq/g)	GS (%)	Solvente	Solubilidad
S-PEEK 2h 35 °C	1.00	31.51	DMF	Insoluble
S-PEEK 3h 45 °C	1.49	49.17	DMF	Parcialmente soluble con residuos fibrosos
S-PEEK 2h 47 °C	1.50	49.06	DMF, DMSO	Parcialmente soluble con residuos fibrosos
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> 3h 45 °C	1.67	55.55	DMSO	Soluble
S-PEEK 4h 35 °C / Polímero	1.88	64.28	DMF	Soluble
S-PEEK 5h 45 °C / Polímero	2.70	99.52		Soluble en agua a 60 °C
S-PEEK 5h 45 °C/Membrana	2.79	103.97		Soluble en agua a 60 °C
S-PEEK 4h 45 °C / Polímero	2.72	100.8		Soluble en agua a 40 °C
S-PEEK 4h 45 °C / Membrana	2.83	106.05		Soluble en agua a 40 °C

Se observó que las muestras con un grado de sulfonación mayor al 80 % comenzaron a ser solubles en agua; incluso, las muestras S-PEEK 4h 45 °C con un 100 % de GS fueron solubles en agua a temperaturas relativamente bajas (40 °C). En contraste, aquellas con un grado de sulfonación bajo (40 %), no llegaron a ser solubles en los solventes orgánicos, por lo que no fue posible realizar la preparación correspondiente de las membranas en la técnica de casting. De esta manera, se puede definir que un grado de sulfonación óptimo, es decir que sea química y térmicamente estable bajo diferentes rangos de temperatura y humedad, está en el intervalo de 50 % a 70 %. Estos resultados concuerdan con estudios de membranas de S-PEEK previamente realizados [15], [18], [85].

Igualmente, se pudo corroborar que la temperatura de reacción es un factor determinante en el grado de sulfonación. Tal fue el caso de las muestras de S-PEEK 3h 45 °C y la S-PEEK 2h 47 °C. Ambas muestras presentaron un GS de 49 %; sin embargo, una de ellas se obtuvo en sólo 2 horas, pero a 47 °C. El aumento mínimo de 2 °C compensó la diferencia en los tiempos de reacción. Así mismo, la S-PEEK de obtenida a 35 °C pasó de un GS de 49 % en tres horas hasta el 100 % de GS en 5 horas. Mientras que un tiempo de reacción más



prolongado produce un aumento gradual en el GS, un incremento de la temperatura repercute en un incremento más notable del GS [65].

### 6.3 Retención de humedad e hinchamiento

En la Tabla 7 se muestran los valores obtenidos de retención de humedad y el hinchamiento, mejor conocido como “swelling”. Primeramente, aquellas membranas con contenido de  $ZrO_2$  mostraron un incremento de la retención de humedad en relación con la membrana de referencia S-PEEK tanto a  $30^\circ C$  como a  $70^\circ C$ . Incluso, la membrana S-PEEK+ $ZrO_2$ -PWA-in-situ mostró un valor de retención de humedad incluso mayor al 100 %, a temperatura de  $30^\circ C$ . Además, se observó un incremento de la retención de humedad de en las pruebas a  $70^\circ C$ , con respecto a las de  $30^\circ C$ , llegando incluso al 97 % para el caso de la S-PEEK+ $ZrO_2$ . Este incremento en la retención de humedad se puede atribuir a la naturaleza hidrofílica de los compuestos modificadores [86], [87]. Es importante mencionar que el  $ZrO_2$  presenta un grado de acidez mayor que otros compuestos que se ha utilizado como modificadores de membranas poliméricas como el  $SiO_2$  y  $TiO_2$ . Jalani y colaboradores en el 2006 realizó modificaciones a la S-PEEK incorporando  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  y  $TiO_2$  y encontró que la membrana con contenido de  $ZrO_2$  presentó mayor retención de humedad con respecto a los otros compuesto debido a su mayor fuerza de acidez [52]. Esto puede explicar, también, los altos valores de retención de humedad obtenidos en este trabajo.

La membrana S-PEEK+PWA presentó una reducción de la retención de humedad con respecto a la S-PEEK a pesar las características hidrofílicas del PWA. Es probable que este resultado se pueda atribuir al decremento en el hinchamiento debido a la presencia del compuesto modificador [67]. Una segunda posible razón es la habilidad de estos compuestos de retener moléculas de agua incluso a temperaturas elevadas [55], [67], [88]. Por tanto, el peso seco de la membrana (después del secado en el horno por 2 horas) pudo haber resultado mayor, y de acuerdo con la Ecuación 5, la diferencia entre el peso húmedo y el peso seco resultó menor, lo que se tradujo en un valor de retención de humedad menor [89].

En cuanto al hinchamiento, todas las membranas presentaron valores cercanos a 1.0, por lo que sus dimensiones no presentaron variación significativa tanto a  $30^\circ C$  como a  $70^\circ C$ ; es decir, son estables para trabajar bajo estas condiciones de temperatura y humedad.

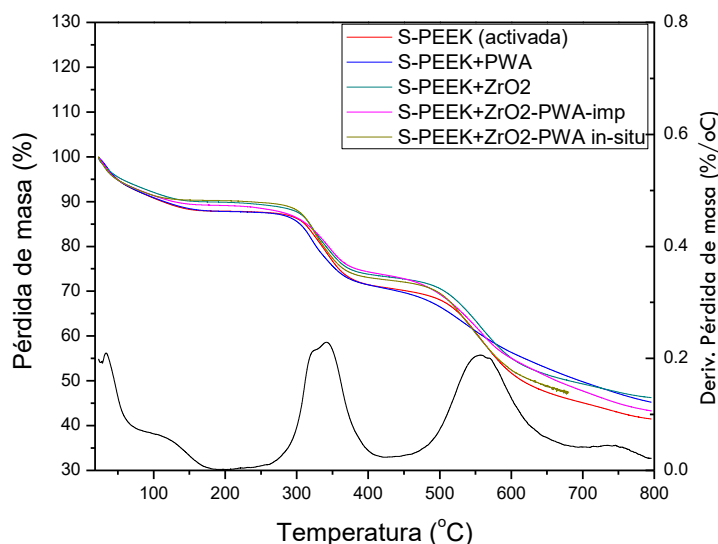
**Tabla 7.** Retención de humedad (RetH) e Hinchamiento (Swelling) a 30 °C y 70 °C.

Parámetro	S-PEEK	S-PEEK+ZrO <sub>2</sub>	S-PEEK+PWA	S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> - PWA-imp	S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-in- situ
RetH (%) a 30 °C	18.45	53.22	12.33	36.08	106
RetH (%) a 70 °C	28.13	97.56	21.94	29.85	32.05
Hinchamiento a 30 °C	1.041	0.978	0.985	1.012	1.0002
Hinchamiento a 70 °C	1.088	1.069	1.065	1.025	1.333
$\lambda$ (mol H <sub>2</sub> O/mol SO <sub>3</sub> H)	5.43	15.66	3.63	10.62	31.19

Se realizaron pruebas posteriores donde se incrementó la temperatura hasta 80 °C, pero las dimensiones de las membranas comenzaron a variar significativamente e incluso empezaron a presentar cierto grado de solubilidad en agua e inestabilidad mecánica. Estos resultados fueron útiles para determinar las condiciones de temperatura de las pruebas posteriores celda de combustible (Sección 6.7).

## 6.4 Análisis termogravimétrico

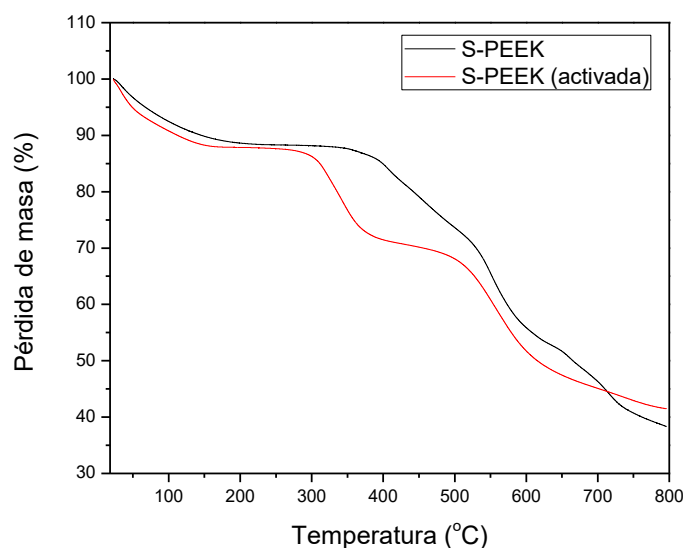
Los resultados del análisis de TGA para las diferentes membranas compósitas de S-PEEK se muestran en la Figura 17. Estas pruebas se realizaron bajo un flujo de nitrógeno. Todas las curvas muestran un comportamiento similar con respecto a la S-PEEK sin modificar. Se observaron, principalmente, tres etapas de degradación: disolución térmica, desulfonación térmica y oxidación térmica de la matriz polimérica [90]. La primera pérdida de masa se presentó en el intervalo de 30 - 150 °C, que corresponde a pérdidas causadas por moléculas de agua absorbidas dentro de la matriz polimérica. La segunda pérdida de masa se observó en el intervalo de 300 – 350 °C, que se debió a la pérdida de los grupos SO<sub>3</sub>H. Por último, la tercera pérdida de masa, que se dio después de los 500 °C, se debe a la continua degradación de los residuos de la cadena principal de la PEEK [86]. Nagarale y colaboradores realizaron un análisis termogravimétrico de membranas compósitas de S-PEEK, bajo un flujo de nitrógeno y otro de oxígeno. Encontraron que el proceso de degradación de las membranas fue similar bajo las dos condiciones de flujo, por lo que determinaron que las membranas presentan una estabilidad adecuada bajo condiciones extremas oxidativas [90].



