

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“PREPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO
PROTÓNICO A PARTIR DE NAFION MODIFICADO CON SÍLICE
MESOPOROSO Y DENDRÍMERO PAMAM G4”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN ALIMENTOS**

PRESENTA

JORGE ASTIAZARÁN AZCÁRRAGA

DIRIGIDA POR

DRA. JANET LEDESMA GARCÍA

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2011

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE CUADROS	vi
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Celdas de combustible	3
I.1.1 Celda de combustible de H ₂ /O ₂	3
I.1.1 Celda de combustible de metanol directo	5
I.2 Membranas de intercambio iónico	6
I.2.1 Electrolitos poliméricos conductores	7
I.2.2 Nafion	9
I.3 Problemas asociados a las membranas de Nafion	11
I.3.1 Deshidratación de las membranas de Nafion en celdas de H ₂ /O ₂	11
I.3.1 Permeación de metanol en celdas de metanol directo	13
II. HIPÓTESIS	20
III. OBJETIVOS	21
III.1 Generales	21
III.2 Específicos	21
IV. METODOLOGÍA	22
IV.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de los materiales de SiO ₂	22
IV.1.1 Síntesis de la sílice mesoporosa SMD-1.	22
IV.1.2 Síntesis de la sílice mesoporosa HMS	22
IV.1.3 Determinación de área superficial y diámetro de poro	23
IV.1.4 Difracción de rayos-X	23
IV.2 Etapa 2. Síntesis de las membranas de intercambio protónico	23
IV.3 Etapa 2. Caracterización de las membranas	24
IV.3.1 Retención de Agua	24
IV.3.2 Capacidad de Intercambio Iónico	25
IV.3.3 Espesor	25

IV.3.4 Permeabilidad de Metanol	25
IV.3.5 Desempeño de la membrana en celda completa	26
IV.4 Materiales y reactivos	27
V. RESULTADOS	29
V.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de los materiales de SiO ₂	29
V.1.1 Determinación de área superficial y diámetro de poro	29
V.1.2 Difracción de rayos-X y microscopía electrónica	32
V.2 Etapa 2. Síntesis de las membranas de intercambio protónico	35
V.3 Etapa 3. Caracterización de las membranas	36
V.3.1 Retención de agua	36
V.3.2 Capacidad de intercambio iónico	37
V.3.3 Espesor	37
V.3.4 Permeabilidad de metanol	37
V.3.1 Pruebas en Celda de Combustible de Metanol Directo	39
VI. DISCUSIÓN	41
VI.1 Caracterización de los materiales inorgánicos	41
VI.1.1 Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K (SBET)	41
VI.1.2 Difracción de rayos-X	42
VI.2 Retención de agua	42
VI.3 Capacidad de intercambio iónico	43
VI.4 Permeabilidad de metanol y selectividad	44
VI.5 Pruebas en celda completa	45
VII. CONCLUSIÓN	49
IX. BIBLIOGRAFÍA	50
X. ANEXO I: DIFRACCIÓN DE RAYOS X	56
X.1 Ley de Bragg	56
X.2 Difracción de rayos-X en bajos y altos ángulos	57
XI. ANEXO II: ASORCIÓN DE GASES EN SUPERFICIES SÓLIDAS	58
XI.1 Tipos de adsorción	58
XI.2 Isotermas de adsorción	59

XI.2.1 Isotherma de Langmuir	59
XI.2.2 Otras isothermas	61
XI.3 Método BET	63
XI.4 Determinación del tamaño de poro	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura

Página

Figura 1. Diagrama de una celda de combustible.	4
Figura 2. Sistema para consumo y regeneración de H ₂ y O ₂ .	5
Figura 3. Gráfico comparativo de la densidad de carga de diferentes sistemas.	6
Figura 4. Representación gráfica de un ionómero.	7
Figura 5. Nafion. Esquema de la estructura química del Nafion.	9
Figura 6. Representación gráfica del modelo de Gierke y Hsu.	10
Figura 7. Modelo de Yeager.	11
Figura 8. Estructura de los agregados iónicos a diferentes humedades.	12
Figura 9. Modelos de transporte protónico.	14
Figura 10. Estructura general de un dendrímero.	16
Figura 11. Esquema de la polarización de la película en función del pH.	18
Figura 12. Metodología para la evaluación de la capacidad de retención de agua.	24
Figura 13. Metodología para evaluar la capacidad de intercambio iónico.	25
Figura 14. Celda de combustible comercial y estación de pruebas.	27
Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de HMS.	30
Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción del material SMD-1.	30
Figura 17. Distribución del tamaño de poro de la HMS.	31
Figura 18. Distribución del tamaño de poro de la SMD-1.	32
Figura 19. Patrón de difracción de rayos-X a bajos ángulos de la HMS (SAXS).	33
Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X a altos ángulos de la HMS (WAXS).	33
Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X a bajos ángulos de la SMD-1 (SAXS).	34
Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X a altos ángulos de la SMD-1 (WAXS).	34
Figura 23. Imagen HRTEM de HMS.	35
Figura 24. Imagen HRTEM de SMD-1.	35
Figura 25. Gráfico comparativo de la permeabilidad de cada tratamiento.	38
Figura 26. Curvas de polarización de Nafion 115 v.s. Dendrímero.	39
Figura 27. Comparativo de la selectividad relativa de los cuatro tratamientos.	44
Figura 28. Esquema de una curva de polarización típica.	46
Figura 29. Curvas de polarización de Nafion 115 v.s. Dendrímero.	47

Figura 30. Planos cristalinos, distancia inter-planar d y ángulo de difracción θ .	57
Figura 31. Isotherma de Langmuir a distintos valores de K .	60
Figura 32. Esquema de la adsorción física en diferentes superficies.	61
Figura 33. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC.	62

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
Cuadro 1. Tipos de membranas compósitas.	19
Cuadro 2. Características estructurales de los materiales HMS y SMD-1.	29
Cuadro 3. Membranas sintetizadas y porcentaje de modificador en peso seco.	36
Cuadro 4. Retención de agua.	37
Cuadro 5. Capacidad de intercambio iónico.	37
Cuadro 6. Espesor.	38
Cuadro 7. Permeabilidad de metanol.	38
Cuadro 8: Resultados de las pruebas de polarización.	40

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen en el mundo muchas tecnologías para la generación de energía eléctrica entre las que destacan las baterías (celdas electroquímicas), las máquinas de combustión interna y las celdas solares. Cada una de estas tecnologías se encuentra disponible para el usuario y se ha desarrollado y establecido en función de una infraestructura específica para su fabricación, distribución y uso comercial, mismo que define también su valor y cotización en el mercado de acuerdo a su aplicación. Sin embargo, existen algunas desventajas en las tecnologías tradicionales, que pueden visualizarse como oportunidades de mejora, y que giran fundamentalmente en torno a su relación con el medio ambiente. En los últimos encuentros internacionales sobre la protección y el cuidado del entorno, se ha planteado con urgencia la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que garanticen que los aspectos físicos, químicos, biológicos y sociales de la generación de energía para satisfacer la demanda actual, no tengan efectos negativos de manera directa o indirecta, inmediata o a largo plazo, sobre las generaciones futuras.

Durante la última década se ha generado un importante interés por la promoción de sistemas electroquímicos de energía que no empleen metales pesados para la generación de electricidad y que su aplicación sea lo más amigable posible con el medio ambiente. Éstos sistemas han sido llamados celdas de combustible, dos ejemplos muy estudiados son: la celda de combustible de hidrógeno, con la cual se aprovecha la energía liberada en la reacción del hidrógeno con oxígeno para formar agua; y la celda de metanol directo, la cual utiliza una solución de metanol como agente reductor. Las celdas de combustible tienen el potencial de proveer energía suficiente para uso doméstico, transporte y en aparatos electrónicos portátiles.

El desempeño tanto de las celdas de combustible como está fuertemente relacionado con las características de las membranas y los materiales electrocatalíticos utilizados para llevar a cabo las reacciones de interés. De lo

anterior depende fuertemente la formación de la triple-fase, que corresponde a la vecindad entre la membrana de intercambio protónico (conductor iónico), el electrocatalizador y un conductor eléctrico. Entonces, la interfaz entre el electrolito sólido (membrana) y las capas de electrocatalizadores deberá caracterizarse por una apropiada extensión, adicionalmente, la resistencia óhmica entre la capa catalítica y la membrana debe ser tan baja como sea posible.

El Nafion es un polímero permeable a los protones generados durante las reacciones electroquímicas por lo que ha sido extensamente estudiado para su aplicación en celdas de combustible. Sin embargo las membranas de Nafion presentan problemas de deshidratación y de permeabilidad de metanol que afectan directamente la vida útil y eficiencia de la celda.

En este contexto, este trabajo de tesis propone la modificación de membranas de intercambio iónico a base de Nafion con dos materiales de sílice con diferentes estructuras mesoporosas: SMD-1 y HMS; y un compuesto orgánico de la familia de los dendrímeros: PAMAM G4 OH. El objetivo de las modificaciones es mejorar algunas características que impactan directamente el desempeño del electrolito en una celda de combustible, como son: capacidad de retención de agua, capacidad de intercambio iónico, resistencia a la permeabilidad de metanol entre otros. En el presente trabajo se presentan los resultados asociados a las pruebas mencionadas.

ANTECEDENTES

I.1 Celdas de combustible

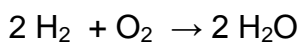
Una celda de combustible (Figura 1) es un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica a partir de la energía química contenida en un combustible. Un sistema electroquímico está formado básicamente por cuatro componentes: un compartimiento anódico, en donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación; un compartimiento catódico, en donde se llevan a cabo las reacciones de reducción; un canal iónico, por donde se llevará a cabo el transporte de los iones; un circuito eléctrico por donde se llevará a cabo el transporte electrónico.

Una condición importante en una celda de combustible es que las reacciones que se llevan a cabo en su interior sean de óxido-reducción y espontáneas, es decir, que al ponerse en contacto el oxidante y el reductor se pueda obtener energía eléctrica a partir de la reacción.

Actualmente, gran parte de la investigación en esta área se ha centrado en dos tipos de celdas de combustible:

I.1.1 Celda de combustible de H₂/O₂

La primera es aquella que genera energía a partir de la reacción entre hidrógeno gaseoso y oxígeno gaseoso según la siguiente reacción:



En la reacción se liberan 68.3 kJ/mol y los únicos productos que se generan son agua y calor. Ésta celda se esquematiza en la Figura 1, en donde se muestran los dos compartimientos y el canal iónico. También se representa el flujo de los reactivos, del agua producida y de los electrones a través del circuito eléctrico.

El uso de hidrógeno como fuente de energía es una opción muy atractiva pues la misma celda de combustible, en conjunto con sistemas de energía limpia (eólica,

solar, etc.) podría utilizarse como electrolizador para regenerar el hidrógeno y oxígeno a partir del agua producida en la reacción espontánea (Figura 2).

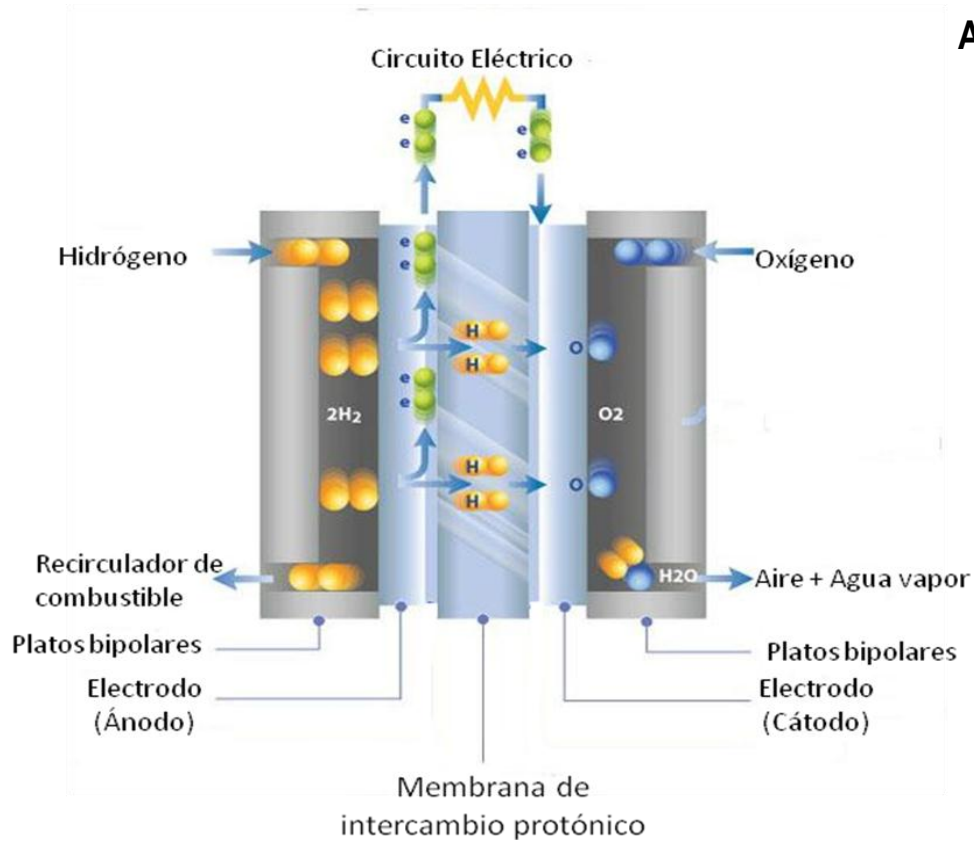


Figura 1. Diagrama de una celda de combustible. Celda que utiliza hidrógeno y aire para generar energía eléctrica (Biodisol, 2010).

Sin embargo éste tipo de celda tiene limitaciones técnicas que impiden su comercialización: (1) El hidrógeno es un gas altamente explosivo, lo cual dificulta su manejo y lo hace inapropiado para aplicaciones cotidianas; (2) La velocidad de la reducción del oxígeno en el cátodo limita la eficiencia de la celda cuando ésta es operada a temperaturas bajas, sin embargo este efecto puede contrarrestarse ya sea con el desarrollo de nuevos catalizadores o incrementando la temperatura de operación de la celda. La operación de la celda de combustible en un ambiente de baja humedad y alta temperatura ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$) conlleva a una deshidratación de la membrana de intercambio iónico afectando drásticamente la eficiencia de la celda

al alterar tanto las propiedades de transporte iónico como las propiedades mecánicas de la membrana de intercambio protónico (Ye y col., 2007).

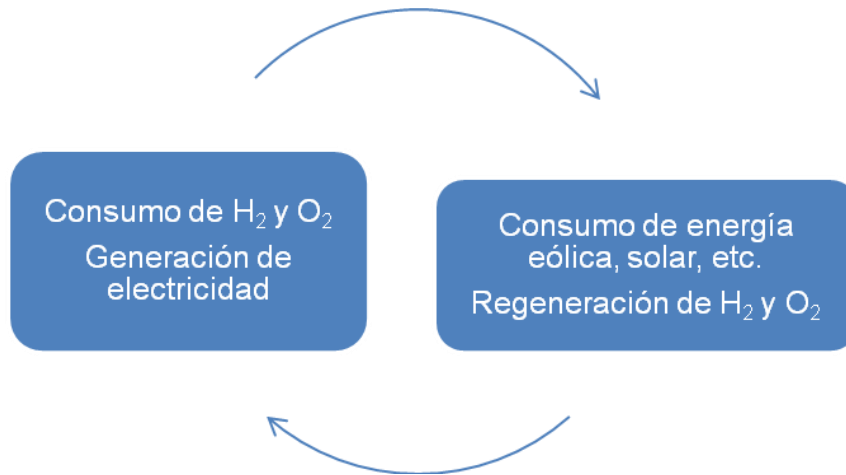


Figura 2. Consumo y regeneración de H_2 y O_2 en una celda de combustible/electrolizador.

1.1.1 Celda de combustible de metanol directo

En años recientes, las celdas de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés) han recibido gran atención como una fuente de poder alternativa para varios tipos de dispositivos electrónicos portátiles como computadoras y teléfonos celulares. Este tipo de celda tiene ventajas sobre otros tipos de baterías pues el metanol es un líquido de toxicidad limitada, económico, de fácil manejo y además tiene una alta densidad de carga (3800 kcal/L) comparada con otras fuentes de energía, como por ejemplo: hidrógeno = 658 kcal/L a 360 atm, Batería de níquel-cadmio (NiCd) \approx 430 kcal/L, batería de níquel e hidruro metálico (NiMH) \approx 118 kcal/L, batería de zinc-manganeso (alcalina) \approx 308 kcal/L (Figura 3).