**Figura 17.** Curvas de TGA para las membranas de S-PEEK y membranas compósitas.

Igualmente, de la Figura 17 se observa que la pérdida de masa de las membranas compósitas no resultó tan rápida como en la S-PEEK, lo que probablemente se atribuya a la estabilidad térmica de los compuestos modificadores, tanto el  $ZrO_2$  como el PWA, que indica que estas membranas, lo que puede ser un indicativo de una mejora en la estabilidad térmica de la S-PEEK.

Se realizó un análisis adicional para comparar la membrana de S-PEEK antes y después del proceso de activación, Figura 18. Se observó una diferencia principal en la región de los 300-500 °C, que corresponde a la pérdida de grupos  $SO_3H$ . A diferencia de la membrana S-PEEK activada, la S-PEEK sin activar no presenta estas pérdidas de masa. Con base en esto, es probable determinar que el proceso de activación ayuda a una sustitución adicional de los grupos  $SO_3H$ , que puede llevarse a cabo cuando la membrana se encuentra en la solución de ácido sulfúrico, además puede ayudar a mejorar las propiedades de la membrana, removiendo impurezas que permanecen después de la preparación por casting. Estos resultados sugieren que el proceso de activación es un paso importante en la síntesis de las membranas.



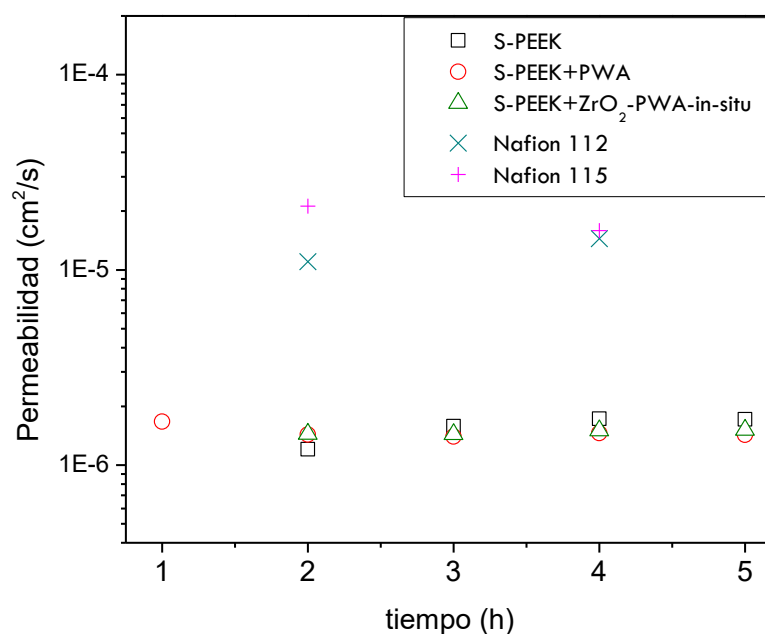
**Figura 18.** Comparación de S-PEEK antes y después del proceso de activación.

Sin embargo, es necesario un análisis adicional, pero con un flujo de oxígeno en lugar de un flujo de nitrógeno. Se cree que, con un flujo de oxígeno, se seguiría una mayor, e incluso

hasta completa, degradación de la matriz polimérica. Con estos análisis sería posible determinar con mayor grado de certidumbre la estabilidad de las membranas; además, se podría realizar un análisis para determinar qué porcentaje de compuesto modificador permaneció en la membrana después de todo el proceso de síntesis.

## 6.5 Permeabilidad de metanol de las membranas de S-PEEK.

En la Figura 19 se presentan los resultados de permeabilidad de metanol de las membranas sintetizadas. La toma de los datos presentó ligeras dificultades ya que el sistema que se utilizó, la celda de acrílico, mostró ligeras fugas en los compartimientos I y II, ver Figura 11.



**Figura 19.** Permeabilidad de las membranas compósitas de S-PEEK con respecto al tiempo (h).

Las membranas de S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp no se presentan en la Figura 19 ya que mostraron un incremento de la permeabilidad. La membrana de S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> exhibió valores de concentración de metanol considerablemente mayores que la membrana de S-PEEK. Esto se puede atribuir a los altos valores de retención de humedad que presentaron estas membranas (Sección 6.3). Silva y colaboradores reportaron que si bien la retención de humedad es una característica que ayuda en la conductividad protónica, un valor muy alto de retención de humedad puede repercutir en el entrecruzamiento de combustible [91]. Por tanto, es probable que las membranas con contenido de ZrO<sub>2</sub> pudieron haber absorbido parte del agua presente en la solución, tanto de metanol como de

ácido sulfúrico, lo que repercutió en un mayor paso de metanol de un compartimiento al otro en la celda de acrílico. Con base en estos resultados, se sugiere realizar la síntesis de las membranas, pero adicionando un menor porcentaje de estos compuestos modificadores.

Por otro lado, tanto la membrana de S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>/PWA-in-situ como la membrana de S-PEEK+PWA mostraron una disminución en la permeabilidad de metanol con respecto a la S-PEEK a partir de las 3 horas, Figura 19. La S-PEEK+PWA presentó valores bajos de retención de humedad, lo que indicó que, después de un determinado tiempo, se dio un menor paso de metanol a través de la membrana. De igual forma, estos resultados sugieren que la síntesis in situ favorece las propiedades tanto del ZrO<sub>2</sub> como del PWA, es decir, se logra obtener una microestructura más homogénea. Asimismo, es posible que la presencia del PWA en el medio de reacción del ZrO<sub>2</sub> actuó como catalizador en la hidrólisis y condensación del ZrO<sub>2</sub>, lo que pudo haber originado una microestructura más estrecha, como lo menciona Weilin y colaboradores [73].

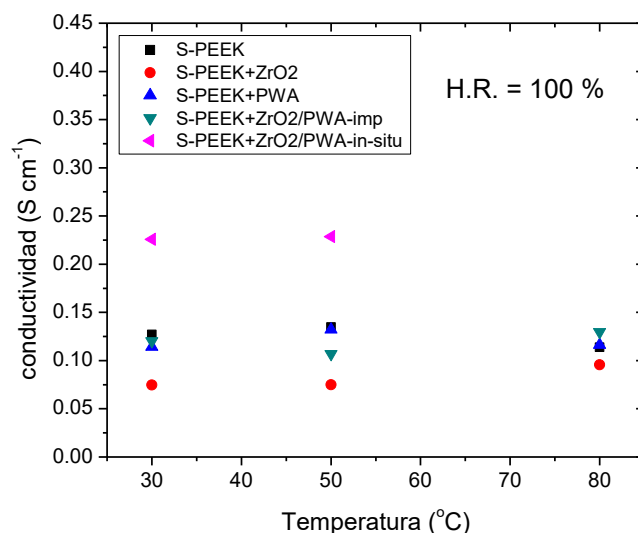
Finalmente, se realizó una comparación con membranas de Nafion<sup>®</sup>, (Nafion 112, Nafion 115), utilizando el mismo sistema de pruebas. Como se puede observar de la Figura 19, todas las membranas de S-PEEK, incluso aquella sin modificar, obtuvieron valores de permeabilidad notablemente menores con respecto al Nafion<sup>®</sup>. Estos resultados sugieren que estas membranas de S-PEEK puedan tener un mejor rendimiento en una celda tipo DMFC debido su baja permeabilidad de combustible.



## 6.6 Conductividad protónica

Los resultados de conductividad protónica a humedades relativas de 100 % y 50 % se muestran en la Figura 20 y Figura 21, respectivamente. En cuanto a las pruebas realizadas bajo una humedad relativa de 100%, la membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> presentó los valores más bajos llegando hasta 0.074 S cm<sup>-1</sup>; sin embargo, al llegar a los 80 °C, se observó un ligero incremento hasta llegar a 0.096 S cm<sup>-1</sup>.

Este resultado sugiere que la presencia del ZrO<sub>2</sub> en la matriz polimérica no favoreció la conductividad protónica de la membrana. Esto posiblemente se le puede atribuir al estado de dispersión que presentaba el ZrO<sub>2</sub> en la membrana; es decir, la uniformidad con la que las partículas de ZrO<sub>2</sub> se encontraban dentro de la matriz polimérica. Como lo menciona Lin y colaboradores, la incorporación directa de las partículas del compuesto modificador da paso a una alta aglomeración en la matriz de la S-PEEK y una separación de fases [86]. Adicionalmente, esta membrana mostró un espesor mayor con respecto a las demás, que repercute en una mayor distancia por recorrer y por tanto en un aumento de la resistividad, Ecuación 7.



**Figura 20.** Conductividad protónica de las membranas de S-PEEK compósitas a 100 % H.R.

Entonces, para mejorar la conductividad de esta membrana modificada con  $ZrO_2$ , se sugiere realizar una síntesis por sol-gel in situ. Es decir, sintetizar la membrana S-PEEK de manera estándar, y después introducirla dentro del medio de reacción donde se encuentran todos los precursores de la síntesis de  $ZrO_2$  [73], [92]–[94].

Por otro lado, las membranas de S-PEEK+PWA y S-PEEK+ $ZrO_2$ -PWA-imp exhibieron conductividades de  $0.114 \text{ S cm}^{-1}$  y  $0.120 \text{ S cm}^{-1}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, equiparables con la membrana S-PEEK sin modificar. Bajo una temperatura de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , se observó un comportamiento similar en estas tres membranas; no obstante, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , la S-PEEK sin modificar presentó una disminución de la conductividad protónica con respecto a estas dos membranas modificadas. Esto sugiere que la incorporación de estos compuestos modificadores mejora la estabilidad térmica y mecánica de la S-PEEK.

A pesar de la presencia de  $ZrO_2$  en la membrana S-PEEK+ $ZrO_2$ -PWA no se observó un valor de conductividad baja, como se vio en el caso de la S-PEEK+ $ZrO_2$ . Por tanto, se puede decir que la incursión adicional del PWA en la matriz polimérica compensó la baja conductividad que entrega el  $ZrO_2$  [20].

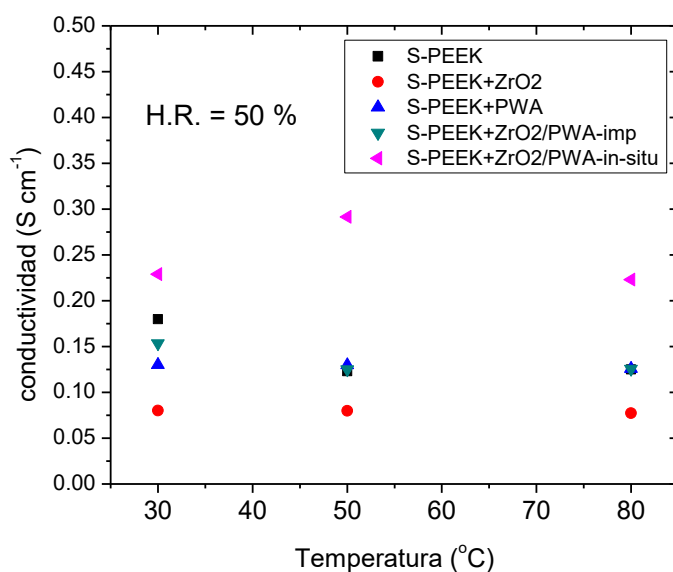
Otro resultado notable fue que la membrana modificada de S-PEEK+ $ZrO_2$ /PWA-in-situ presentó conductividades mucho mayores que las demás, llegando hasta los  $0.226 \text{ S cm}^{-1}$ . Esto se puede atribuir a la alta retención de humedad que presentó la membrana. También, es importante mencionar que esta membrana en particular presentó un espesor menor con respecto a las demás membranas, lo que también pudo haber repercutido en este incremento de la conductividad protónica. Con estos resultados, se puede decir que con la impregnación in situ del PWA en  $ZrO_2$ , se logra una mejora más considerable de las propiedades de la membrana.

Sin embargo, no fue posible realizar la prueba a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  ya que se tuvieron problemas originados por inundación de la celda de conductividad (Figura 10). Se cree que esto fue debido a los altos valores de retención de humedad de la membrana (Tabla 7). Bajo estas condiciones, la membrana empezaba a retener demasiado la humedad, presente en los gases de reacción, que causaba estas complicaciones.

Con respecto a las pruebas de conductividad realizadas a una humedad relativa de 50 %, Figura 21, nuevamente la membrana de S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> exhibe conductividades menores con respecto a las demás membranas; inclusive, se observó una disminución en su conductividad conforme aumentaba la temperatura.

De la misma manera, bajo estas condiciones de humedad relativa, la membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ mostró conductividades de 0.229 - 0.292 S cm<sup>-1</sup>, superiores en comparación con las demás membranas.

Estos resultados son comparables con valores de conductividad de las membranas de Nafion<sup>®</sup>. Por ejemplo, Miyake y colaboradores obtuvieron membranas de Nafion con una conductividad protónica de 0.21 S cm<sup>-1</sup> [95]. Asimismo, Casciola y colaboradores realizaron un estudio de conductividad de Nafion<sup>®</sup> mediante mediciones de impedancia y obtuvieron 0.21 – 0.25 S cm<sup>-1</sup> [96]. Sone y colaboradores obtuvieron conductividades de 0.1 – 0.15 S cm<sup>-1</sup> utilizando Nafion<sup>®</sup> 117 [97].



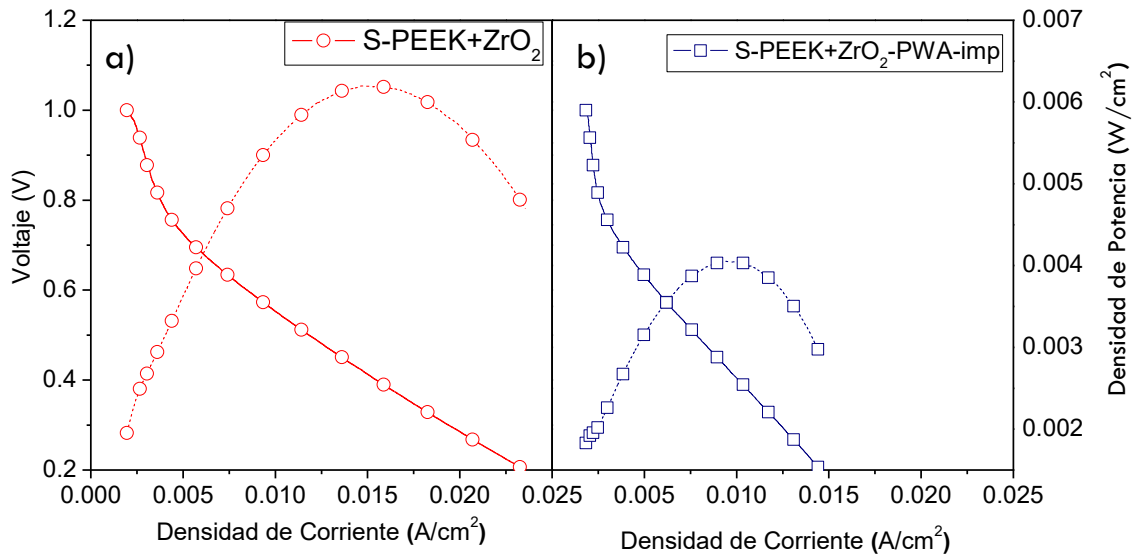
**Figura 21.** Conductividad protónica de las membranas compuestas de S-PEEK a 50 % H.R.

Por otro lado, se pudieron comparar las membranas S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>/PWA-imp con respecto a la S-PEEK sin modificar. Bajo una temperatura de 30 °C, la membrana S-PEEK presentó una conductividad de 0.179 S cm<sup>-1</sup>, que resultó mayor que las demás

membranas; pero, para el caso de temperaturas mayores, su conductividad disminuyó alrededor de un 30 %. En cambio, a pesar del incremento en la temperatura, las membranas modificadas (S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>/PWA-imp) mantuvieron conductividades constantes. Esto plantea que la incursión de compuestos modificadores, en este caso ZrO<sub>2</sub> y PWA, resulta en un incremento de la estabilidad térmica y por tanto, de la conductividad protónica, como se ha observado en otros [20], [45], [46], [52]–[56], [58], [59], [73], [89].