Sin embargo existen varios problemas sin resolver que impiden que este sistema de energía sea comercializado, los más relevantes son: (1) alta energía de activación para la oxidación del metanol; (2) adsorción del monóxido de carbono producido durante la oxidación del metanol sobre la superficie del catalizador

provocando una disminución en su área activa y eventualmente una pérdida en la eficiencia de la celda; y (3) alto índice de permeación del metanol a través de la membrana, lo cual genera un potencial mezclado o mixto en el cátodo debido a la oxidación catalítica del metanol lo que se traduce en una caída del potencial total y una pérdida de eficiencia de la celda (Rivera y col., 2008; Saito y col., 2006).

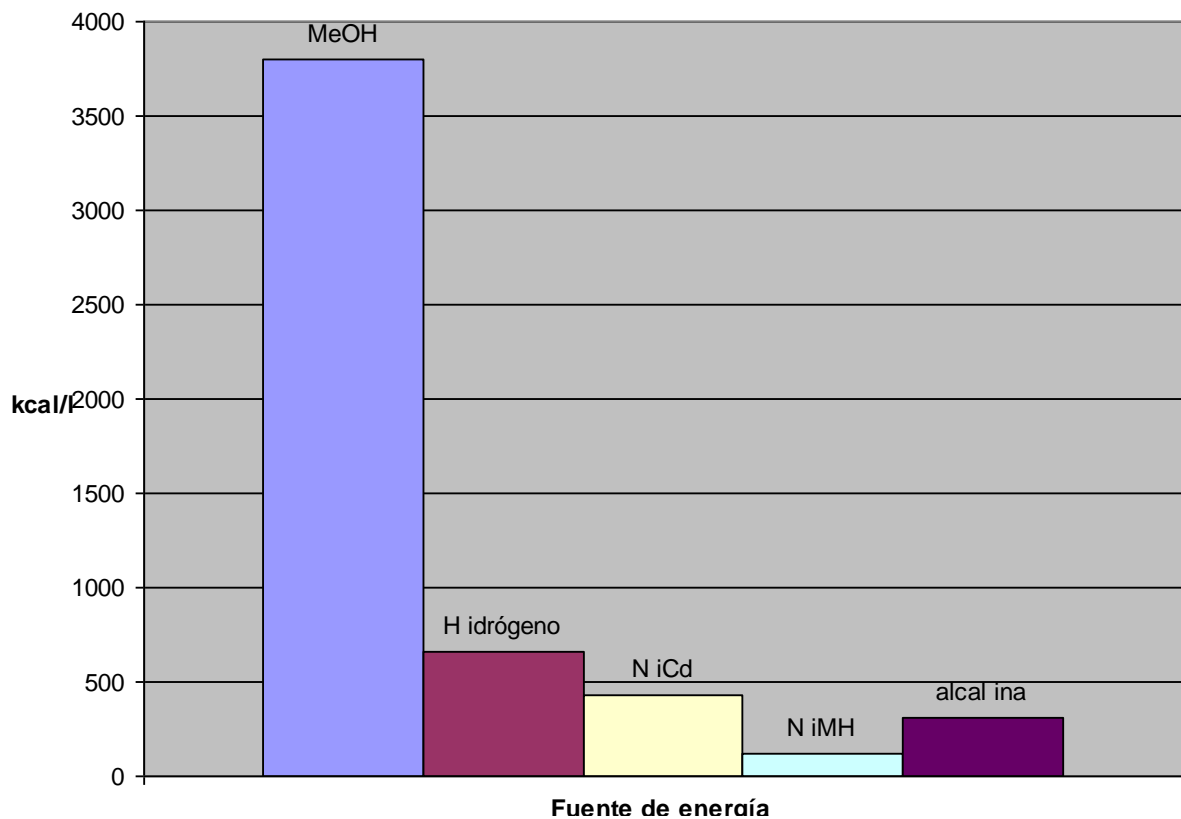


Figura 3. Gráfico comparativo de la densidad de carga de diferentes celdas eléctricas.

1.2 Membranas de intercambio iónico

Los cuatro componentes básicos de una celda de combustible son indispensables para el funcionamiento del sistema por lo que la eficiencia de cada uno afectará de forma directa la eficiencia total de la celda.

La función principal de la membrana de intercambio iónico es actuar como un puente iónico que permita el flujo de cargas de un electrodo a otro para balancear

las cargas de los dos compartimentos y evitar la polarización de los electrodos. Idealmente el transporte debería ser exclusivo para los iones de interés, evitando el paso del oxidante, reductor, y de algunos iones que sea de interés mantener en algún compartimento en específico.

I.2.1 Electrolitos poliméricos conductores

Los electrolitos poliméricos conductores están formados por ionómeros (Figura 4). Un ionómero es un co polímero formado por unidades repetitivas no iónicas y una menor cantidad de unidades repetitivas que contienen iones (Bazuin y Eisenberg, 1981; Jeon y Kwak, 2007).

La diferencia en la afinidad de ambos componentes provoca que al hidratarse las moléculas se orienten de tal manera que se forman dos fases dentro del material, las cuales originan una serie de aglomerados de iones hidratados dispersos en una matriz no iónica que puede ser semi-cristalina. Al hidratarse los aglomerados se hinchan y eventualmente pueden llegar a interconectarse (Hongze, 2005). Los canales iónicos que se forman le proporcionan al material una permeabilidad selectiva que le permite ser utilizado como electrolito o conductor iónico dentro de una celda electroquímica o celda de combustible. Esto es lo que conocemos como electrolito polimérico.

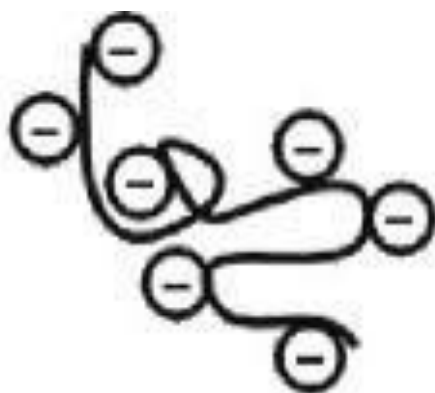


Figura 4. Representación gráfica de un ionómero. Se ilustran las zonas o unidades iónicas como cargas negativas y el esqueleto de la molécula como una línea (Tang y Pan, 2008).

Generalmente el electrolito polimérico se utiliza en forma de una película delgada o membrana. Dicha membrana debe reunir una serie de atributos que la conviertan en un material adecuado para el buen desempeño de la celda de combustible. Algunas de estas características son:

- Capacidad de intercambio iónico adecuada: La eficiencia de la celda está directamente relacionada con la capacidad del electrolito de transportar los iones de un compartimiento a otro para completar el circuito.
- Retención de agua: la capacidad de intercambio iónico se ve fuertemente influenciada por la humedad de la membrana ya que unos aglomerados iónicos adecuadamente hidratados formaran mejores canales iónicos y por lo tanto facilitarán el paso de los iones a través de las membranas (Hongze, 2005; Feindel y col., 2006).
- Selectividad: la permeación del oxidante o del reductor a través de la membrana provocará un potencial cruzado en los electrodos y por lo tanto una caída en la potencia de la celda (Rivera y col., 2008; Xu y col., 2010).
- Estabilidad química: La agresividad de los ambientes oxidantes y reductores a los que se expone la membrana exige que el material sea de tal naturaleza que le permita soportarlos por periodos de tiempo adecuados para su aplicación cotidiana.
- Propiedades mecánicas: La resistencia a la tensión, su flexibilidad, el hinchamiento del material al hidratarse son propiedades que también deben tomarse en cuenta para seleccionar el material adecuado.

Así, la membrana ideal será aquella con un alto índice de intercambio iónico, con una buena capacidad de retención de agua en aplicaciones que así lo requieran, que no permita el paso del oxidante y reductor, que tolere las condiciones de operación, que sea resistente, flexible y que su volumen no varíe al hidratarse o deshidratarse.

I.2.2 Nafion

El Nafion es un material patentado por DuPont, descubierto a finales de los 1960s. Fue el primer ionómero sintético. Su estructura consta de un esqueleto de tetrafluoroetileno (mejor conocido como teflón) con esterificaciones de perfluorovinil sulfonado (Figura 5).

Existen varios modelos que explican la morfología de las membranas de Nafion. Dos de ellos, el de Gierke y Hsu y el de Yeager y Steck, son los más aceptados actualmente.

El primero de ellos (Gierke y Hsu, 1982) propone que los agregados iónicos dentro de la membrana son aproximadamente esféricos y que al hidratarse, éstos se hinchan y eventualmente forman canales que los interconectan. Las cargas de los ionómeros se encuentran en la interfase del polímero y el líquido (Figura 6).

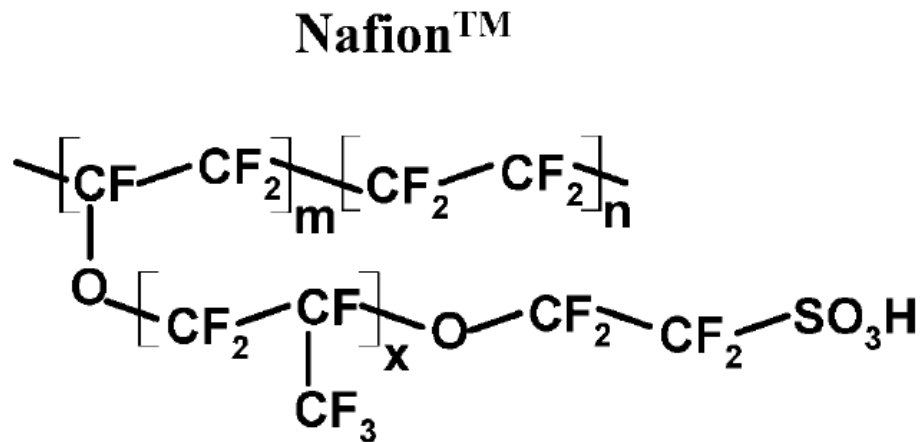


Figura 5. Nafion. Esquema de la estructura química del Nafion (Ye y col., 2006).

El modelo de Yeager y Steck (Figura 7) afirma que las regiones iónicas no son esféricas. El modelo identifica tres regiones que componen la morfología de la membrana:

- La región A es la fase en donde se encuentran las cadenas hidrofóbicas y por lo mismo la concentración de agua es mínima.

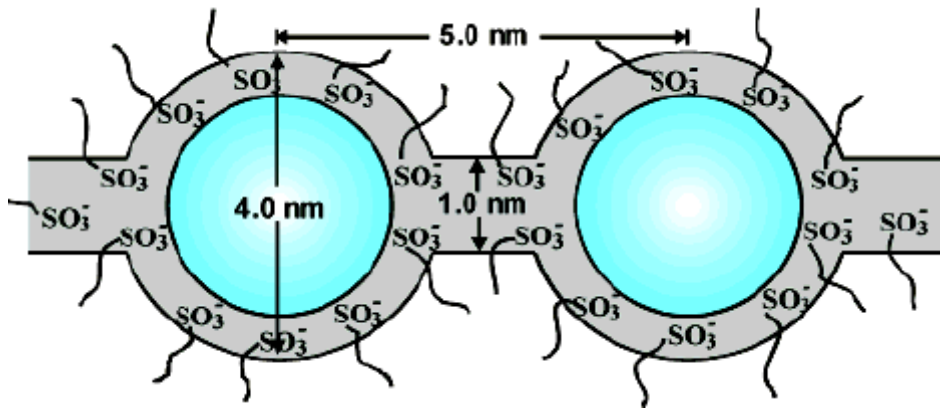


Figura 6. Representación gráfica del modelo de Gierke y Hsu (Hongze, 2005; Mauritz y Moore, 2004).

- La región C está formada por los aglomerados iónicos, incluyendo los grupos sulfónico, aquí la presencia de agua se ve favorecida.
- La región B se encuentra en la interfase e incluye algunos grupos sulfónico que no fueron incluidos dentro de los aglomerados iónicos. Aquí hay una concentración baja de agua que permite el paso de iones pero sin embargo no se trata de una fase líquida.

Algunos investigadores consideran que el modelo de Gierke y Hsu es una simplificación del modelo de Yeager y Steck y que la región B se trata de los canales que interconectan los aglomerados iónicos (Hongze, 2005).

El proyecto de DuPont por desarrollar el Nafion surgió por el interés de obtener una membrana semipermeable para la producción industrial de NaOH, KOH y Cl₂. Además de mantener los gases de hidrógeno y cloro separados, las membranas prevendrían la migración de los iones OH⁻ de la solución catódica mientras permitieron el paso de los iones Na⁺ de la solución anódica.

Dado que el Nafion, ha resultado ser uno de los materiales con las mejores propiedades, gran parte de las investigaciones se han enfocado en encontrar materiales que al ser mezclados con el Nafion le ayuden a mejorar algunas propiedades (mayor selectividad, menor permeación de metanol, retención de

agua, mayor capacidad de intercambio iónico, mayor resistencia a la deshidratación a altas temperaturas, a la deformación, resistencia mecánica, etc.) poniendo especial atención en disminuir la permeabilidad de metanol y mantener la humedad de la membrana con la finalidad de hacer posible la aplicación de las celdas de combustible en sistemas de uso cotidiano (Adjemian y col., 2006; Feindel y col., 2006; Wang, 2004).

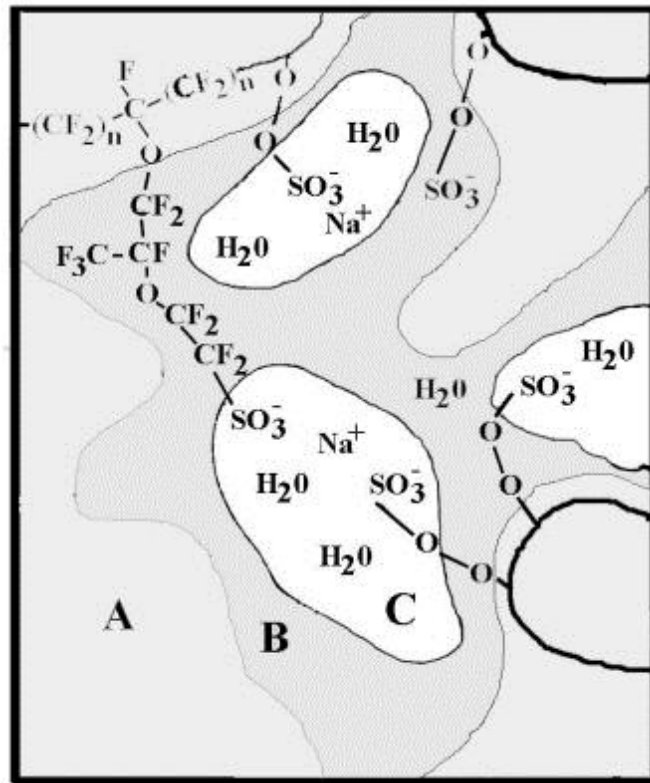


Figura 7. Modelo de Yeager. Se muestran las regiones que conforman la morfología del material (Mauritz, 2005).

I.3 Problemas asociados a las membranas de Nafion

I.3.1 Deshidratación de las membranas de Nafion en celdas de H_2/O_2

Como ya se mencionó, la deshidratación de las membranas por las distintas condiciones de operación repercute en la capacidad de conductividad iónica del material.

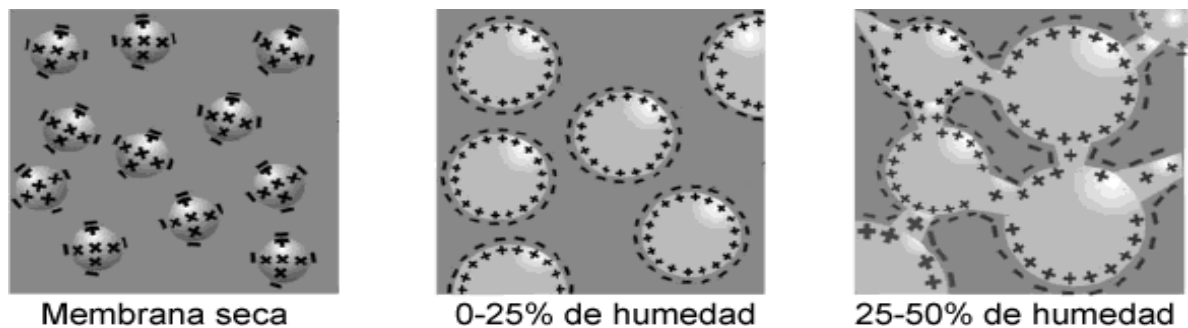


Figura 8. Esquema de la estructura de los agregados iónicos con relación al contenido de humedad (Mauritz y Moore, 2004).