## 6.7 Desempeño en celda de combustible tipo PEM

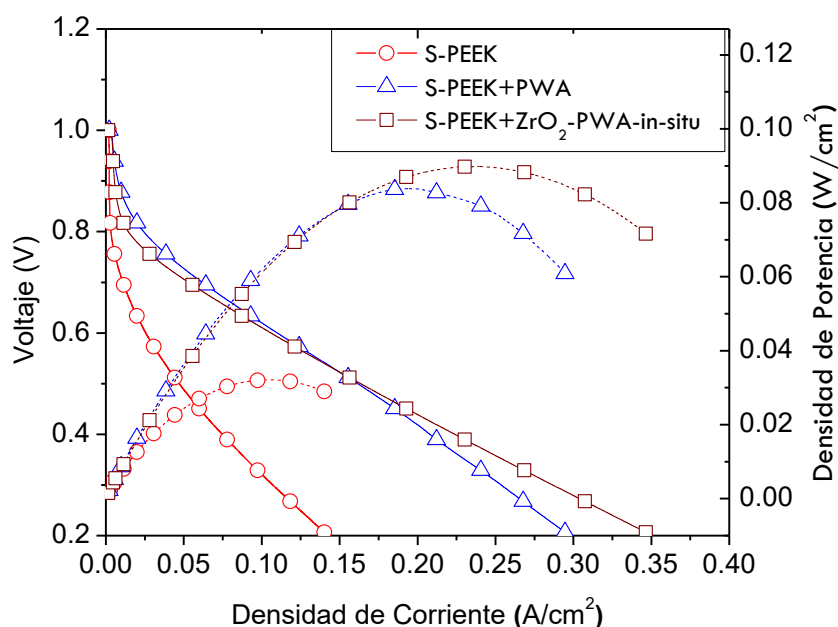
La Figura 22 muestra una curva de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y la S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp. Se pudo observar que la densidad de corriente obtenida fue notablemente baja, llegando apenas a los 0.023 A/cm<sup>2</sup> y 0.006 W/cm<sup>2</sup>. Estos resultados son consistentes con la baja conductividad que presentó esta membrana, Figura 20. Asimismo, la membrana de S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp entregó un rendimiento bajo, llegando apenas a los 0.015 A/cm<sup>2</sup>. Nuevamente, esto se puede atribuir al estado de dispersión de las partículas del compuesto modificador en la membrana [86]. Debido a esto, se determinó que no se realizarían pruebas posteriores a diferentes temperaturas dado que era muy probable obtener corrientes de magnitud similar.



**Figura 22.** Curvas de polarización y densidad de potencia de membranas modificadas con contenido de ZrO<sub>2</sub>. P<sub>in</sub> = 0 psi, T = 30 °C. a) S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>, b) S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp.

Seguidamente, en la Figura 23 se presenta una comparación, en condiciones de 100 % de humedad relativa, de la membranas S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ con respecto a la membrana S-PEEK sin modificar, donde se observan los desempeños en celda de combustible a temperatura de 30 °C y una presión interior P<sub>in</sub> = 0 psi; es decir, condiciones de presión atmosférica.

Primeramente, se pudo observar que la membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ presentó una densidad de corriente entregada de 0.35 A/cm<sup>2</sup>, mayor con respecto a las demás membranas. Este resultado fue congruente con los valores altos de conductividad obtenidos, Figura 20. No obstante, a temperaturas mayores no fue posible hacer la evaluación en la celda de combustible, que nuevamente se puede atribuir a problemas de inundación de la celda. Esto se cree debido a los altos valores de retención de humedad que también presentó esta membrana. Además, el menor espesor de esta membrana con respecto a las demás pudo haber sido otro factor influyente, causando una inestabilidad térmica y mecánica de la membrana al incrementar la temperatura.

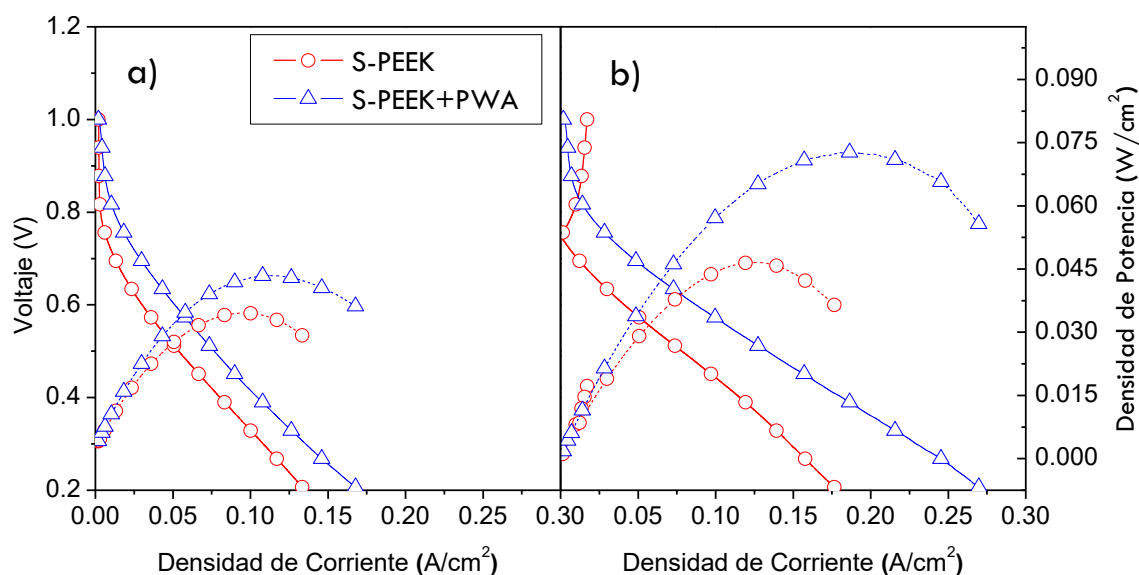


**Figura 23.** Curvas de polarización y densidad de potencia de las membranas modificadas con respecto a la S-PEEK. 100 % H.R. P<sub>in</sub> = 0 psi, T = 30 °C.

Por otro lado, la Figura 24 presenta la comparación entre la S-PEEK sin modificar y la S-PEEK+PWA a temperaturas más altas. Se observó que las corrientes obtenidas bajaron con respecto a las condiciones a temperatura ambiente. La disminución de la densidad de corriente y de potencia con respecto a la temperatura pudo haber sido causada por un deterioro gradual de la microestructura de la matriz polimérica. Sin embargo, se exhibió,

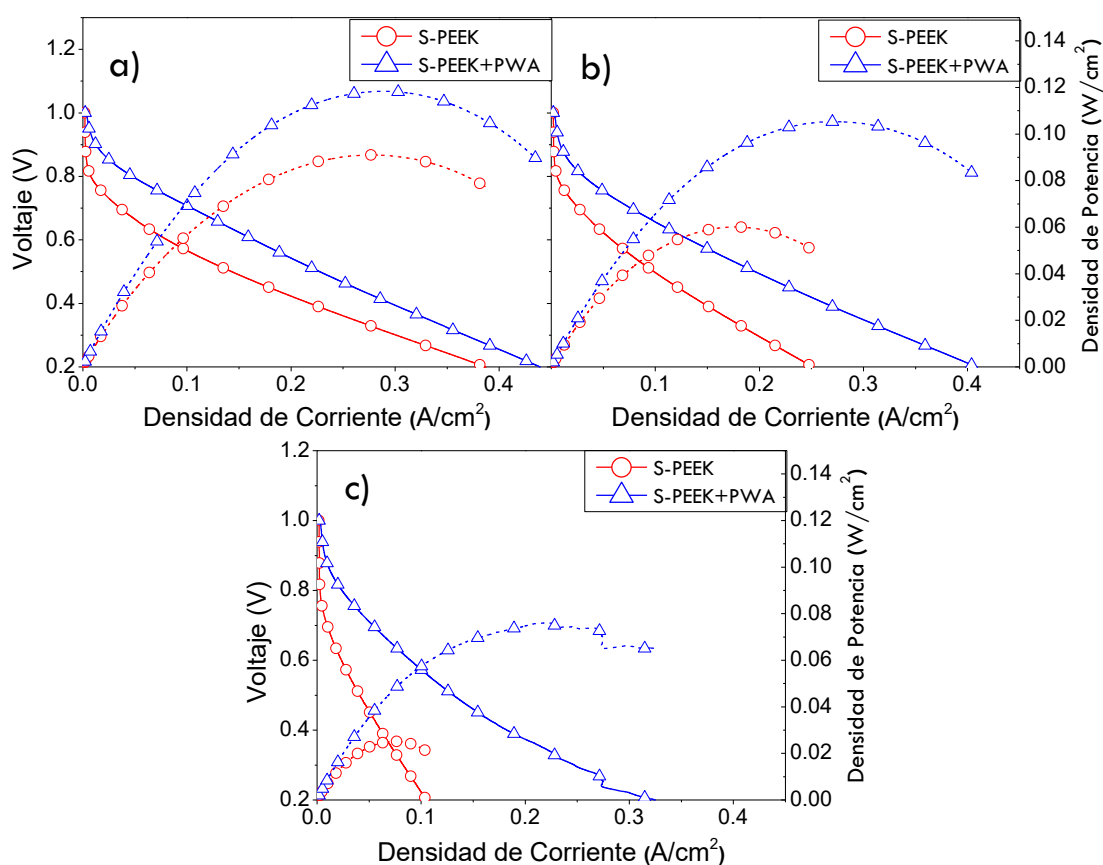
por parte de la S-PEEK+PWA, un mayor rendimiento con respecto a la S-PEEK bajo todas las condiciones probadas.