En la Figura 8 se muestra la forma en que los agregados iónicos se hidratan y forman canales que los interconectan al aumentar el contenido de humedad en la membrana. Al superar el 50% de humedad, las micelas se invierten y dan paso a la solubilización del material (Mauritz y Moore, 2004).

1.3.1.1 Incorporación de óxidos metálicos mesoporosos

Se han hecho esfuerzos significativos para modificar las membranas de ácido perfluorosulfónico (PFSA), como el Nafion (Cuadro 1), para poderlas utilizar en condiciones de baja de humedad y altas temperaturas (mayores a 80°C) con el objetivo de mejorar la cinética de las reacciones en los electrodos y disminuir la adsorción de contaminantes como CO que afecten la eficiencia de los catalizadores. Una de las estrategias consiste en incorporar partículas de óxidos metálicos higroscópicos tales como SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 y fosfato de zirconio en los sitios hidrofílicos del electrolito polimérico (membrana) para mejorar la estabilidad térmica, retención de agua y la resistencia a la permeación del metanol de las membranas PFSA como el Nafion (Antonucci y col., 2008; Baglio y col., 2004; Baglio y col., 2005; Chen y col., 2007; Monsalve y Gonzalez Ocampo, 2008; Pereira y col., 2008; Saccà y col., 2006; Tang y Pan, 2008; Ye y col., 2007).

El SiO_2 ha sido uno de los compuestos que ha sido más ampliamente utilizado por la cantidad de información que existe en relación a sus propiedades fisicoquímicas.

Es por esto también que se ha podido experimentar para cambiar y mejorar las propiedades químicas y fisicoquímicas de los materiales elaborados a base de dióxido de silicio al introducir grupos funcionales en la superficie del material para obtener alguna característica química como selectividad, higroscopicidad, hidrofobicidad, etc. (Baglio y col., 2004 ;Subianto y col., 2009) o modificando las técnicas y condiciones de síntesis para obtener diferentes propiedades estructurales como tamaño de poro, tamaño de partícula, área superficial, cristalografía, etc. (Alvarez y col., 2010; Li y col.,2003; Tang y Pan, 2008).

Los materiales porosos pueden dividirse en tres clases dependiendo de la dimensión de sus poros: microporosos, mesoporosos y macroporosos. Los materiales microporosos son aquellos que sus poros miden en promedio menos de 2 nm. Aquellos materiales con tamaños de poros que se encuentran entre 2 y 50 nm son denominados mesoporosos. Finalmente, los materiales macroporosos son lo que tienen un tamaño promedio de poro superior a los 50 nm.

Los materiales mesoporosos por lo general tienen estructuras porosas uniformes y arregladas y áreas superficiales del orden de los 1000 m²/g debido a la gran cantidad de poros Los materiales mesoporosos han ganado su lugar en numerosas aplicaciones de catálisis, transporte de fármacos, separaciones y muchas otras áreas gracias a que se ha comprobado que el arreglo de su estructura puede controlarse al modificar las condiciones de síntesis. Por ejemplo; el SBA-15 es un material mesoporoso de SiO₂ con una estructura que consiste en canales hexagonales uniformes con un diámetro de poro promedio de 8.6 nm y un área superficial superior a 700 m²/g (Kanthasamy, 2008). El SBA-15 ya ha sido probado como modificador en membranas de Nafion, mostrando una respuesta positiva al reducir la permeabilidad de metanol y aumentar la retención de agua (Alvarez y col., 2010).

1.3.1 Permeación de metanol en celdas de metanol directo

El flujo de protones hidratados entre el ánodo y el cátodo genera un arrastre de

moléculas de solvente. Éste efecto se conoce como arrastre electroosmótico. El arrastre electroosmótico es un efecto inevitable en celdas en las que las membranas contienen un importante volumen de agua libre, ya que el transporte de los electrones se lleva en gran medida por el mecanismo de Grotthuss (Figura 9) (Saito y col., 2006; Tschinder y col., 2007).

El mecanismo de Grotthuss es un mecanismo de transporte de protones en el que el protón “brinca” de una molécula de solvente a otra a través de una red de puentes de hidrógeno de moléculas de agua u otro solvente capaz de formar dicha red. Debido a esto, las moléculas de solvente adquieren una carga positiva temporal, lo que les permite ser arrastrados por la diferencia de potencial (Saito y col., 2006).

Sin embargo, la membrana en la celda de metanol directo además de contener una considerable cantidad de agua contiene una fracción de metanol, el cual también se ha demostrado que participa en el mecanismo de Grotthuss (Saito y col., 2006).

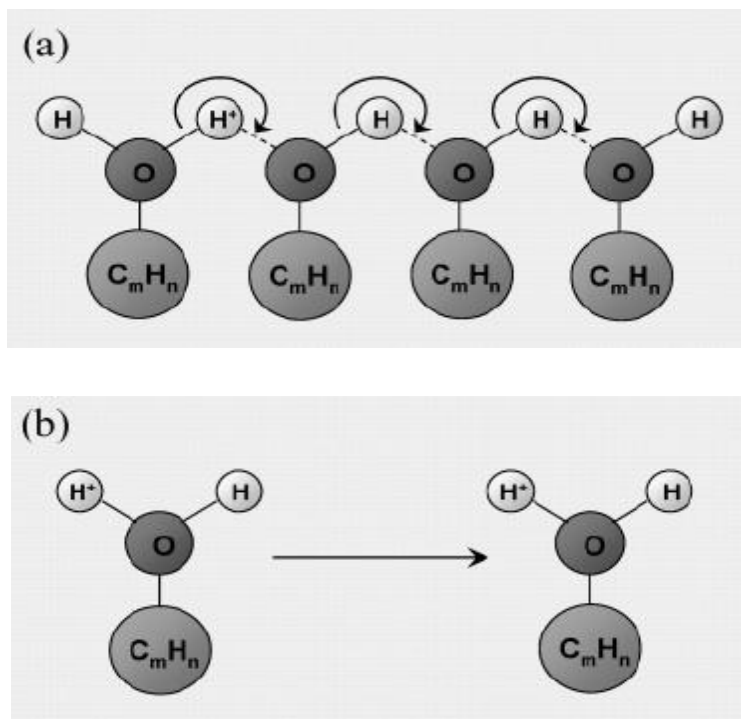


Figura 9. Modelos de transporte protónico. (a) Mecanismo de Grotthuss y (b) arrastre electroosmótico (Saito y col., 2006).

I.3.1.1 Incorporación de óxidos metálicos mesoporosos

La incorporación de materiales con determinadas características de porosidad y estructura en las membranas se puede reflejar en un cambio en las propiedades de transporte de las membranas. En el caso de materiales inertes, es decir, los que no interactúan de forma química con las partículas que se encuentran en el sistema, sus características de porosidad pueden tener un efecto de “tamiz molecular” ya que la tortuosidad de sus canales, la porosidad de sus superficie y su ubicación dentro de la matriz polimérica pueden influenciar la capacidad de migración de alguna molécula.

Un ejemplo específico es la de la incorporación de óxidos metálicos con estructuras mesoporosas en las DMFC. Ya que si bien se ha observado una disminución en la permeación del metanol, ésta no se atribuye a una interacción química entre el metanol y el óxido metálico sino a un impedimento mecánico provocado por las diferentes características de porosidad del óxido metálico que ha quedado acomodado en los canales de transporte. Así será más sencillo para un protón (de tamaño relativamente pequeño) atravesar una serie de cavidades o “túneles” que para una molécula de metanol con un tamaño considerablemente mayor (Baglio y col., 2004; Chen y col., 2007; Hongze, 2005; Rhee y col., 2005; Rivera y col., 2008).

I.3.1.2 Incorporación de dendrímeros

Otro enfoque interesante consiste en la modificación de las membranas a partir de moléculas orgánicas con tamaños controlables, portadoras de una gran cantidad de grupos funcionales terminales y propiedades fisicoquímicas muy variadas. De particular interés son los dendrímeros, moléculas globulares altamente ramificadas las cuales consisten de un núcleo a partir del cual se extienden de manera radial un número determinado de ramificaciones de unidades autoreplicantes y finalmente grupos periféricos superficiales (Figura 10). Los dendrímeros pueden ser funcionalizados con grupos reactivos ya sea en el núcleo, la periferia o a lo largo de toda la estructura. (He y col., 2008; Slowinski y col., 1999; Abruña, 2004).

Los dendrímeros son receptores moleculares muy versátiles, y por ello han sido extensamente evaluados en términos de sus propiedades de reconocimiento molecular. Así mismo, por su simplicidad y propiedades únicas de adsorción directa, permiten su uso en aplicaciones tecnológicas, incluyendo los sensores químicos y biológicos, adhesión, inhibición de la corrosión y química de membranas aportando un incremento en la conductividad protónica (Ledesma y col., 2008; Slowinski y col., 1999).

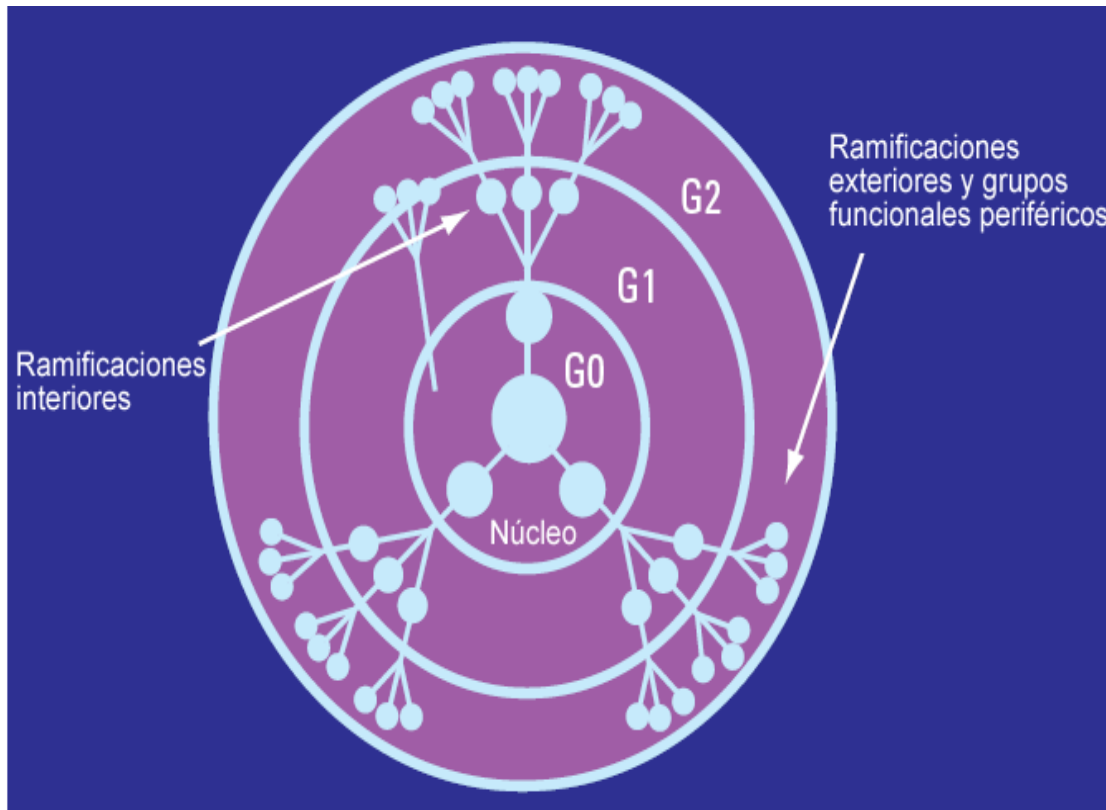


Figura 10. Estructura general de un dendrímero (Abruña; 2004).

Los grupos funcionales terminales de los dendrímeros poseen propiedades exorreceptoras (interacción de sus grupos funcionales terminales con moléculas del medio) que permiten por un lado, diseñar y controlar sus interacciones con el ambiente que les rodea, y por otro, afinar la reactividad que hace posible su enlace a otros dendrímeros, y sustratos.

Por otro lado, la inclusión de grupos bien localizados en su cavidad interna le confieren propiedades endorreceptoras (interacción de sus grupos funcionales internos con algún huésped) que resultan en un ambiente químico interno muy diferente al ambiente externo conferido por sus grupos funcionales superficiales.

Una clase de dendrímeros disponibles son conocidos como PAMAM ya que se sintetizan a partir de una molécula reactiva de poliamidoamina la cual se ramifica incrementando los grupos periféricos en un factor de dos con cada generación, se muestra un esquema general en la Figura 9.

Los dendrímeros PAMAM tienen un diámetro que va desde 1.5 nm (G0) hasta cerca de 13 nm (G10). El peso molecular y el número de grupos periféricos de los dendrímeros se incrementan exponencialmente con cada generación mientras que el diámetro incrementa proporcionalmente. Estos factores determinan la interesante estructura física de los dendrímeros. Esto es, con cada generación creciente, la densidad de los grupos periféricos, más comúnmente aminas primarias o grupos carboxilo se incrementan (Ledesma, 2004).

Los dendrímeros que poseen una superficie carboxílica (-COOH) son las generaciones 0.5, 1.5,..., 8.5, 9.5, mientras que los que tienen superficie aminada (-NH₂) son de generación 0, 1,..., 9, 10, etc.

Es necesario hacer hincapié que los dendrímeros PAMAM son ampliamente utilizados por sus propiedades específicas. Entre ellas destacan la posibilidad de jugar con la carga superficial de la molécula, es decir, dependiendo del ambiente que se encuentra (básicamente el pH), la respuesta del dendrímero será diferente. Así, tendremos un dendrímero cargado positivamente, negativamente o neutro.

Bergbreiter y colaboradores desarrollaron un protocolo que involucra el depósito secuencial de polímeros funcionales para preparar películas que constituyen la base de una gran variedad de materiales de membrana. Dicho material consiste en la preparación de películas poliméricas formadas a partir de multicapas de

dendrimeros PAMAM con grupos amino periféricos que son inmovilizados sobre superficies de oro (Ledesma, 2004).

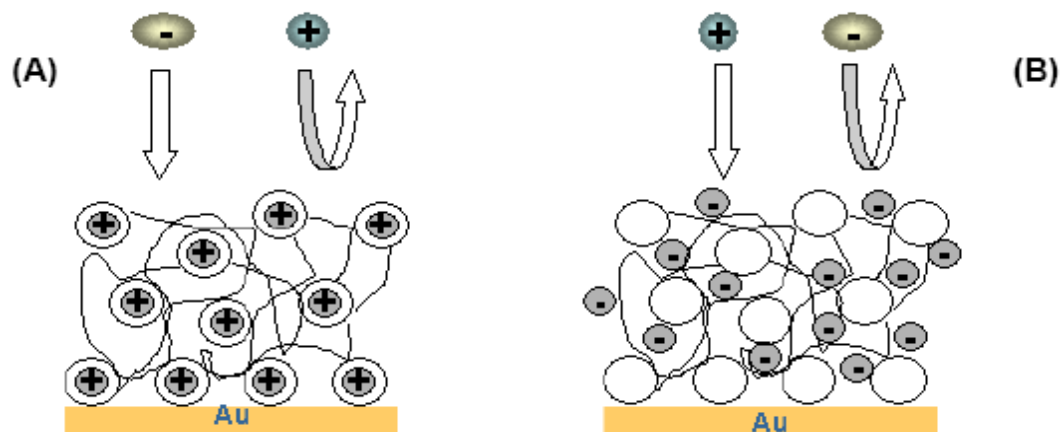


Figura 11. Esquema de la polarización de la película en función del pH. (A) pH ácido, paso de aniones y bloqueo de cationes y (B) pH básico, efecto opuesto.

La permeabilidad de la membrana fue monitoreada a diferentes valores de pH. En una solución ácida (pH = 3) la película de dendrímero-Gantréz es permeable a aniones, como $[\text{Fe}(\text{CN}_6)]^{3-}$ e impermeable a cationes como el $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Inversamente, en una solución alcalina (pH = 11) las películas son impermeables a aniones y permeables a cationes (Figura 11).