Algo importante de mencionar es que cuando se realizaron las pruebas de 80 °C con la membrana S-PEEK, esta comenzó a degradarse físicamente, debido a las condiciones de temperatura, lo que se tradujo en una baja del potencial de circuito abierto y un consecuente entrecruzamiento de los gases de hidrógeno y oxígeno. No obstante, la membrana S-PEEK+PWA fue capaz de operar bajo estas condiciones. Por tanto, estos resultados sugieren que la incursión de PWA en la matriz polimérica de la S-PEEK incrementa tanto la conductividad y su desempeño en celda de combustible, como la resistencia térmica y mecánica a mayores temperaturas.



**Figura 24.** Curvas de polarización y densidad de potencia de las membranas modificadas con respecto a la S-PEEK. 100 % H.R.  $P_{in} = 0$  psi. a)  $T = 50$  °C. b)  $T = 80$  °C.

De manera similar, la Figura 25 presenta la comparación de las mismas membranas, pero éstas se realizaron bajo una presión de los gases de 15 psi. Nuevamente, se observó una mejoría en sus propiedades, principalmente en cuanto a la resistencia mecánica, ya que en estas condiciones, la densidad de corriente correspondiente a la S-PEEK se redujo de manera considerable, mientras que la membrana S-PEEK+PWA siguió presentando un buen rendimiento.



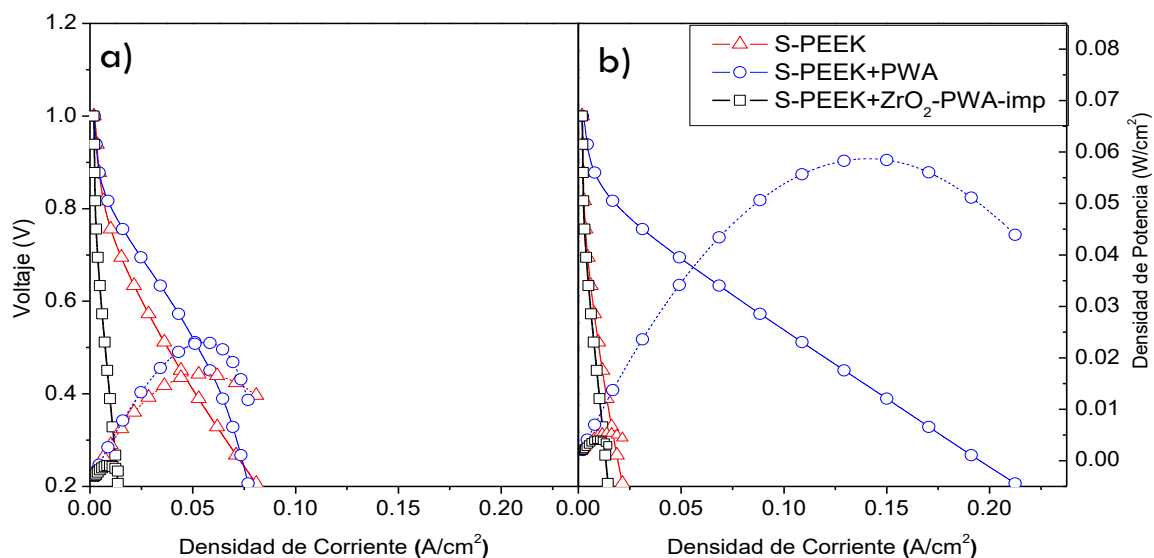
**Figura 25.** Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA con respecto a S-PEEK. 100 % H.R.  $P_{in} = 15$  psi. a)  $T = 30$  °C. b)  $T = 50$  °C. c)  $T = 80$  °C.

En cuanto a la membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ no se pudieron realizar las pruebas con estas condiciones de presión ( $P_{in} = 15$  psi) debido a una degradación notable de la membrana al incrementar la presión dentro de la celda, por lo que no se muestra en la



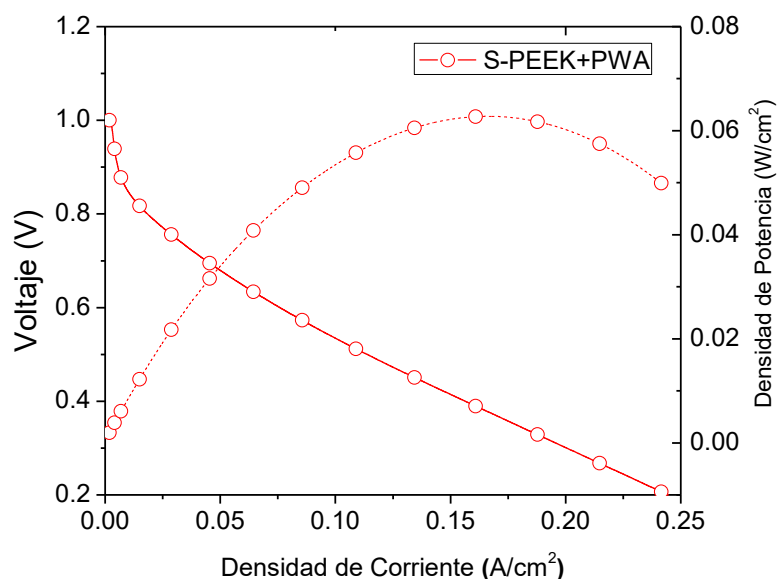
Figura 24. De nuevo, es muy probable que el bajo espesor que presentó esta membrana haya sido un factor que repercutió en una baja estabilidad y resistencia mecánica. A pesar de haber presentado una entrega de corriente y potencia alta a temperatura y presión ambiente, sus propiedades se redujeron al trabajar en condiciones de mayor temperatura y presión.

Por otro lado, en la Figura 26 se presenta una comparación de la membrana S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp con respecto a la S-PEEK sin modificar; sin embargo, en este caso, las pruebas se realizaron bajo condiciones de humedad relativa de 50 %.



**Figura 26.** Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp con respecto a la S-PEEK, bajo 50 % H.R. P<sub>in</sub> = 15 psi. a) T = 30 °C. b) T = 50 °C.

Igualmente, en la Figura 27 se observa el desempeño que presentó la membrana S-PEEK+PWA bajo condiciones de humedad relativa de 50 %, a T = 80 °C. La membrana S-PEEK sin modificar y la S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp no se presentan ya que no fue posible realizar pruebas con estas membranas a en estas condiciones. Este se puede deber, principalmente, a que estas condiciones de baja humedad relativa no resultaron óptimas para un buen funcionamiento de las membranas.



**Figura 27.** Curvas de polarización y densidad de potencia de la membrana S-PEEK+PWA, bajo 50 % H.R.  $P_{in} = 15$  psi,  $T = 80$  °C.

Es importante mencionar que la membrana S-PEEK+PWA entregó una densidad de corriente cercana a los  $0.25 \text{ A/cm}^2$ , todavía bajo condiciones de 50 % de humedad relativa. Nuevamente, se siguió observando un desempeño superior utilizando esta membrana como componente de la celda de combustible.

La Tabla 8 presenta los valores de resistencia óhmica correspondientes a las membranas sintetizadas. Se pudo observar que las membranas S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ exhibieron una resistencia baja con respecto a las demás, lo cual concuerda con las densidades de corriente y potencia medidas bajo estas condiciones, Figura 23.

**Tabla 8.** Resistencia Óhmica a 30 °C.

Membrana	R (Ω)
S-PEEK	0.38
S-PEEK+ZrO <sub>2</sub>	0.4
S-PEEK+PWA	0.22

---

S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-imp	0.45
----------------------------------	------

---

S-PEEK+ZrO <sub>2</sub> -PWA-in-situ	0.26
--------------------------------------	------

---

Por otra parte, las membranas S-PEEK+ZrO<sub>2</sub> y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp mostraron una resistencia mayor, que puede explicar los valores bajos de corriente que se obtuvieron en estas membranas, Figura 22.

## 7. Conclusiones

La membrana S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ presentó los mayores valores de conductividad protónica, tanto a 100 % HR como 50 % HR; sin embargo, debido a su alto porcentaje de retención de humedad, se tuvieron problemas de inundación de la celda, lo que afectó su desempeño a mayores temperaturas (50 °C y 80 °C).

Bajo condiciones de 50 % HR, la membrana de S-PEEK sin modificar presentó una conductividad protónica mayor a temperatura ambiente, pero se redujo al incrementar la temperatura. En cambio, las membranas S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-imp mostraron una conductividad protónica estable, a pesar de los incrementos en la temperatura, y las humedades relativas bajas.

Las membranas modificadas con ZrO<sub>2</sub> presentaron mayor porcentaje de retención de humedad. Sin embargo, su desempeño en celda de combustible fue considerablemente menor con respecto a la S-PEEK sin modificar. Esto se pudo deber a una distribución no uniforme de las partículas de ZrO<sub>2</sub> dentro de la matriz polimérica. Además, el tamaño y cantidad de ZrO<sub>2</sub> pudo haber saturado los canales de la membrana. Por lo tanto, se recomienda realizar una síntesis in situ del ZrO<sub>2</sub> sobre la membrana S-PEEK.

Adicionalmente, la S-PEEK+PWA y S-PEEK+ZrO<sub>2</sub>-PWA-in-situ mostraron una reducción de la permeabilidad de metanol a partir de 3 horas con respecto a la S-PEEK, cuya permeabilidad aumentó conforme incrementaba el tiempo. Asimismo, estas membranas presentaron una permeabilidad notablemente menor que membranas de Nafion<sup>®</sup> (Nafion 112, Nafion 115), por lo que podrían ser utilizadas en celdas tipo DMFC debido a su bajo cruzamiento de combustible.

La S-PEEK sin modificar presentó valores de densidad de corriente de 0.3 – 0.35 A/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero disminuyó hasta 0.17 – 0.2 A/cm<sup>2</sup> a medida que se incrementaba la temperatura, llegando incluso a degradarse considerablemente a 80 °C.

Por otro lado, la membrana modificada de S-PEEK+PWA exhibió, bajo todas las condiciones (temperatura y presión), una densidad de corriente mayor que la S-PEEK,

mostrándose así, como una alternativa viable para su empleo en celdas de combustible tipo PEM.

En el caso de una humedad relativa de 50 %, la membrana S-PEEK+PWA continuó exhibiendo densidades de corriente altas; incluso a una temperatura de 80 °C, presentó una densidad de 0.25 A/cm<sup>2</sup>.

De todas las modificaciones realizadas, la membrana S-PEEK+PWA presentó los mejores resultados: una buena retención de humedad, conductividad protónica estable y un desempeño en celda de combustible mayor que las demás membranas modificadas, bajo todas las condiciones probadas (temperatura y presión), tanto a 100 % y 50 % de humedad relativa. Esto hace del PWA un compuesto prometedor para su uso como modificador en membranas de intercambio protónico, principalmente en la S-PEEK.

## 8. Referencias

- [1] A. B. Stambouli and E. Traversa, “Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, no. 5, pp. 433–455, Oct. 2002.
- [2] M. Z. Jacobson and G. M. Masters, “Energy. Exploiting wind versus coal.,” *Science*, vol. 293, no. 5534, p. 1438, Aug. 2001.
- [3] M. I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D. R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A. K. Jain, H. S. Kheshgi, K. S. Lackner, J. S. Lewis, H. D. Lightfoot, W. Manheimer, J. C. Mankins, M. E. Mauer, L. J. Perkins, M. E. Schlesinger, T. Volk, and T. M. L. Wigley, “Advanced technology paths to global climate stability: energy for a greenhouse planet.,” *Science*, vol. 298, no. 5595, pp. 981–7, Nov. 2002.
- [4] V. Fthenakis, J. E. Mason, and K. Zweibel, “The technical, geographical, and economic feasibility for solar energy to supply the energy needs of the US,” *Energy Policy*, vol. 37, no. 2, pp. 387–399, Feb. 2009.
- [5] W. E. Council, “Survey of Energy Resources,” 2010.
- [6] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, and N. P. Brandon, “Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future,” *Energy Policy*, vol. 36, no. 12, pp. 4356–4362, Dec. 2008.
- [7] L. O. Williams, “Hydrogen As an Energy Carrier,” vol. 7, pp. 106–142, 1980.
- [8] B. L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, “Fuel Cells ± Fundamentals and Applications,” no. 1, pp. 5–39, 2001.
- [9] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. Chan, and X. Cordobes, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology , applications , and needs on fundamental research,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [10] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, *Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications*, vol. 35, no. 17. Elsevier Ltd, 2010.

- [11] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review," *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1–2, pp. 10–26, 2005.
- [12] C. Heitner-Wirguin, "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 120, no. 1, pp. 1–33, Oct. 1996.
- [13] K. . Kreuer, "On the development of proton conducting materials for technological applications," *Solid State Ionics*, vol. 97, no. 1–4, pp. 1–15, May 1997.
- [14] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El Kissi, J. Guindet, and J. Y. Sanchez, "From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes," *J. Power Sources*, vol. 153, no. 2, pp. 198–209, 2006.
- [15] A. Iulianelli and A. Basile, "Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 20, pp. 15241–15255, 2012.
- [16] B. P. Tripathi and V. K. Shahi, "Organic-inorganic nanocomposite polymer electrolyte membranes for fuel cell applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 945–979, 2011.
- [17] J. Jaafar, A. F. Ismail, T. Matsuura, and K. Nagai, "Performance of SPEEK based polymer-nanoclay inorganic membrane for DMFC," *J. Memb. Sci.*, vol. 382, no. 1–2, pp. 202–211, 2011.
- [18] S. M. . Zaidi, S. . Mikhailenko, G. . Robertson, M. . Guiver, and S. Kaliaguine, "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 173, no. 1, pp. 17–34, 2000.
- [19] S. M. J. Zaidi and M. I. Ahmad, "Novel SPEEK/heteropolyacids loaded MCM-41 composite membranes for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 279, no. 1–2, pp. 548–557, 2006.
- [20] A. Saccà, A. Carbone, R. Pedicini, M. Marrony, R. Barrera, M. Elomaa, and E. Passalacqua, "Phosphotungstic acid supported on a nanopowdered ZrO<sub>2</sub> as a filler in

- nafion-based membranes for polymer electrolyte fuel cells,” *Fuel Cells*, vol. 8, no. 3–4, pp. 225–235, 2008.
- [21] C. Song, “Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century,” *Catal. Today*, vol. 77, no. 1–2, pp. 17–49, 2002.
- [22] M. Winter and R. J. Brodd, “What Are Batteries , Fuel Cells , and Supercapacitors ?,” 2004.
- [23] N. Nishad Fathima, R. Aravindhan, D. Lawrence, U. Yugandhar, T. S. R. Moorthy, and B. Unni Nair, “SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: A review,” *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 66, no. March, pp. 209–219, 2007.
- [24] A. S. Aricò, S. Srinivasan, and V. Antonucci, “DMFCs : From Fundamental Aspects to Technology Development,” no. 2, pp. 133–161, 2001.
- [25] O. Yamamoto, “Solid oxide fuel cells : fundamental aspects and prospects,” vol. 45, pp. 2423–2435, 2000.
- [26] F. Barbir, “PEM Fuel Cells.”
- [27] S. Gottesfeld and T. A. Zawodzinski, “Polymer Electrolyte Fuel Cells,” in *Advances in electrochemical science and engineering*, 1997, pp. 195–302.
- [28] W. Schmittinger and A. Vahidi, “A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells,” vol. 180, pp. 1–14, 2008.
- [29] DuPont, “Fuel Cells,” 2013. [Online]. Available: [http://www2.dupont.com/FuelCells/en\\_US/products/nafion.html](http://www2.dupont.com/FuelCells/en_US/products/nafion.html).
- [30] W. Li, C. Liang, W. Zhou, J. Qiu, G. Sun, and Q. Xin, “Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Platinum for Cathode Catalysts of Direct Methanol Fuel Cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 26, pp. 6292–6299, Jul. 2003.
- [31] E. Antolini, “Catalysts for direct ethanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 170, no.