Es así como las moléculas dendríticas juegan un papel muy importante en las ciencias de materiales y superficies, donde las aplicaciones utilizando películas poliméricas pueden beneficiarse de manera muy significativa aprovechando sus propiedades físicas y químicas. Por estas razones se han empleado para el desarrollo de técnicas litográficas, inhibidores de corrosión, adhesión y membranas (Ledesma, 2004).

Cuadro 1. Tipos de membranas compósitas (Hickner, 2001).

	Ejemplo	Ventajas	Desventajas	Perspectivas
Polímero inerte/inorgánico funcional	PVDF/hetero-poliácido.	Poca deformación al hidratarse. Conducción no acuosa en fase inorgánica.	Dificultad para mezclar ambas fases.	Posible ruta para membranas de alta temperatura basadas en la conducción en la fase inorgánica.
Polímero inerte/polímero funcional	PTFE poroso/polímero sulfonado	Altamente procesable, fuerte unión entre componentes.	La mayoría de los ejemplos se basan en polímeros sulfonados.	Materiales actualmente comerciales, ej. Gore.
Polímero funcional/aditivo inerte	Polímero sulfonado / sílice.	Fácil de fabricar, buenas propiedades mecánicas, baja permeabilidad de metanol, muchos ejemplos en la literatura.	Menor conductividad comparada con la del polímero puro.	Posible aplicación en DMFC.
Polímero funcional/aditivo funcional.	Polímero sulfonado / sílice sulfonada	Comportamiento sinérgico en el aporte de conductividad de fases.	La fase inorgánica funcional puede ser soluble en agua.	Nanocompósitos ideales para una alta conductividad en bajas humedades relativas.

II. HIPÓTESIS

La modificación de membranas de Nafion a partir de la incorporación de compósitos inorgánicos y orgánicos basados en SiO_2 y dendrímeros respectivamente, podrían permitir la obtención de una membrana de intercambio protónico para los sistemas tipo DMFC con buena conductividad protónica, estabilidad térmica y menor permeabilidad del metanol.

III. OBJETIVOS

III.1 Generales

Sintetizar y caracterizar membranas de intercambio protónico a partir de la incorporación de compósitos inorgánicos mesoporosos (SiO_2) y orgánicos (dendrímeros) en matrices perfluorosulfónicas y caracterizarlas con el fin de evaluar su viabilidad en su aplicación en celdas de combustible tipo PEM y de metanol directo.

III.2 Específicos

- Síntesis y caracterización fisicoquímica de los materiales de sílice mesoporoso.
- Preparación y caracterización de las membranas de Nafion modificadas por técnicas fisicoquímicas, pruebas mecánicas, conductividad iónica y retención de agua.
- Evaluación de la permeabilidad de metanol a través de las membranas modificadas.
- Prueba de membrana modificada con dendrímero en celda completa.

IV. METODOLOGÍA

IV.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de los materiales mesoporosos de SiO₂

IV.1.1 Síntesis de la sílice mesoporosa SMD-1.

El SMD-1 es un material mesoporoso desordenado de sílice amorfa con porosidades de red del tipo “wormhole” (tamaño promedio de 6.1 nm) y porosidad textural (tamaño promedio de 3.6nm) debidas al material y a las condiciones de síntesis (Figura 24).

Se disolvieron 12.5 g del surfactante PluronicR F 127 en una solución compuesta por 60 ml de agua deionizada y 240 ml de HCl 2 M. Dicha solución se mantuvo en agitación constante durante una hora a temperatura ambiente para eliminar la mayor cantidad posible de burbujas y evitar así el atrapamiento del Tetraetilortosilicato (TEOS). Posteriormente se adicionaron 26 ml de TEOS (precursor del SiO₂) gota a gota en un lapso de 20 horas con agitación para permitir la hidrólisis del precursor. Al finalizar la adición, se obtuvo una solución blanca y densa que se transfirió a un frasco de polipropileno para ser sometido a un proceso de maduración a 80°C por un lapso de 48 horas. De esta manera se obtuvo un gel blanco y espeso homogéneo que se recuperó por filtración, enjuagando con agua deionizada para eliminar el exceso de HCl. El sólido gelificado obtenido se dejó secar a temperatura ambiente y se sometió a un secado adicional a 110 °C para eliminar por completo el agua contenida en el material. Finalmente el material fue calcinado a 500 °C durante 6 horas para eliminar las moléculas de surfactante (PluronicR F 127) presentes en el material (Nava y col., 2009).

IV.1.2 Síntesis de la sílice mesoporosa HMS

HMS es un material mesoporoso de sílice amorfa el cual cuenta con una estructura hexagonal de poro no uniforme con un patrón poco definido debido a su arreglo estructural débil de largo alcance (Figura 24). El tamaño promedio de poro es de 3 nm.

Se disolvieron en agitación constante 4.7554 g del surfactante dodecilamina (DDA) en una solución compuesta por 58.4 ml de etanol y 234.2 ml de agua. Posteriormente se adicionaron 16.1 ml de mesitileno (MES) a la solución anterior manteniendo la agitación a temperatura ambiente por 20 minutos. A esta nueva solución se le adicionaron 22.8 ml de TEOS en un lapso de 20 horas con agitación y a temperatura ambiente para permitir la reacción (hidrólisis y condensación). Finalmente, el sólido obtenido (gel) se recuperó por filtración, se lavó con agua deionizada y se secó a temperatura ambiente, seguido por un secado a 110 °C por 20 h. El material orgánico se eliminó por medio de la calcinación con aire del material a 540 °C por 4 horas (Nava y col., 2009).

IV.1.3 Determinación de área superficial y diámetro de poro

El área superficial específica y el volumen de poro de los materiales mesoporosos se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C aplicando la ecuación de BET y el método BJH (ver anexo II). Previamente a las mediciones, las muestras se desgasificaron en una atmósfera de argón a 473k durante 2 horas (Nava y col., 2009).

IV.1.4 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción fueron medidos utilizando radiación CuK α en un intervalo de 2 θ desde 0.5° hasta 80° (Nava y col., 2009).

IV.2 Etapa 2. Síntesis de las membranas de intercambio protónico

Se procedió a la modificación de las membranas de Nafion con compósitos orgánicos o inorgánicos para robustecer mecánicamente la membrana y favorecer la retención de agua a alta temperatura. La síntesis de las membranas se realizó a partir de mezclas de Nafion al 5% (Electrochem) en alcohol isopropílico (Aldrich) y el material orgánico o inorgánico. Los materiales inorgánicos utilizados fueron los 2 polvos de sílice amorfa mesoporosa HMS y SMD-1.

Los materiales fueron mezclados con la ayuda de un baño ultrasónico con el fin de fomentar una mezcla homogénea entre el polímero y el material modificador.

Posteriormente la evaporación de solventes se realizó a temperatura controlada en una mufla. Finalmente la membrana fue prensada bajo condiciones de presión y temperatura determinadas para lograr un espesor homogéneo. (Baglio y col., 2005; Hongze, 2005; Monsalve y Gonzalez Ocampo, 2008; Pereira y col., 2008; Saccà y col., 2006).

IV.3 Etapa 2. Caracterización de las membranas

IV.3.1 Retención de Agua

La retención de agua se determinó calculando la diferencia entre el peso seco (P_{seco}) y el peso húmedo (P_{hum}) de la membrana usando la ecuación (1).

$$\left(\frac{P_{hum} - P_{seco}}{P_{seco}} \right) 100\% \quad (1)$$

Los pesos secos se obtuvieron al realizar un secado de 80 °C durante 2 horas en un horno al vacío. Posteriormente las membranas se introdujeron en agua destilada por 24 horas a temperatura ambiente, Una vez pasado el tiempo las membranas se pesaron para obtener el peso húmedo (Figura 12). Las mediciones se hicieron por triplicado (Baglio y col., 2005; Hongze, 2005; Monsalve y Gonzalez Ocampo, 2008; Pereira y col., 2008; Saccà y col., 2006).

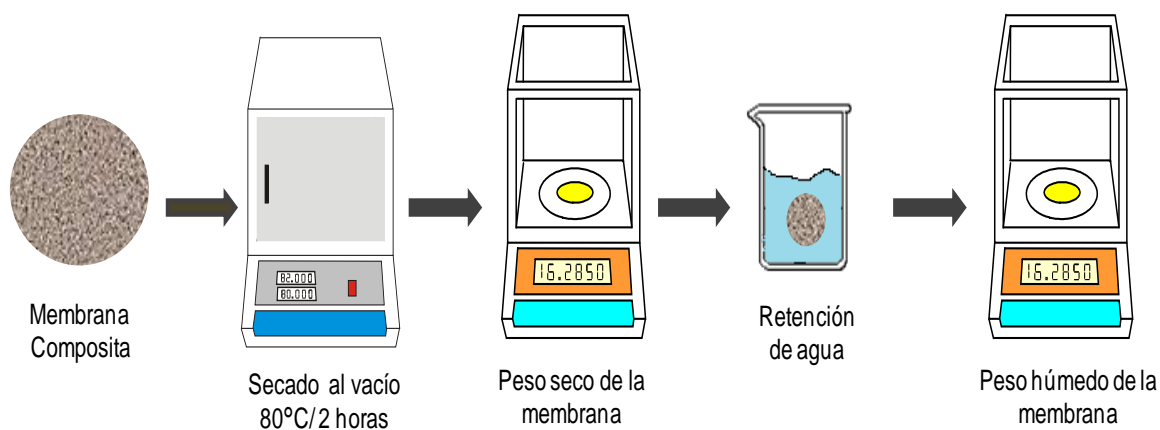


Figura 12. Esquema de la metodología para la evaluación de le capacidad de retención de agua

IV.3.2 Capacidad de Intercambio Iónico

La capacidad de intercambio iónico se determinó al introducir las membranas previamente secas a 80 °C en un horno de vacío en una solución de NaCl 1M por 24 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se titularon los protones liberados de las membranas compósitas con una solución de NaOH 0.01M. Para determinar el fin de la titulación se graficó el avance de la titulación contra el pH para encontrar el punto de inflexión (Figura 13). Las mediciones se realizaron por triplicado (Baglio y col., 2005; Hongze, 2005; Monsalve y Gonzalez Ocampo, 2008; Pereira y col., 2008; Saccà y col., 2006).

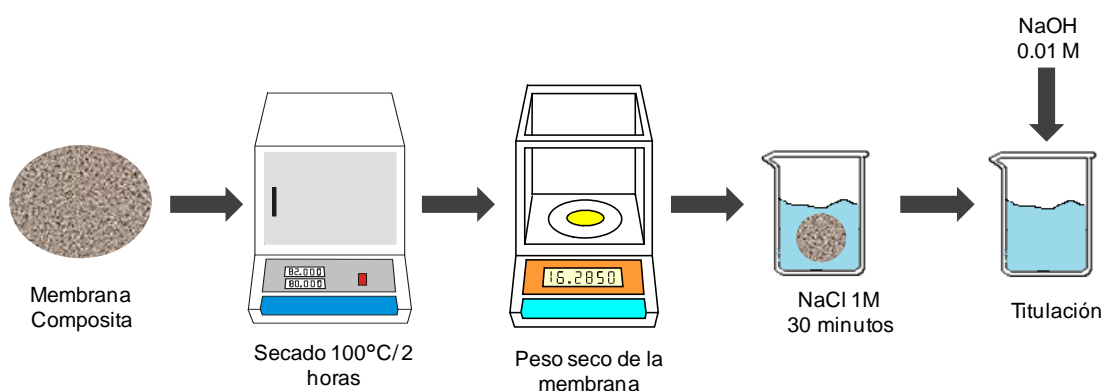


Figura 13. Esquema de la metodología para evaluar la capacidad de intercambio iónico.

IV.3.3 Espesor

Se midió el espesor de las membranas en su estado hidratado con un micrómetro electrónico. La medición se realizó en diez diferentes puntos de la membrana para obtener una media.

IV.3.4 Permeabilidad de Metanol

Se utilizó una celda de vidrio de dos compartimentos de 3.4 mL para evaluar la permeabilidad de metanol en las membranas. Durante el tiempo de contacto y las mediciones se mantuvo la temperatura de la celda en 25 °C. El compartimiento I se llenó de una solución de metanol 1 M en H₂SO₄ 0.5 M; el compartimiento II se llenó

de una solución de H₂SO₄ 0.5 M. Ambos compartimentos se pusieron en contacto, separados únicamente por la membrana a evaluar. La concentración de metanol en el compartimento II fue monitoreada por la técnica de cronoamperometría de corriente directa con un potencial constante de 0.679V vs Ag/AgCl por un tiempo de 3 horas por medio de un potenciostato EC Epsilon. Dicha técnica sirve para registrar el cambio en la densidad de corriente con respecto al tiempo, el cual puede ser directamente relacionado con la concentración de metanol a lo largo del tiempo. A partir de la concentración de de metanol en el compartimento II en cualquier tiempo se puede estimar la permeabilidad P de metanol con la ecuación (2):

$$C_{II} = \frac{A DK}{V_{II} L} C_I t \quad (2)$$

Donde C_{II} es la concentración de metanol en el compartimento II, C_I es la concentración de metanol en el compartimento I, A y L son el área y espesor de la membrana, D y K son la difusión del metanol y coeficiente de partición entre la membrana y la solución respectivamente, t es el tiempo de permeación, y V_{II} es el volumen de la solución en el compartimento II. El producto DK es igual a la permeabilidad de metanol (Alvarez y col., 2010; Baglio y col., 2005; Saccà y col., 2006).

IV.3.5 Desempeño de la membrana en celda completa

Se evaluó el desempeño de la membrana modificada con dendrímero en una celda de combustible comercial de 5 cm² (Electrochem Inc.). El ensamble membrana-electrodos se preparó con una carga de catalizador de Pt-Ru (50% en peso. Alfa Aesar) de 2 mg cm⁻² en el ánodo y de 1 mg cm⁻² catalizador de Pt soportado en carbón (30% en peso. Alfa Aesar) en el cátodo. Se empleó tela de carbono (GDL ELAT de E-TEK) como difusor de gas. La celda fue operada utilizando como combustible una solución de metanol 2M a un flujo de 8 ml min⁻¹ en el compartimento anódico y en el compartimento catódico se suministró oxígeno con humedad relativa del 100% a un flujo de 200 ml min⁻¹. La presión aplicada en

ambos electrodos fue de 30 lb in^{-2} . Las mediciones de celda de combustible se realizaron utilizando la estación de pruebas Compucell Fuel Cell Test System (Figura 14). La temperatura de operación de la celda de combustible fue de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

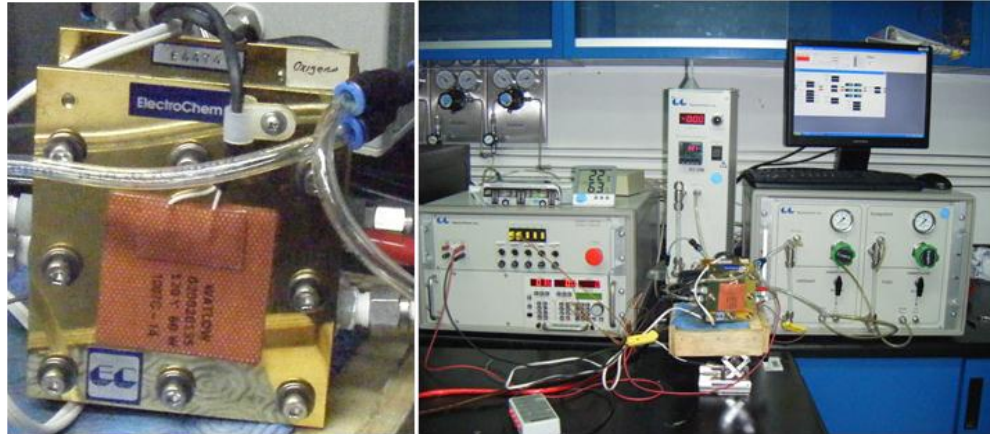


Figura 14 a) Celda de combustible comercial de 5 cm^2 ; b) Estación de pruebas Compucell Fuel Cell Test System, para la evaluación de las membranas en metanol.

IV.4 Materiales y reactivos

- Horno de vacío.
- Difractómetro de rayos-X.
- Autosorb 1.
- Potenciómetro.
- Parrilla con agitación magnética.
- Balanza analítica.
- Mufla.
- Baño ultrasónico.
- Micrómetro electrónico.
- Celda de vidrio de dos compartimientos.
- Recirculador de agua con control de temperatura.
- Potenciostato.

- Microelectrodo de platino.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl.
- Estación de pruebas para celda completa.
- Celda de combustible de 5 cm².
- Solución de NaCl 1M.
- Solución de NaOH 1M.
- Solución de Metanol 1M, H₂SO₄ 0.5M.
- Solución de Metanol 2M.
- Solución de H₂SO₄ 0.5M.
- Solución de Nafion al 5% en alcohol Isopropílico.
- SiO₂ con diferentes estructuras mesoporosas (HMS, SMD-1).
- Dendrímeros G 4.

V. RESULTADOS

V.1 Etapa 1. Síntesis y caracterización de los materiales mesoporosos de SiO₂

V.1.1 Determinación de área superficial y diámetro de poro

El área superficial específica y el volumen de poro de los materiales mesoporosos se determinaron mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ aplicando la ecuación de BET (Brunauer y col., 1938). En el Cuadro 2 se presenta un resumen de las propiedades texturales (área superficial y volumen promedio de poro) de los materiales (ver anexo II).

Cuadro 2. Características estructurales de los materiales HMS y SMD-1.

Material	Área superficial promedio (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)
HMS	951.1	1.3
SMD-1	700	0.80

En la Figura 15 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de la HMS, las cuales tienen la forma de la isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y son similares con aquellas de materiales basados en sílice hexagonal mesoporosa reportadas por otros autores. Las curva de histéresis para este material comienza alrededor de la presión parcial de 0.4, indicando la presencia de mesoporosidad de red. La mesoporosidad adicional observada a altas presiones parciales ($p/p_0 > 0.8$) se debe a la mesoporosidad o macroporosidad textural interpartícula (Nava y col., 2009).

La Figura 16 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del material mesoporoso SMD-1, mostrando una curva de histéresis con dos etapas de condensación capilar en los rangos de presiones relativas de P/P₀ de 0.40 - 0.60 y de 0.60 – 0.90. Este resultado es típico de inmaterial mesoporoso desordenado, probablemente con un arreglo “wormhole” de los poros, e indica la existencia de los dos tipos de mesoporosidad, de la mesoporosidad de red (debida a los poros del

material) y de la mesoporosidad textural (debido a la mesoporosidad de las partículas) (Nava y col., 2009).

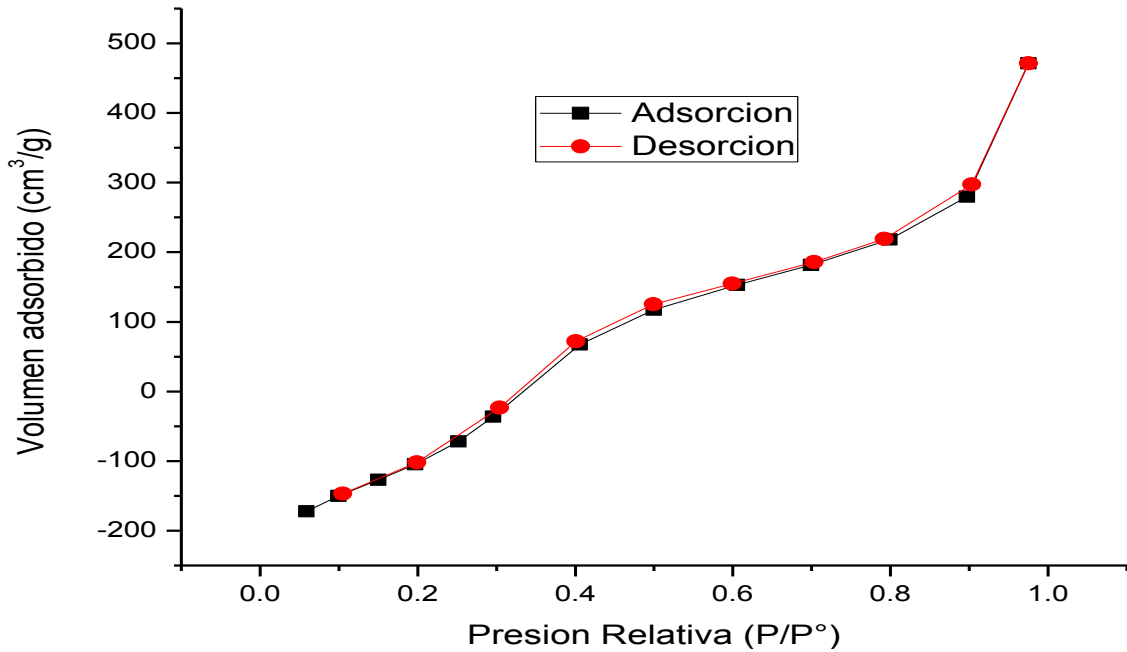


Figura 15. Isotherma de adsorción-desorción de HMS.

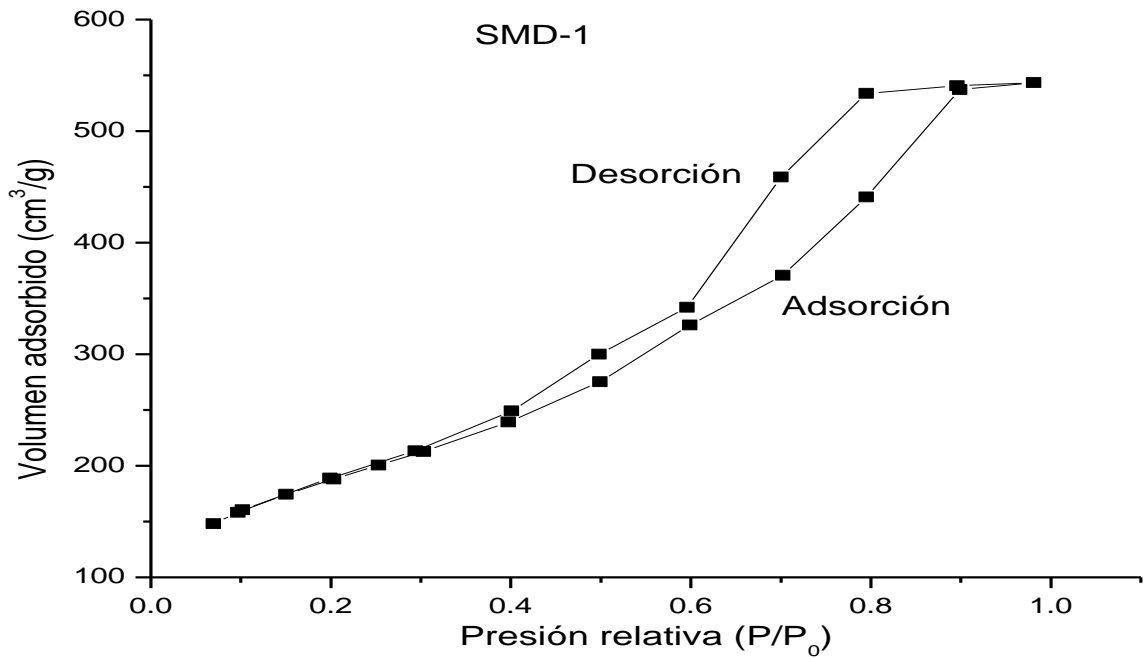


Figura 16. Isothermas de adsorción-desorción del material SMD-1.

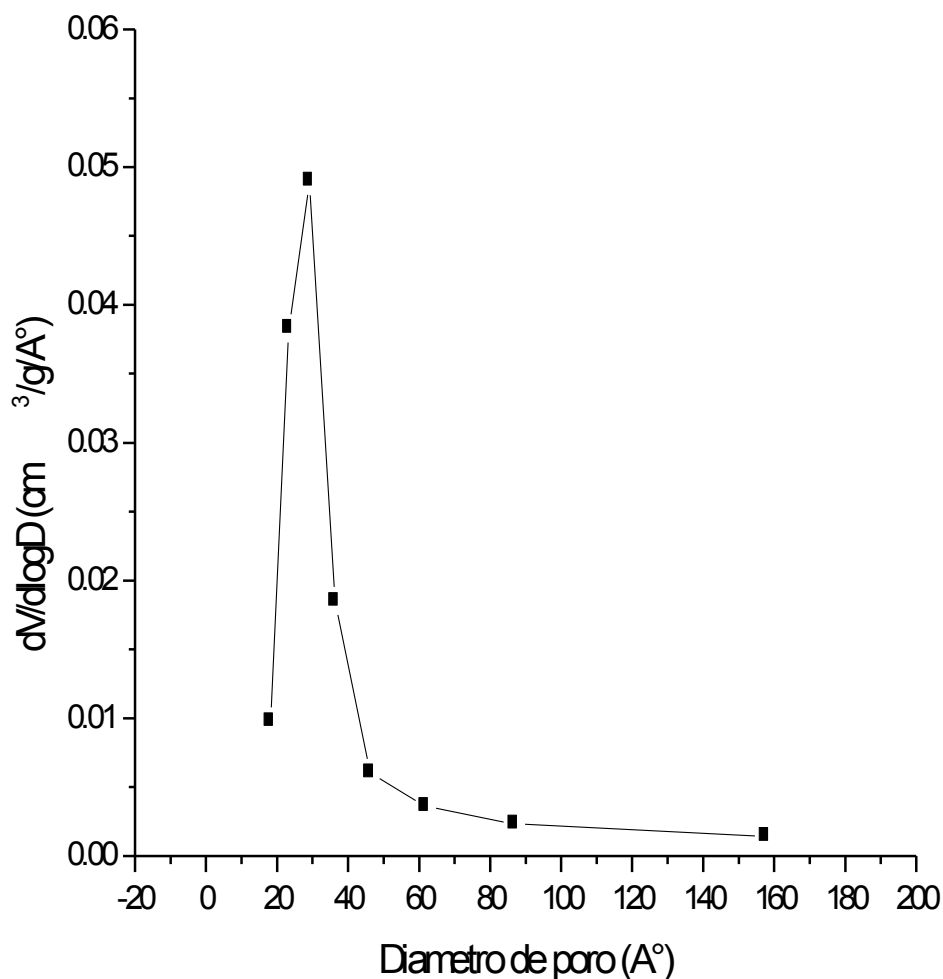


Figura 17. Distribución del tamaño de poro de la HMS (Nava y col., 2009).

La distribución del diámetro de poro de la HMS se observa en la Figura 17. En esta figura se observa que la HMS presenta una distribución uniforme, con un diámetro promedio de poro de 30 Å.

La Figura 118 muestra la distribución del diámetro promedio de poro del soporte SMD-1, utilizando los datos de la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, calculado esto por el método BJH (ver anexo II). La distribución del tamaño del poro muestra una distribución bimodal de los mesoporos distribuidos alrededor de 3.6 y 6.1 nm, la primera debido a la mesoporosidad de red y la segunda debida a la mesoporosidad textural, lo que coincide con la curva de histéresis de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno.

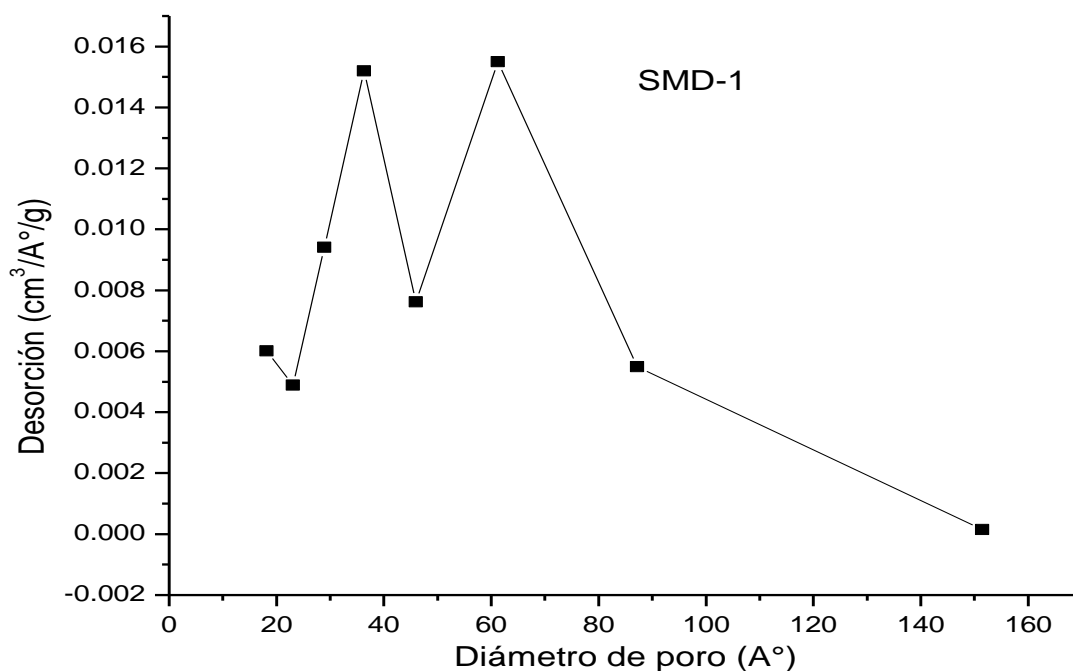


Figura 18. Distribución del tamaño de poro de la SMD-1 (Nava y col., 2009).

V.1.2 Difracción de rayos-X y microscopía electrónica

Los patrones de difracción de rayos-X, a altos y bajos ángulos, de la HMS, se muestran en las Figuras 19 y 20 (Nava y col., 2009).

La Figuras 21 y 22 muestran los patrones de difracción de rayos-X del material SMD-1, a bajos y a altos ángulos (Nava y col., 2009).

Para tener una mejor información de la estructura y morfología superficial del material se utilizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). En la Figura 23 se muestra una imagen obtenida del soporte HMS puro calcinado. En esta imagen se observa claramente la uniformidad de la estructura del material (estructura de la red) (Nava y col., 2009).

La Figura 24 muestra la imagen de HRTEM del material SMD-1, en esta imagen se puede apreciar la estructura de los poros así como la mesoporosidad textural de la muestra (Nava y col., 2009).

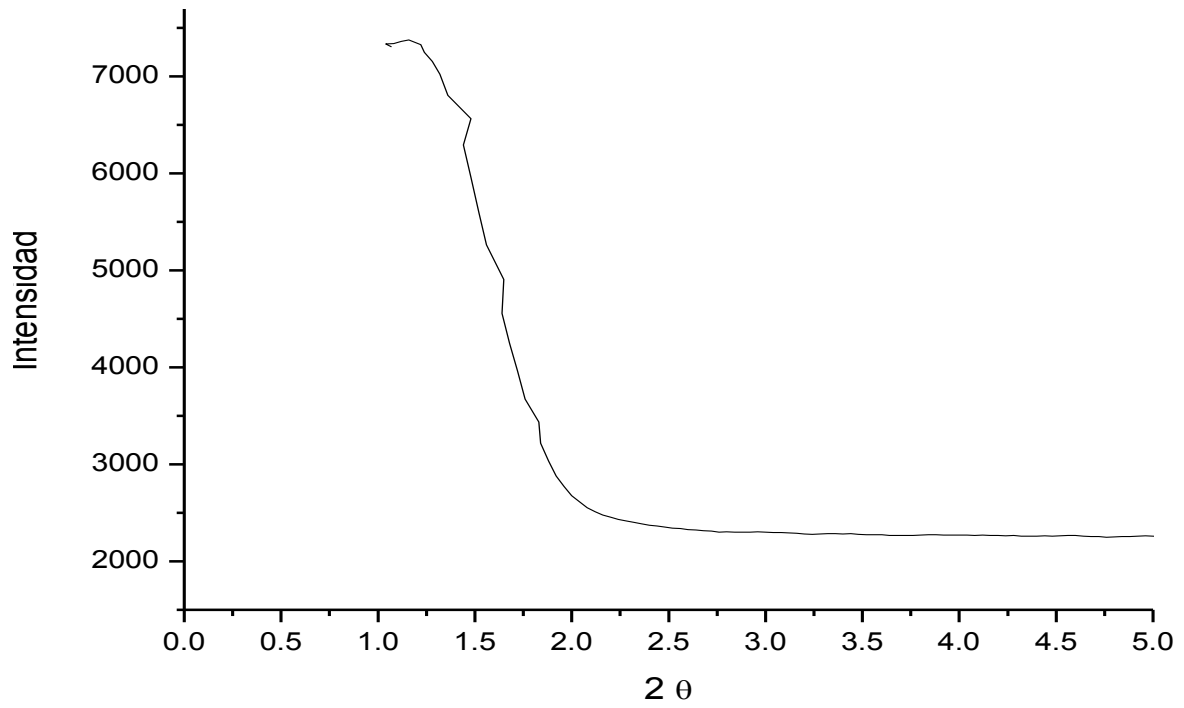


Figura 19. Patrón de difracción de rayos-X a bajos ángulos de la HMS (SAXS).