- 1, pp. 1–12, Jun. 2007.
- [32] T. R. Ralph and M. P. Hogarth, “Catalysis for Low Temperature Fuel Cells.”
- [33] S. Escribano, J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, and R. Mosdale, “Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties,” *J. Power Sources*, vol. 156, no. 1, pp. 8–13, May 2006.
- [34] R. Borup and N. Vanderborgh, “Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications.,” in *Proceedings of the Materials Research Society Symposium on the materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion I-Batteries*, 1995, pp. 151–155.
- [35] Y. Shao, G. Yin, Z. Wang, and Y. Gao, “Proton exchange membrane fuel cell from low temperature to high temperature: Material challenges,” *J. Power Sources*, vol. 167, no. 2, pp. 235–242, 2007.
- [36] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [37] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, “Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 9, p. 3171, 2000.
- [38] A. Steck, O. Savadago, P. R. Roberge, and T. N. Veziroglu, “Proceedings of the First International Symposium on New Materials for Fuel Cell Systems,” 1995.
- [39] F. N. Buchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, “Performance of differently cross-linked, partially fluorinated proton exchange membranes in polymer electrolyte fuel cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 9, pp. 3044–3048, 1995.
- [40] J. Rozière and D. J. Jones, “NON-FLUORINATED POLYMER MATERIALS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 503–555, Aug. 2003.
- [41] K. Miyatake, Y. Chikashige, E. Higuchi, and M. Watanabe, “Tuned polymer electrolyte membranes based on aromatic polyethers for fuel cell applications.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 13, pp. 3879–87, Apr. 2007.

- [42] K. D. Kreuer, "On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 185, no. 1, pp. 29–39, 2001.
- [43] L. Li, "Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell," *J. Memb. Sci.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 159–167, 2003.
- [44] F. Wang, T. Chen, and J. Xu, "Sodium sulfonate-functionalized poly(ether ether ketone)s," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, no. 7, pp. 1421–1426, Jul. 1998.
- [45] X. Li, Z. Wang, H. Lu, C. Zhao, and H. Na, "Electrochemical properties of sulfonated PEEK used for ion exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 254, no. 1–2, pp. 147–155, 2005.
- [46] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. Eric Hampsey, and Y. Lu, "Direct synthesis of sulfonated aromatic poly(ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 234, no. 1–2, pp. 75–81, 2004.
- [47] J. F. Keggin, "The structure and formula of 12-phosphotungstic acid," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 144, pp. 75–100, 1934.
- [48] Y. Liu, S. V Sambasivarao, J. L. Horan, Y. Yang, C. M. Maupin, and A. M. Herring, "A Combined Theoretical and Experimental Investigation of the Transport Properties of Water in a Perfluorosulfonic Acid Proton Exchange Membrane Doped with the Heteropoly Acids, H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 854–863, 2014.
- [49] B. B. Bardin, S. V. Bordawekar, M. Neurock, and R. J. Davis, "Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10817–10825, 1998.
- [50] Y. Daiko, L. C. Klein, T. Kasuga, and M. Nogami, "Hygroscopic-oxides / Nafion® hybrid electrolyte for direct methanol fuel cells," vol. 281, pp. 619–625, 2006.
- [51] G. Alberti and M. Casciola, "Composite Membranes For Medium Temperature PEM Fuel Cells," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 129–154, 2003.

- [52] N. H. Jalani, K. Dunn, and R. Datta, "Synthesis and characterization of Nafion<sup>®</sup>-MO<sub>2</sub> (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 3, pp. 553–560, 2005.
- [53] K. S. Roelofs and T. Schiestel, "sPEEK based composite membranes for direct ethanol fuel cell applications," *Desalination*, vol. 250, no. 3, pp. 1051–1052, 2010.
- [54] S. P. Nunes, B. Ruffmann, E. Rikowski, S. Vetter, and K. Richau, "Inorganic modification of proton conductive polymer membranes for direct methanol fuel cells," vol. 203, pp. 215–225, 2002.
- [55] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Fabrication and characterization of heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications," *J. Memb. Sci.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 263–282, 2003.
- [56] J. Auimviriyavat, S. Changkhamchom, and A. Sirivat, "Development of Poly ( Ether Ether Ketone ) ( Peek ) with Inorganic Filler for Direct Methanol Fuel Cells ( DMFCS )," pp. 12527–12533, 2011.
- [57] Erce Şengül, H. Erdener, R. G. Akay, H. Yücel, N. Baç, and I. Eroğlu, "Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 4645–4652, 2009.
- [58] A. K. Mishra, S. Bose, T. Kuila, N. H. Kim, and J. H. Lee, "Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 842–869, 2012.
- [59] H. Doan, T. Y. Inan, E. Unveren, and M. Kaya, "Effect of cesium salt of tungstophosphoric acid (Cs-TPA) on the properties of sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) composite membranes for fuel cell applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 15, pp. 7784–7795, 2010.
- [60] M. L. Rojas -Cervantes, R. M. Martin -Aranda, A. J. Lopez -Peinado, and J. D. D.

- Lopez -Gonzalez, "ZrO<sub>2</sub> obtained by the sol-gel method: influence of synthesis parameters on physical and structural characteristics," *J. Mater. Sci.*, vol. 29, no. 14, pp. 3743–3748, 1994.
- [61] Z.-G. Shao, P. Joghee, and I.-M. Hsing, "Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 43–51, Feb. 2004.
- [62] Á. Kukovecz, Z. Balogi, Z. Kónya, M. Toba, P. Lentz, S.-I. Niwa, F. Mizukami, Á. Molnár, J. . Nagy, and I. Kiricsi, "Synthesis, characterisation and catalytic applications of sol–gel derived silica–phosphotungstic acid composites," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 228, no. 1–2, pp. 83–94, Mar. 2002.
- [63] S. Mallik, K. M. Parida, and S. S. Dash, "Studies on heteropoly acid supported zirconia," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 261, no. 2, pp. 172–179, Jan. 2007.
- [64] H.-H. Ulrich and G. Rafler, "Sulfonated poly(aryl ether ketone)s," *Die Angew. Makromol. Chemie*, vol. 263, no. 1, pp. 71–78, Dec. 1998.
- [65] R. Y. M. Huang, P. Shao, C. M. Burns, and X. Feng, "Sulfonation of poly(ether ether ketone)(PEEK): Kinetic study and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2651–2660, Dec. 2001.
- [66] K. S. Roelofs, *Sulfonated Poly ( Ether Ether Ketone ) Based Membranes For Direct Ethanol Fuel Cells*, vol. 5, no. 5. 2010.
- [67] C. Karthikeyan, S. Nunes, L. Prado, M. Ponce, H. Silva, B. Ruffmann, and K. Schulte, "Polymer nanocomposite membranes for DMFC application," *J. Memb. Sci.*, vol. 254, no. 1–2, pp. 139–146, Jun. 2005.
- [68] X. Li, C. Zhao, H. Lu, Z. Wang, and H. Na, "Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 15, pp. 5820–5827, 2005.
- [69] T. Yang, "Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 22, pp. 6772–6779, 2008.

- [70] R. S. Hernawan, N. Sofiyarningsih, and S. Sutardi, "The zirconia phase transformation in the preparation of nano zirconia by calcining a gel-emulsion precursor," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 561–566, 2011.
- [71] R. Septawendar, B. S. Purwasasmita, L. Nurdiwijayanto, and F. Edwin, "Nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> powder preparation using natural cellulosic material," *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 110–113, 2011.
- [72] Q. Ge, "Synthesis and characterization of mesoporous zirconia nanocomposite using self-assembled block copolymer template," Iowa State University, 2012.
- [73] W. Xu, T. Lu, C. Liu, and W. Xing, "Low methanol permeable composite Nafion/silica/PWA membranes for low temperature direct methanol fuel cells," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 16–17, pp. 3280–3285, 2005.
- [74] V. G. Deshmane and Y. G. Adewuyi, "Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>): Effects of different process parameters," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 148, no. 1, pp. 88–100, 2012.
- [75] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, and J. Li, "High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different pH," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 381–392, 2000.
- [76] B. Li and R. D. Gonzalez, "Sol–Gel Synthesis and Catalytic Properties of Sulfated Zirconia Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 3141–3148, 1996.
- [77] C. A. Milea, C. Bogatu, and A. Duta, "The Influence of Parameters in silica Sol-Gel Process," *Eng. Sci.*, vol. 4, no. 53, 2011.
- [78] C.-L. Chiang, C.-C. M. Ma, D.-L. Wu, and H.-C. Kuan, "Preparation, characterization, and properties of novolac-type phenolic/SiO<sub>2</sub> hybrid organic-inorganic nanocomposite materials by sol-gel method," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 905–913, Apr. 2003.
- [79] B. Topuz and M. Çiftçioğlu, "Preparation of particulate/polymeric sol–gel derived microporous silica membranes and determination of their gas permeation