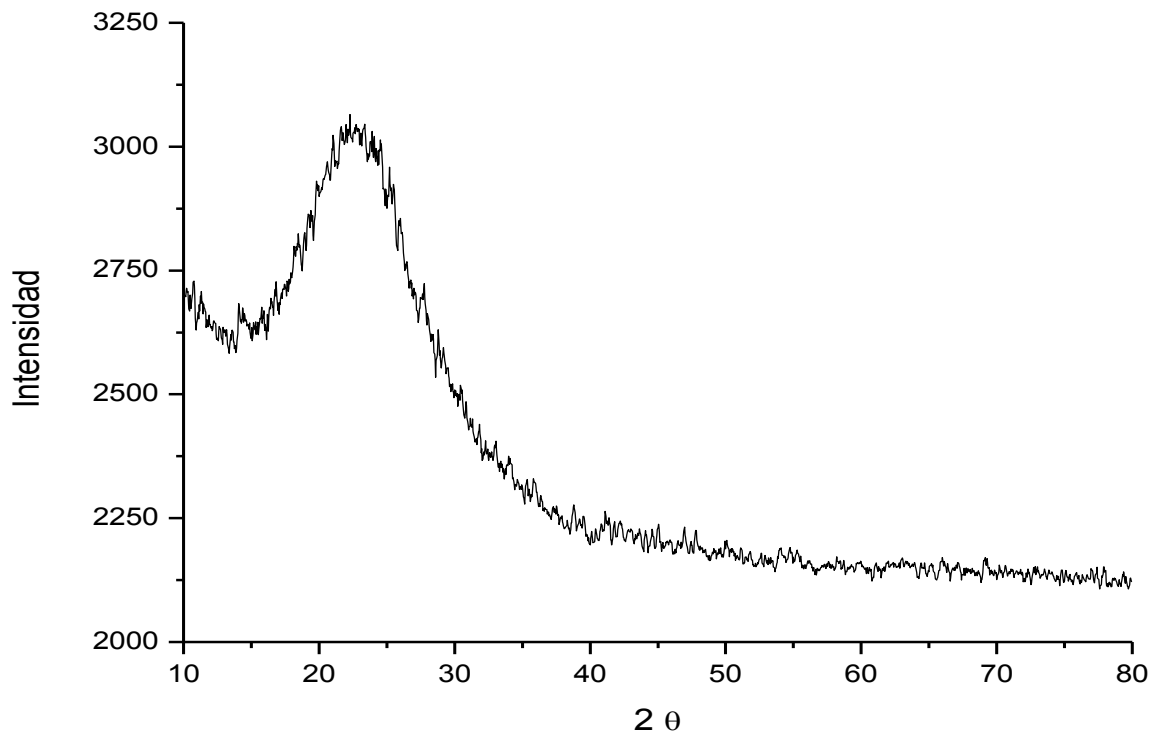


Figura 20. Patrón de difracción de rayos-X a altos ángulos de la HMS (WAXS).

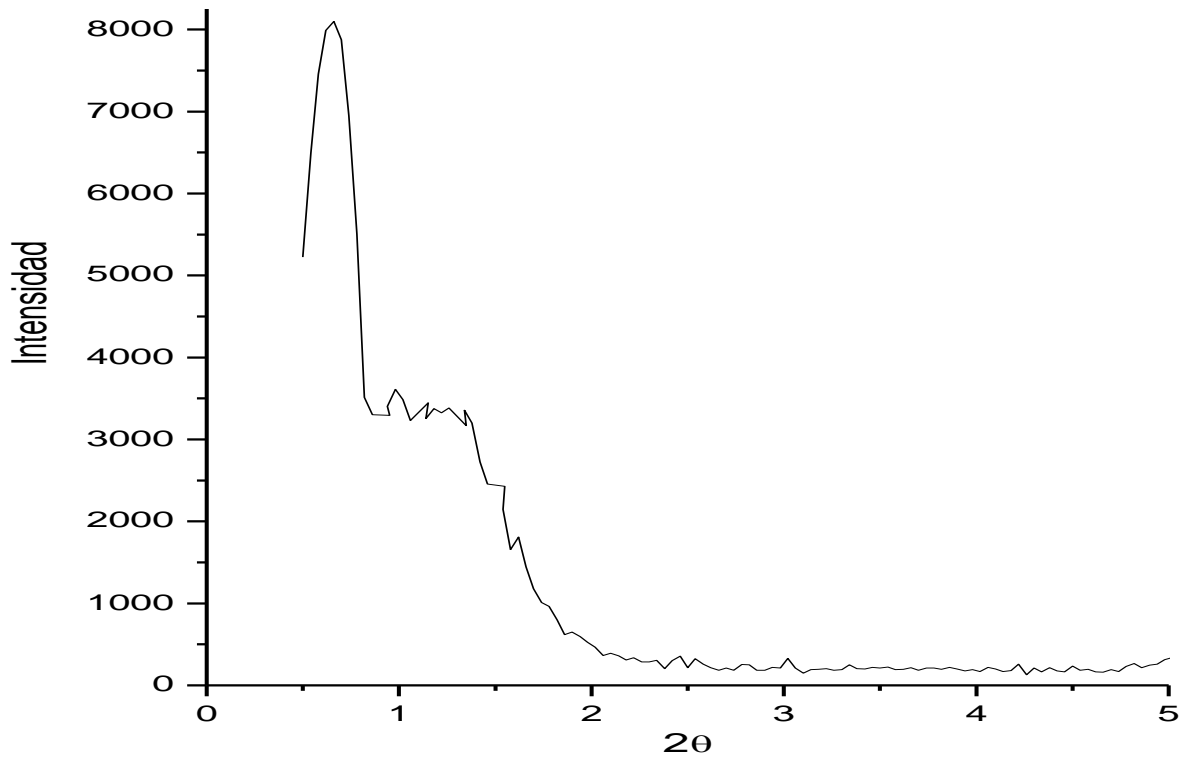


Figura 21. Patrón de difracción de rayos-X a bajos ángulos de la SMD-1 (SAXS).

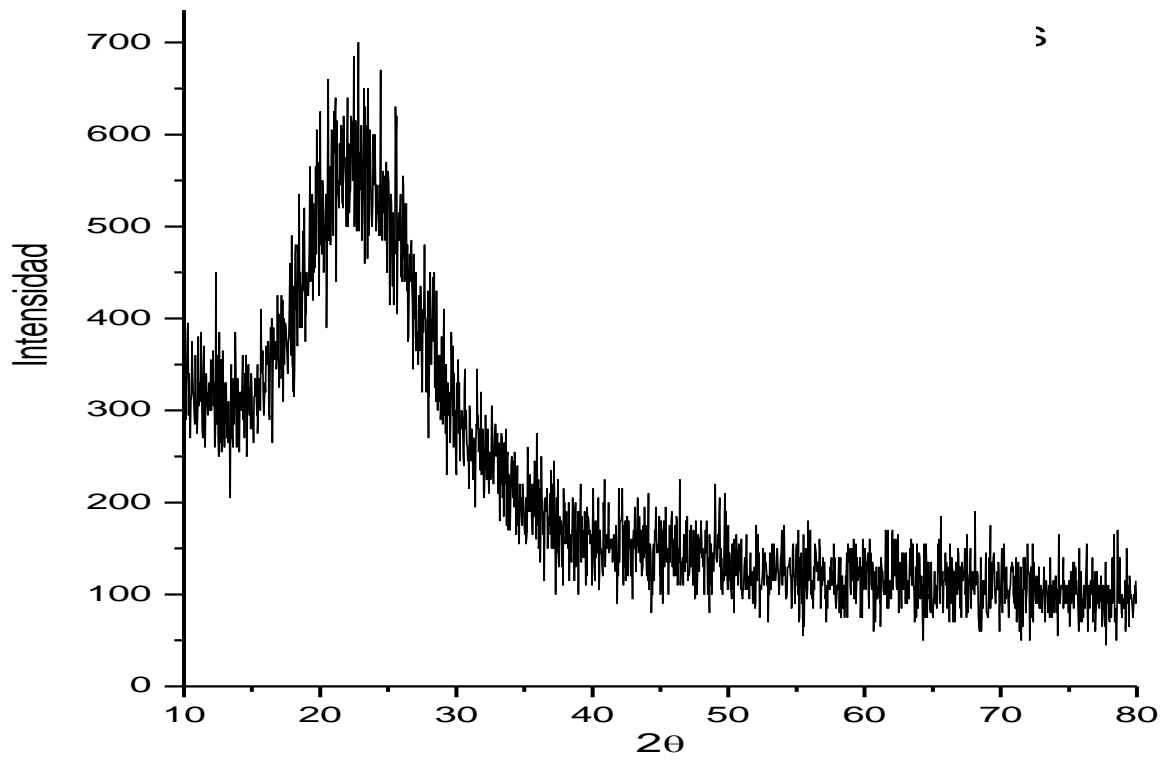


Figura 22. Patrón de difracción de rayos-X a altos ángulos de la SMD-1 (WAXS).

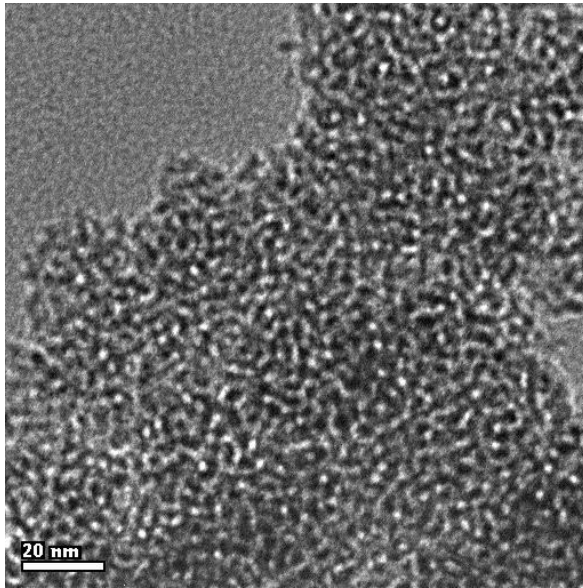


Figura 23. Imagen HRTEM de HMS (Nava y col., 2009).

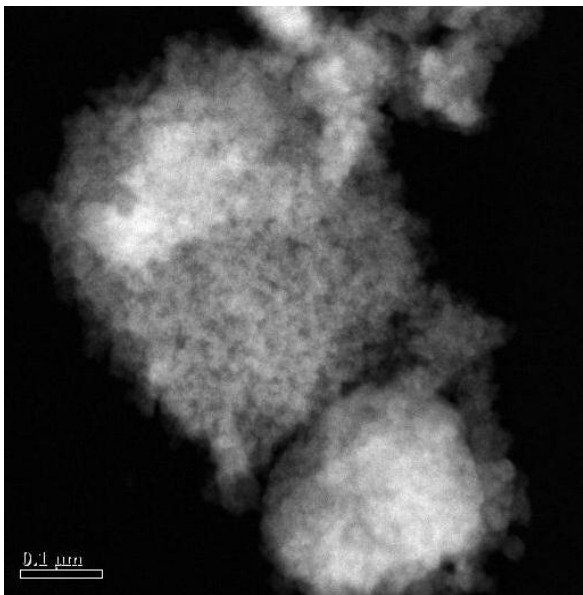


Figura 24. Imagen HRTEM de SMD-1 (Nava y col., 2009).

V.2 Etapa 2. Síntesis de las membranas de intercambio protónico

Las membranas fueron preparadas a partir de la evaporación del solvente de una solución al 5% de Nafion, adicionada o no con los modificadores. Las películas obtenidas tuvieron un diámetro de 10 cm y una apariencia transparente y

blanquecina. Las membranas que fueron adicionadas de los materiales mesoporosos HMS y SMD-1 adquirieron una textura áspera en toda la superficie de la película debido a la distribución de los polvos en toda la extensión de las membranas mientras que las membranas modificadas con dendrímero no mostraron diferencias visibles en la textura y transparencia contra la membrana de Nafion comercial. En el Cuadro 3 se presentan los tipos de membranas sintetizadas y el porcentaje en peso seco de modificador agregado a cada una.

Se muestran como referencia los valores obtenidos para la membrana de Nafion 115 obtenidos por Alvarez y col. (Alvarez y col., 2010) como punto de comparación para los valores obtenidos en las membranas modificadas.

Cuadro 3. Membranas sintetizadas y porcentaje de modificador en peso seco

Membrana	Modificador
Nafion 115 (comercial)	-
HMS	2.72% ± 0.15%
SMD-1	2.69% ± 0.12%
PAMAM	2.75% ± 0.00%

En el Cuadro 3 se muestra el porcentaje en peso de modificador que se agregó a las membranas durante el proceso de preparación

V.3 Etapa 3. Caracterización de las membranas

V.3.1 Retención de agua

En el Cuadro 4 se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de retención de agua para las 3 membranas. Se muestra también la relación del valor de retención de agua de la membrana modificada entre el valor del Nafion 115 con el propósito de cuantificar la diferencia proporcional en el desempeño de ambos materiales. Para este valor se tomó únicamente el valor medio de cada tratamiento.

Cuadro 4. Retención de agua

Membrana	Retención de agua	(Membrana / Nafion 115)
Nafion 115 (comercial)	25.67%	1.00
HMS	31.58% ± 4.22%	1.21
SMD-1	28.27% ± 2.73%	1.09
PAMAM	30.37% ± 3.50%	1.17

V.3.2 Capacidad de intercambio iónico

En el Cuadro 5 se presentan los resultados de las pruebas de intercambio iónico de cada una de las membranas.

Cuadro 5. Capacidad de intercambio iónico.

Membrana	Intercambio iónico ($\times 10^{-4}$ eq g ⁻¹)
Nafion 115	9.03
HMS	8.94 ± 1.28
SMD-1	8.73 ± 1.35
PAMAM	8.95 ± 2.34

V.3.3 Espesor

En el Cuadro 5 se muestran los resultados de la medición de los espesores de las membranas.

V.3.4 Permeabilidad de metanol

Los resultados obtenidos en las mediciones de permeabilidad de metanol son presentados en el cuadro 6. En el cuadro 7 se muestran los resultados de la permeabilidad del metanol para tres de los tratamientos y el porcentaje de permeación con relación al Nafion sin modificar. La membrana modificada con

dendrímico no fue evaluada en esta prueba ya que la membrana se guardó para la evaluación en celda completa.

En la Figura 25 se grafican estos resultados con la finalidad de lograr una mejor comparación visual.

Cuadro 6. Espesor

Membrana	Espesor (μm)
Nafion 115 (comercial)	127
HMS	97 ± 15
SMD-1	127 ± 25
PAMAM	169 ± 8

Cuadro 7. Permeabilidad de metanol.

Membrana	Permeabilidad de metanol ($\times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	(Membrana / Nafion 115)
Nafion 115	9.02	100%
HMS	3.82	42%
SMD-1	6.13	68%
PAMAM	6.42	71%

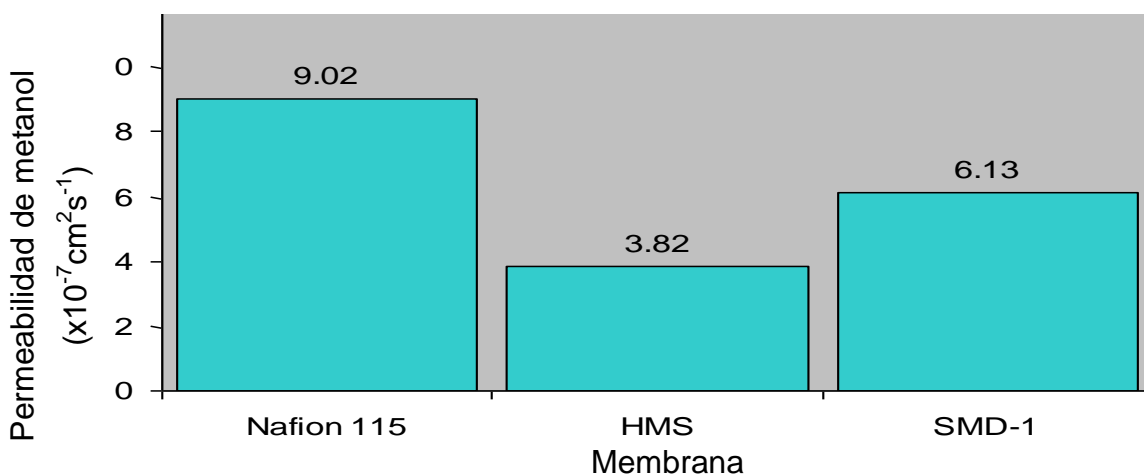


Figura 25. Gráfico comparativo de la permeabilidad de cada tratamiento.

V.3.1 Pruebas en Celda de Combustible de Metanol Directo

En esta prueba se comparó el desempeño de una membrana de Nafion 115 comercial contra la membrana modificada con dendrímero. La prueba se llevó a cabo a dos temperaturas: 80 y 100 °C. Se obtuvieron las siguientes curvas de polarización (Figura 26).

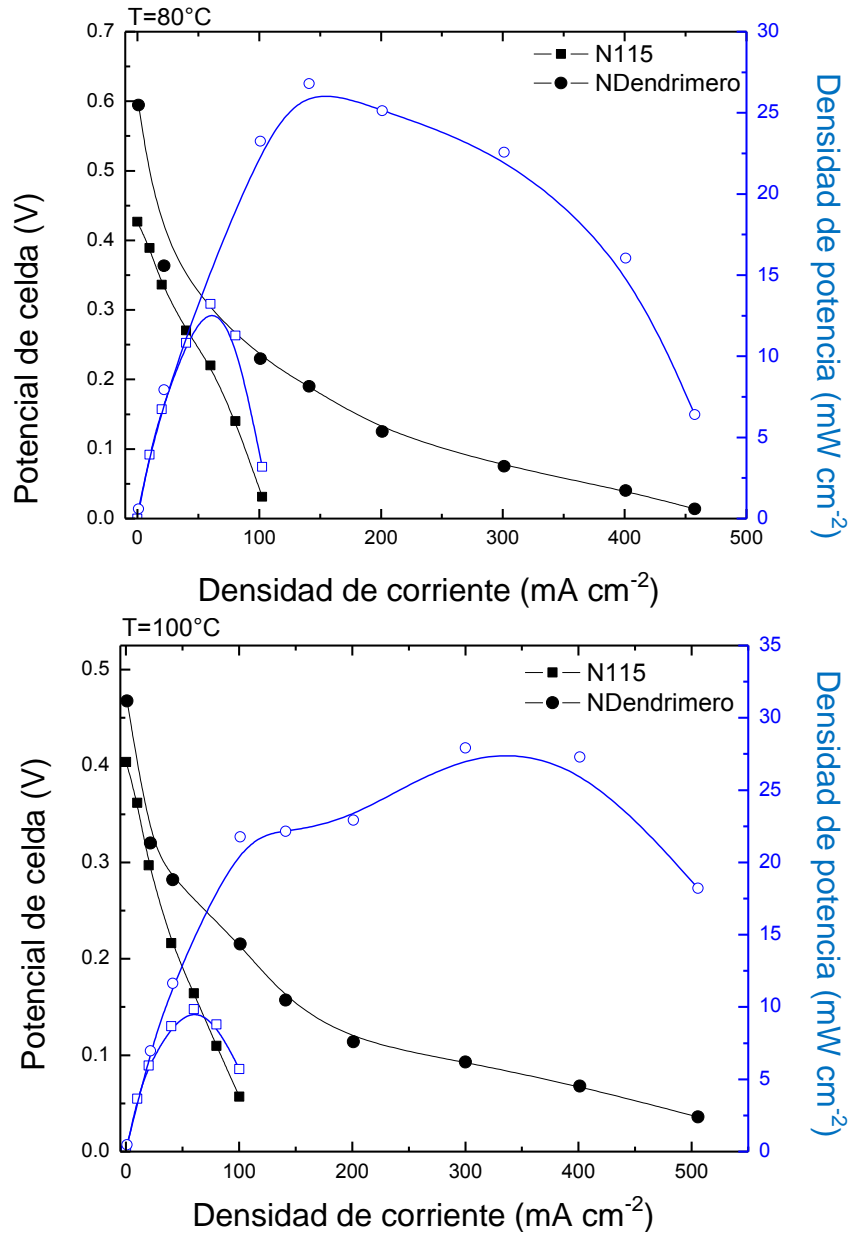


Figura 26. Curvas de polarización en las que se observa el comportamiento de la celda de combustible al modificar el potencial

En las pruebas de polarización se observaron dos parámetros para cada membrana a cada temperatura: densidad de corriente máxima sobre el eje de las abscisas con la línea negra y la densidad de potencia máxima sobre el eje de las coordenadas del lado derecho de la gráfica en una línea de color azul.

Se pueden observar los siguientes valores aproximados:

Cuadro 8: Resultados de las pruebas de polarización.

Temperatura	80 °C		100 °C	
Membrana	N115	PAMAM	N115	PAMAM
Densidad de corriente máxima (mA cm ⁻²)	100	460	100	500
Densidad de potencia máxima (mW cm ⁻²)	13	26	10	27

Con estos valores podemos observar un desempeño mucho mejor en las celdas con membranas modificadas con dendrímero si se comparan con una membrana comercial. También se puede observar una mejora en la densidad de corriente al incrementar la temperatura de la celda con la membrana de dendrímero, mientras que la membrana comercial no muestra un cambio en su comportamiento al cambiar la temperatura.

VI. DISCUSIÓN

El Nafion es uno de los materiales que ha dado mejores resultados tanto por sus propiedades mecánicas como químicas. Sin embargo sus principales desventajas son la pérdida de humedad a temperaturas superiores a 80 °C en ambientes de baja humedad relativa (en sistemas tipo PEM) y su alta permeabilidad al metanol. La incorporación de materiales mesoporosos de SiO₂ en la matriz del Nafion tiene como objetivo brindar a la membrana una mayor capacidad de retención de agua debido a su carácter higroscópico así como también proporcionar una barrera que limite el paso del metanol a través de la membrana gracias a la dificultad que suponen las porosidades del material al paso de moléculas más grandes que el ión hidrógeno (Alvarez y col., 2010; Hongze, 2005; Nagarale y col., 2004; Pereira y col., 2008; Saito y col., 2006; Ye y col., 2007).

VI.1 Caracterización de los materiales inorgánicos

VI.1.1 Adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K (SBET)

La Figura 15 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de la HMS, las cuales tienen la forma de la isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC y son similares con aquellas de otros materiales a base de sílice hexagonal mesoporosa. La curva de histéresis para este material comienza alrededor de una presión relativa de 0.4, indicando la presencia de mesoporosidad de red. La mesoporosidad adicional observada a altas presiones relativas ($p/p_0 > 0.8$) se debe a la mesoporosidad o macroporosidad textural interpartícula (Nava y col. 2009).

La Figura 16 muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del material mesoporoso SMD-1, mostrando una curva de histéresis con dos etapas de condensación capilar en los rangos de presiones relativas de P/P_0 de 0.40 - 0.60 y de 0.60 – 0.90. Este resultado es típico de un material mesoporoso desordenado, probablemente con un arreglo “wormhole” de los poros, e indica la existencia de los dos tipos de mesoporosidad, de la mesoporosidad de red (debida a los poros del

material) y de la mesoporosidad textural (debido a la mesoporosidad de las partículas) (Nava y col. 2009).

VI.1.2 Difracción de rayos-X

La difracción a bajos ángulos de la HMS (Figura 19) presenta una reflexión muy intensa entre 1.2 y 1.3 en 2θ que corresponde a la reflexión d_{100} . No se observan reflexiones de difracción de más alto orden, indicando que estos materiales se caracterizan por un débil orden de largo alcance.

En la difracción a altos ángulos de la HMS, de 10° a 80° en 2θ (Figura 20) se observa una curva amplia correspondiente a la sílice amorfa (SiO_2), de la cual esta compuesta el material HMS, es importante mencionar que la sílice de estos materiales mesoporosos presenta solo un arreglo débil de largo alcance de los poros y no una formación cristalina a nivel atómico, la cuál se vería reflejada por la presencia de picos intensos y bien definidos en esta zona.

El material SMD-1 muestra una reflexión intensa a bajos el ángulos (Figura 21) en 2θ de 0.65. Este patrón es típico de la estructura conocida como "wormhole". Además, también en este difractograma, se puede apreciar un hombro centrado en 2θ de 1.22° , que nos indica la presencia de otro tipo de porosidad en el soporte SMD-1, conocida como porosidad textural, tal y como lo demuestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a altas presiones relativas.

En el rango de los ángulos altos 2θ de $10 - 80^\circ$ (Figura 22), el difractograma muestra un comportamiento amorfo de la sílice (SiO_2) (Nava y col., 2009),

VI.2 Retención de agua

En el Cuadro 4 se puede ver que las membranas que fueron modificados con los materiales de sílice presentaron una mayor retención de agua, es decir, una mayor resistencia a la deshidratación en condiciones controladas. El material HMS retuvo un 23% y el material SMD-1 alrededor de un 10% más de humedad que el Nafion sin modificador después del tratamiento. El valor de retención de agua para la

membrana modificada con dendrímero fue alrededor del 18% mayor al de la membrana sin modificar. Entre las membranas modificadas no se demostró una diferencia significativa.

La molécula de Nafion presenta un carácter anfipático es decir, que su estructura se divide en una zona hidrofóbica y otra hidrofílica lo cual ocasiona que al momento de formar la membrana las moléculas se acomodan de tal forma que se forman canales o dominios iónicos hidrofílicos y zonas o dominios hidrofóbicos. El agua de hidratación que se encuentra en la membrana se encuentra principalmente en las regiones hidrofóbicas por lo que podemos pensar que una mayor estabilidad del agua adsorbida en la membrana puede deberse a alguna modificación en las características de dichas zonas. Esto concuerda con otros estudios en los que se ha determinado por diferentes métodos que las diferentes interacciones entre los óxidos metálicos y los grupos hidrofílicos del Nafion logran que el óxido se acomode en los dominios hidrofílicos provocando una estabilización del agua de hidratación de la membrana (Di Noto y col., 2006).

Las membranas modificadas con dendrímeros también mostraron un aumento en la capacidad de retención de agua, esto podría deberse a interacciones entre los grupos hidroxilo que se encuentran en las ramificaciones del material con el agua del medio.

VI.3 Capacidad de intercambio iónico

Una de las desventajas de la adición de modificadores inertes, como los materiales de sílice utilizados, es que no contribuyen a la capacidad de intercambio iónico del material sino que, al contrario, la disminuyen pues carecen de grupos funcionales que contribuyan en el proceso de transporte iónico. Es en parte por ésta razón que se deben buscar formulaciones que contribuyan significativamente a la capacidad de retención de agua sin mermar de manera importante la capacidad de intercambio iónico. Se puede ver que para las membranas modificadas con sílice no se observó una disminución significativa en la capacidad de intercambio iónico.

Para la membrana modificada con dendrímero tampoco se observó una diferencia significativa con respecto a la membrana de Nafion sin modificar.

VI.4 Permeabilidad de metanol y selectividad

La permeabilidad de metanol, en conjunto con la capacidad de intercambio iónico nos da un número llamado selectividad el cual define de una manera básica la eficiencia de una membrana. La selectividad se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\kappa = \frac{\text{Capacidad de intercambio iónico}}{\text{Permeabilidad de metanol}} \quad (3)$$

En base a éste valor se pueden comparar las membranas y dar un juicio preliminar en cuanto a su eficiencia. Para lograr una comparación aun más simplificada se utiliza la selectividad relativa la cual se logra ajustando el valor de selectividad del Nafion como 1 y de ahí se ajustan los demás valores, es decir, éste número nos dice cuántas veces más selectivo que el Nafion es una membrana determinada. En la figura 27 se muestran los valores de selectividad relativa para las diferentes membranas (Xu y col., 2010; Kellarakis y col., 2010).

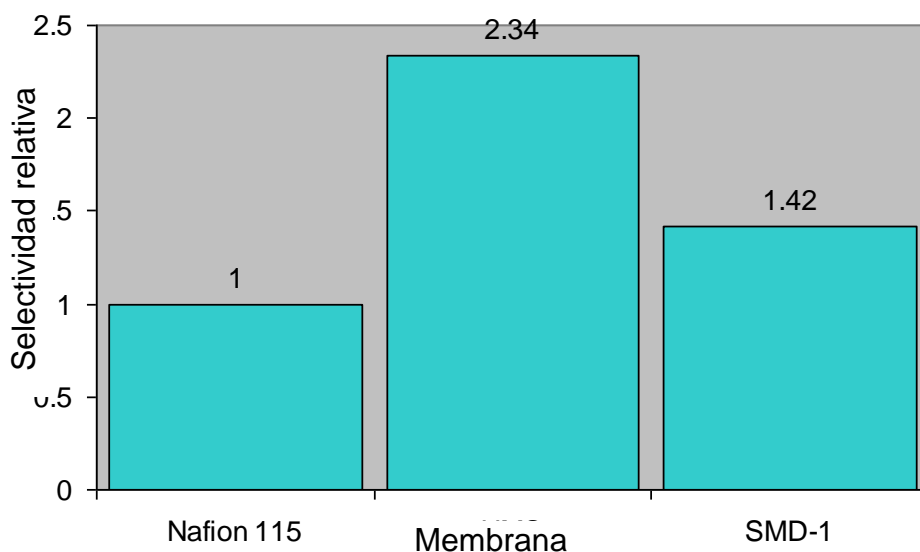


Figura 27. Gráfico comparativo de la selectividad relativa de los cuatro tratamientos.

En este caso podemos ver como la membrana modificada con HMS presenta una selectividad considerablemente mayor al resto de las membranas debido principalmente a una disminución en la permeabilidad de metanol. Esto podríamos atribuirlo a la estructura del material pues al acomodarse dentro de los canales iónicos del Nafion, éste proporciona una barrera al paso de moléculas relativamente grandes como el metanol. Dicho esto, es factible pensar que la estructura y tamaño de las porosidades del material tengan algún efecto en la migración del metanol a través de las membranas. Así el material SMD-1 con “túneles” tipo “wormhole” de un diámetro promedio de 6.3 nm presentará menos resistencia que el HMS con porosidades con un diámetro promedio de 3 nm.

VI.5 Pruebas en celda completa

El objetivo de evaluar las membranas en celda completa es poder observar de una forma directa si la membrana funcionará en un sistema completo destinado a proporcionar energía eléctrica de manera sustentable.

Una curva de polarización es un gráfico que nos muestra en qué medida se polarizan los electrodos al exigir corriente a un sistema electroquímico. Al exigir mayor corriente de la celda el potencial de celda disminuirá debido a la polarización de los electrodos.

La polarización de los electrodos ocurre debido a diversos factores físicos y químicos asociados a los diferentes componentes de la celda. Las tres contribuciones principales a la polarización de la celda son:

- Polarización de activación: esta se debe a la energía de activación necesaria para iniciar una reacción química.
- Polarización Óhmica: se debe a las pérdidas ocasionadas por la resistencia que ofrecen los electrodos, el electrolito y el sistema eléctrico.
- Polarización por concentración: se debe a que a elevados consumos de corriente, existe una limitación por parte de los solutos para difundir a través

del sistema y satisfacer la demanda de energía, al mismo tiempo, los productos de la reacción pueden llegar a acumularse en los electrodos. Al final estos efectos inhiben la reacción hasta llevar el potencial de la celda a cero (NASA, 2005).

En una curva de polarización en la que se observen los tres efectos de polarización, se observarán tres zonas (Figura 28): una gran caída de voltaje al inicio debido a la energía de activación, un descenso gradual del voltaje debido a las resistencias óhmicas de la celda y una segunda caída de voltaje al final debida a la resistencia a la transferencia de masa dentro de la celda.