- properties,” *J. Memb. Sci.*, vol. 350, no. 1–2, pp. 42–52, Mar. 2010.
- [80] L. Li, “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell,” *J. Memb. Sci.*, vol. 226, no. 1–2, pp. 159–167, Dec. 2003.
- [81] N. H. Jalani, “Development of Nanocomposite Polymer Electrolyte Membranes for Higher Temperature PEM Fuel Cells,” Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- [82] S. Kaliaguine, S. D. Mikhailenko, K. P. Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, “Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application,” vol. 82, pp. 213–222, 2003.
- [83] S. Kaliaguine, S. . Mikhailenko, K. . Wang, P. Xing, G. Robertson, and M. Guiver, “Properties of SPEEK based PEMs for fuel cell application,” *Catal. Today*, vol. 82, no. 1–4, pp. 213–222, 2003.
- [84] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, “Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 95–106, 2004.
- [85] X. Jin, M. T. Bishop, T. S. Ellis, and F. E. Karasz, “A sulphonated poly(aryl ether ketone),” *Br. Polym. J.*, vol. 17, no. 1, pp. 4–10, Mar. 1985.
- [86] L. Du, X. Yan, G. He, X. Wu, Z. Hu, and Y. Wang, “SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 16, pp. 11853–11861, 2012.
- [87] Y. Zhai, H. Zhang, J. Hu, and B. Yi, “Preparation and characterization of sulfated zirconia (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)/Nafion composite membranes for PEMFC operation at high temperature/low humidity,” *J. Memb. Sci.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 148–155, 2006.
- [88] P. Jannasch, “Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 8, pp. 145–155, 2003.
- [89] S. Sambandam and V. Ramani, “SPEEK/functionalized silica composite membranes

- for polymer electrolyte fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 170, no. 2, pp. 259–267, 2007.
- [90] R. K. Nagarale, G. S. Gohil, and V. K. Shahi, “Sulfonated poly(ether ether ketone)/polyaniline composite proton-exchange membrane,” *J. Memb. Sci.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 389–396, 2006.
- [91] V. S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, V. B. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, and S. Nunes, “Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells- Evaluation of transport properties,” *J. Memb. Sci.*, vol. 284, no. 1–2, pp. 137–144, 2006.
- [92] M. L. Di Vona, Z. Ahmed, S. Bellitto, A. Lenci, E. Traversa, and S. Licoccia, “SPEEK-TiO<sub>2</sub> nanocomposite hybrid proton conductive membranes via in situ mixed sol-gel process,” *J. Memb. Sci.*, vol. 296, pp. 156–161, 2007.
- [93] B. P. Tripathi and V. K. Shahi, “SPEEK-zirconium hydrogen phosphate composite membranes with low methanol permeability prepared by electro-migration and in situ precipitation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 316, no. 2, pp. 612–621, 2007.
- [94] V. S. Silva, J. Schirmer, R. Reissner, B. Ruffmann, H. Silva, A. Mendes, L. M. Madeira, and S. P. Nunes, “Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance - II. Fuel cell performance and membrane properties effects,” *J. Power Sources*, vol. 140, no. 1, pp. 41–49, 2005.
- [95] N. Miyake, J. S. Wainright, and R. F. Savinell, “Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 8, p. A898, 2001.
- [96] M. Casciola, G. Alberti, M. Sganappa, and R. Narducci, “On the decay of Nafion proton conductivity at high temperature and relative humidity,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 141–145, 2006.
- [97] Y. Sone, “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 4, p. 1254, 1996.

## Apéndice A

### Evaluación de las celdas de combustible

La evaluación del desempeño de una celda de combustible en forma global desde el punto de vista práctico, puede consistir simplemente en una curva de corriente-potencial. El análisis de la curva puede evidenciar problemas como la resistencia interna, mezcla de gases a través del electrolito y del transporte de masa. Para conocer los detalles específicos del comportamiento de los electrocatalizadores y distribución de los reactantes, es necesario aislar el componente y realizar estudios dirigidos al problema empleando las técnicas adecuadas. Una curva corriente-potencial, también llamada curva de polarización es el resultado de un experimento realizado bajo condiciones de corriente continua. En la Figura 28 se muestra una curva de polarización típica. Lo primero que se observa en esta curva es que el potencial de circuito abierto, es decir, el valor a corriente nula es mucho menor que el esperado teóricamente. En medio ácido, el potencial de la celda debería ser  $\sim 1.23$  V, aunque raramente son observados potenciales superiores a 1.0 V. Estas pérdidas de potencial son frecuentemente llamadas polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje ( $\eta$ ), y se clasifican en:

**Polarización por activación.** Ocurre cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por una cinética lenta, es decir, la polarización por activación está directamente relacionada con las velocidades de las reacciones electroquímicas

**Polarización Óhmica.** Se debe a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, a la resistencia eléctrica de los materiales de la celda y a las interconexiones. Estas se pueden disminuir reduciendo la distancia entre los electrodos e incrementando la conductividad iónica del electrolito. En una celda de combustible PEM la conductividad iónica del electrolito está en función principalmente del contenido de agua y de la temperatura de la celda.



**Polarización por concentración.** En corrientes elevadas se observa una acentuada caída de potencial debido a limitaciones en el transporte de masa. Estas limitaciones pueden ocurrir de diversas maneras: I) el gas reactante, cuya demanda en esta región de potencial aumenta, puede tener acceso limitado al electrodo, II) el gas reactante puede tener su acceso limitado al catalizador por procesos de difusión en el agua producto de la reacción catódica y III) la conductividad iónica puede limitar el acceso de iones que participan en la reacción.

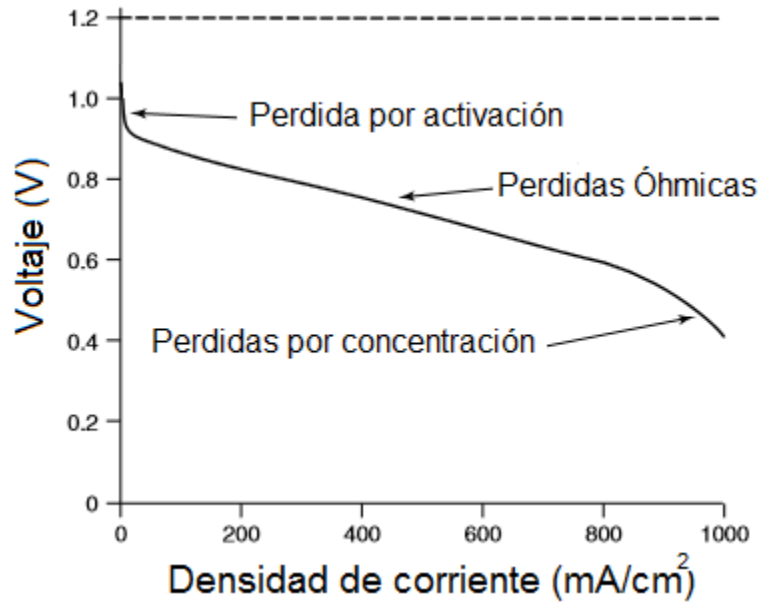
Es de mucha ayuda construir una ecuación que reúna todas estas irreversibilidades. Se puede obtener con la siguiente ecuación para el voltaje de operación en una celda de combustible a una densidad de corriente  $i$ .

$$V = E - \Delta V_{Ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans}$$

$$V = E - ir - A \ln \left( \frac{i + i_n}{i_0} \right) + m \exp(n_i)$$

**Ecuación 10.** Voltaje de operación de una celda de combustible.

donde  $E$  es el voltaje de circuito abierto,  $\Delta V_{act}$  es el voltaje por activación,  $\Delta V_{Ohm}$  es voltaje por resistencias óhmicas,  $\Delta V_{trans}$  es voltaje por transferencia de masa,  $i_n$  es la densidad de corriente de intercambio debida al crossover de combustible, en una membrana en buenas condiciones este valor debe ser insignificante comparado con la densidad de corriente de reacción ( $i$ );  $A$  es la pendiente de Tafel;  $i_0$  densidad de corriente de intercambio y depende del electrocatalizador y la especie que reacciona, el sobrepotencial catódico es mucho mayor al anódico, por tanto es el que a la disminución del potencial real;  $m$  y  $n$  son las constantes del sobrepotencial debido a la transferencia de masa y  $r$  es la resistencia del área específica.



**Figura 28.** Curva de polarización teórica de una celda de combustible.