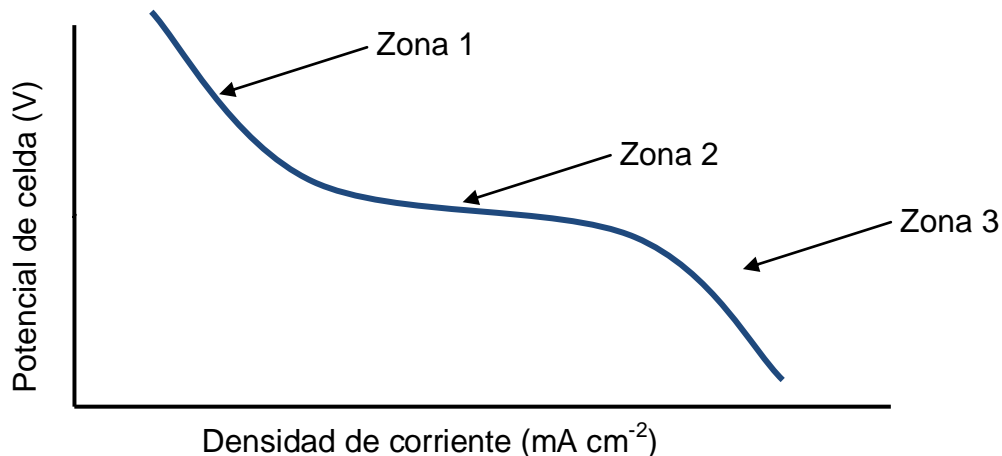


Figura 28. Esquema de una curva de polarización típica.

La primera zona está asociada al tipo de catalizador y al área activa de éste.

La caída de potencial en la segunda zona se debe a la resistencia óhmica que oponen los componentes eléctricos de la celda. La pérdida de voltaje en esta zona ha sido reducida al utilizar membranas más delgadas y membranas con menor resistencia al flujo del agua y los protones, así como mejorando los acoplamientos en el ensamble membrana-electrodo.

Finalmente, la caída en la última zona se debe a una cinética relativamente lenta de reacción de alguno de los reactivos. En el caso de las celdas que utilizan oxígeno

como oxidante se llega a observar este efecto debido a que la reducción del oxígeno se lleva a cabo más lentamente que la oxidación del otro reactivo. En ese caso el oxígeno que se ha adsorbido en el electrodo y que no ha reaccionado disminuye la probabilidad de que nuevas moléculas de oxígeno entren en contacto con el electrodo y puedan reaccionar, además, el oxígeno que reacciona forma una barrera de agua que también contribuye a disminuir el área activa del electrodo (NASA, 2005).

En la figura 29 se vuelve a mostrar las curvas de polarización obtenidas de las pruebas en celda completa realizadas para evaluar la eficiencia de las membranas modificadas con dendrímeros.

En primer lugar, podemos ver que de las tres zonas descritas anteriormente, solamente se pueden observar la primera y la segunda. Esto indica una polarización tal de los electrodos que el potencial se agota antes de llegar a ser limitado por la transferencia de masa pudiendo correlacionarse con la permeabilidad de metanol, ya que una alta concentración de metanol en el cátodo provocaría un potencial cruzado y en consecuencia una caída en el potencial y potencia de la celda.

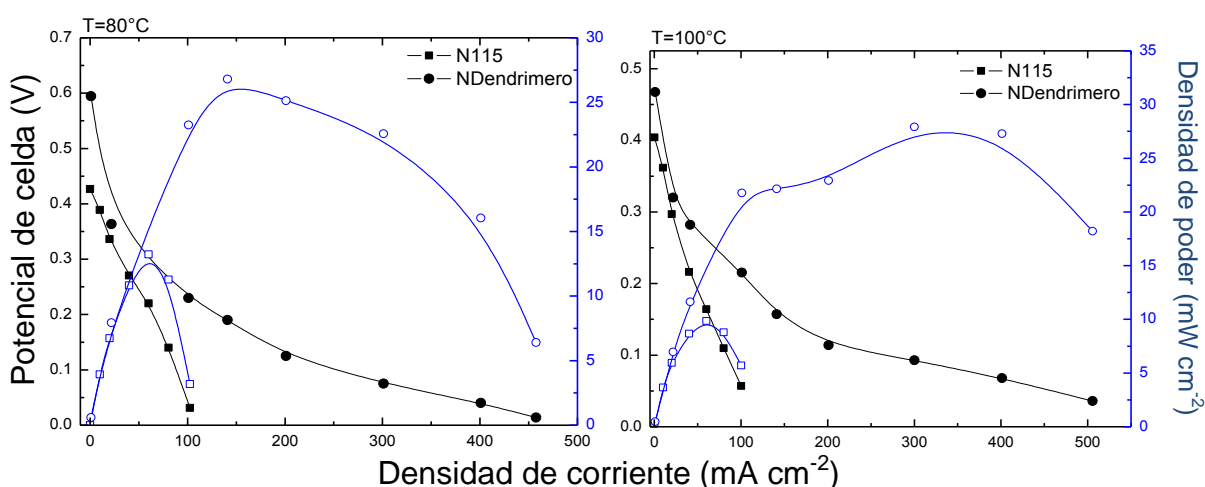


Figura 29. Curvas de polarización en las que se observa el comportamiento de la celda de combustible, que contiene a la membrana, al modificar el potencial

Sin embargo, al comparar las curvas de densidad de poder de cada celda, podemos observar que el desempeño, de la membrana modificada con el dendrímero supera considerablemente a la celda que contiene a la membrana sin modificar, demostrando claramente la superioridad de la membrana modificada aplicada en una celda en funcionamiento. Adicionalmente se puede observar un mayor desempeño de la celda con membrana modificada al ser operada a una mayor temperatura.

VII. CONCLUSIÓN

Se midieron y analizaron dos valores importantes en la evaluación primaria de una membrana de intercambio iónico: su capacidad de retención de agua y su selectividad. El primero es relevante en la aplicación de la membrana en celdas de combustible H_2/O_2 en las que las condiciones de operación consisten en temperaturas elevadas y humedades relativas bajas. El segundo es relevante en celdas de metanol directo en las que la permeación del metanol al cátodo afecta directamente la eficiencia de la celda.

La incorporación de materiales de sílice en la matriz de la membrana se reflejó en un incremento significativo en la retención de agua a temperaturas elevadas, teniendo un mejor resultado para la membrana modificada con HMS. Lo anterior se atribuyó a la mayor área superficial del material HMS con respecto al SMD-1.

Las membranas modificadas con dendrímeros también presentaron una mayor retención de agua.

Se observó un incremento considerable en la selectividad de las membranas modificadas con los materiales HMS y SMD-1.

Los materiales de sílice han dado buenos resultados en la modificación de membranas de Nafion. El estudio de nuevos materiales de sílice con diferentes propiedades estructurales e incluso químicas (modificando el material con grupos funcionales) supone una aproximación razonable para poder producir una membrana de intercambio protónico con las características adecuadas para la fabricación de celdas de combustible económicamente viables.

La membrana modificada con dendrímero se desempeñó de forma superior a una membrana comercial en las pruebas de polarización encelda completa, lo que da una aproximación a su comportamiento en una aplicación comercial.

VIII.

IX. BIBLIOGRAFÍA

Abbruña, H.D. 2004. Peer reviewed: redox and photoactive dendrimers in solution and on surfaces. *Analytical Chemistry*. Vol. 76: 310 A-319 A.

Adjemian, K.T., Dominey, R., Krishnan, L., Ota, H., Majsztzik, P., Zhang, T., Mann, J., Kirby, B., Gatto, L., Velo-Simpson, M., Leahy, J., Srinivasan, S., Benziger, J.B., Bocarsly, A.B. **2006.** Function and characterization of metal oxide-Nafion composite membranes for elevated-temperature H₂/O₂ pem fuel cells. *Chemistry of Materials*. Vol. 18: 2238-2248.

Alvarez, A., Guzmán, C., Godínez, L.A., Nava, R., Ledesma-García, J., Arriaga, L.G. **2010.** XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Zacatecas, México. 31, 5: 1-8.

Antonucci, V., Di Blasi, A., Baglio, V., Ornelas, R., Matteucci, F., Ledesma-Garcia, J., Arriaga, L.G., Aric, A.S. **2008.** High temperature operation of a composite membrane-based solid polymer electrolyte water electrolyser. *Electrochimica Acta*. Vol. 53: 7350-7356.

Atkins, P., De Paula, J. **2006.** *Physical chemistry*. 8a ed. Oxford University Press. Oxford: 702-704, 916-921.

Baglio, V., Di Blasi, A., Arico, A.S., Antonucci, V., Antonucci, P.L., Fiory, F.S., Licoccia, S., Traversa, E. **2004.** Influence of TiO₂ nanometric filler on the behaviour of a composite membrane for applications in direct methanol fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*. Vol. 7: 275-280.

Baglio, V., Aricò, A.S., Blasi, A.D., Antonucci, V., Antonucci, P.L., Licoccia, S., Traversa, E., Fiory, F.S. **2005.** Nafion-TiO₂ composite DMFC membranes: physico-chemical properties of the filler versus electrochemical performance. *Electrochimica Acta*. Vol. 50: 1241-1246.

Bazuin, C.G., Eisenberg, A. 1981. Ion-containing polymers: ionomers. Journal of Chemical Education. Vol. 58: 938-943.

Biodisol. 2010. www.biodisol.com.

Chen, C.Y., Garnica-Rodriguez, J.I., Duke, M.C., Costa, R.F.D., Dicks, A.L., da Costa, J.C.D. 2007. Nafion/polyaniline/silica composite membranes for direct methanol fuel cell application. Journal of Power Sources. Vol. 166: 324-330.

Di Noto, V., Gliubizzi, R., Negro, E., Pace, G. 2006. Effect of SiO₂ on relaxation phenomena and mechanism of ion conductivity of [Nafion/(SiO₂) x] composite membranes. Journal of Physical Chemistry B. Vol. 110: 24972-24986.

Feindel, K.W., Bergens, S.H., Wasylishen, R.E. 2006. Insights into the distribution of water in a self-humidifying H₂/O₂ proton-exchange membrane fuel cell using 1H NMR microscopy. Journal of the American Chemical Society. Vol. 128: 14192-14199.

Fernandez, J.L., Walsh, D.A., Bard, A.J. 2005. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M- Co (M: Pd, Ag, Au). Journal of the American Chemical Society. Vol. 127: 357-365.

García, J. 2010. <http://publicaciones.ua.es/publica/Detallesval.aspx?fndCod=LI9788479087227&idet=621>.

Gierke, T. D., Hsu W. Y. 1982. Elastic Theory for Ionic Clustering in Perfluorinated Ionomers. Macromolecules. Vol. 15:101-105.

He, Y., Fu, P., Shen, X., Gao, H. 2008. Cyclodextrin-based aggregates and characterization by microscopy. Micron. Vol. 39: 495-516.

Helmholtz-Zentrum-Berlin. 2010. http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_en.html.

Hernández, M.A., Rojas, F., Leobardo, C., Lara, V.H., Portillo, R., Salgado, M.A., Petranoskii, V. **2005.** Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. Revista internacional de contaminación ambiental. Vol. 21: 71-81.

Hickner, M.A. 2001. ACS Symposium Series. 1a ed. American Chemical Society, Washington, DC.: 155-170.

Hongze, L. 2005. Polymer/nano-inorganic composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application. Cape Town. University of the Western Cape.

Jeon, J.D., Kwak, S.Y. **2007.** Ionic cluster size distributions of swollen nafion/sulfated β -cyclodextrin membranes characterized by nuclear magnetic resonance cryoporometry. The Journal of Physical Chemistry B. Vol. 111: 9437-9443.

Kanthasamy, R. 2008. Characterization and applications of mesoporous silica and hollow zeolite structures. 1a ed. ProQuest, Ann Arbor, Miami: 1-4.

Kelarakis, A., Herrera, R., Lian, H., Burgaz, E., Estevez, L., Giannelis, E.P., **2010.** Nanohybrid Nafion membranes for fuel cells. ACS Symposium Series. Vol. 1034: 171-185.

Ledesma, G.J. 2004. Preparación y caracterización de membranas de intercambio iónico a partir del anclaje de dendrímeros PAMAM en una base polimérica de acetato de celulosa. Querétaro. Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica.

Ledesma, G.J., Escalante, G.I.L., Chapman, T.W., Arriaga, L.G., Baglio, V., Antonucci, V., Aricò, A.S., Ornelas, R., Godinez, L.A. **2008.** Pt dendrimer nanocomposites for oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells. Journal of Solid State Electrochemistry. Vol. 14: 835-840.

Ledesma, G.J. 2008. Desarrollo de una celda de combustible a partir de nanopartículas de Pt encapsuladas en dendrímeros PAMAM-OH como electrocatalizador y dendrímeros PAPAM-NH₂ y -COOH en la membrana. Querétaro. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

Li, Q., He, R., Jensen, J.O., Bjerrum, N.J. 2003. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C. Chemistry of Materials. Vol. 15: 4896-4915.

Lu, S., Pan, J., Huang, A., Zhuang, L., Lu, J. 2008. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. Proceedings of the National Academy of Sciences. Vol. 105: 20611.

Mauritz, K.A. 2005. <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html>.

Mauritz, K.A., Moore, R.B. 2004. State of understanding of Nafion. Chemical Reviews. Vol. 104: 4535-4585.

Monsalve, G.C., Gonzalez Ocampo, J. 2008. Membranas nanocompuestas de Nafion® TiO₂ para celdas de combustible de etanol. Dyna. Vol. 75: 159-166.

Nagarale, R.K., Gohil, G.S., Shahi, V.K., Rangarajan, R. 2004. Organic- inorganic hybrid membrane: thermally stable cation-exchange membrane prepared by the sol-gel method. Macromolecules. Vol. 37: 10023-10030.

NASA. 2005. <http://www.mae.ufl.edu/NasaHydrogenResearch/h2webcourse/L18-fuelcell5-2.pdf>.

Nava, R., Pawelec, B., Castaño, P., Alvarez-Galvan, M.C., Loricera, C.V., Fierro, J.L.G. 2009. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silica-supported CoMo catalysts. Applied Catalysis B: Environmental. Vol. 92: 154-167.

Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jonsson, H. **2004**. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 108: 17886-17892.

Pereira, F., Vallé, K., Belleville, P., Morin, A., Lambert, S., Sanchez, C. **2008**. Advanced mesostructured hybrid silica - Nafion membranes for high-performance pem fuel cell. *Chemistry of Materials*. Vol. 20: 1710-1718.

Raghuveer, V., Manthiram, A., Bard, A.J. **2005**. Pd- Co- Mo electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 109: 22909-22912.

Rhee, C.H., Kim, H.K., Chang, H., Lee, J.S. **2005**. Nafion/sulfonated montmorillonite composite: a new concept electrolyte membrane for direct methanol fuel cells. *Chemistry of Materials*. Vol. 17: 1691-1697.

Rivera, H., Lawton, J.S., Budil, D.E., Smotkin, E.S. **2008**. Effect of sorbed methanol, current, and temperature on multicomponent transport in nafion-based direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 112: 8542-8548.

Saccà, A., Gatto, I., Carbone, A., Pedicini, R., Passalacqua, E. **2006**. ZrO₂-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) at intermediate temperature. *Journal of Power Sources*. Vol. 163: 47-51.

Saito, M., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., Okada, T. **2006**. Alcohol and proton transport in perfluorinated ionomer membranes for fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 110: 24410-24417.

Slowinski, K., Bilewicz, R., Kublik, Z. **1999**. Langmuir-Blodgett monolayer modified electrodes based on thiol-derived bifunctional alkanes. *Electrochemistry Communications*. Vol. 1: 437-440.

Subianto, S., Mistry, M.K., Choudhury, N.R., Dutta, N.K., Knott, R. **2009**. Composite polymer electrolyte containing ionic liquid and functionalized polyhedral

oligomeric silsesquioxanes for anhydrous PEM applications. ACS Applied Materials & Interfaces. Vol. 1: 1173-1182.

Tang, H.L., Pan, M. 2008. Synthesis and characterization of a self-assembled nafion/silica nanocomposite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. The Journal of Physical Chemistry C. Vol. 112: 11556-11568.

Tschinder, T., Schaffer, T., Fraser, S., Hacker, V. 2007. Electro-osmotic drag of methanol in proton exchange membranes. Journal of Applied Electrochemistry. Vol. 37: 711-716.

Wang, C.Y. 2004. Fundamental models for fuel cell engineering. Chemical Reviews. Vol. 104: 4727-4766.

Wang, Y., Balbuena, P.B. 2005. Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: Ab-initio-derived thermodynamic guidelines. Journal of Physical Chemistry B. Vol. 109: 18902-18906.

Xu, K., Li, K., Ewing, C.S., Hickner, M.A., Wang, Q. 2010. Synthesis of proton conductive polymers with high electrochemical selectivity. Macromolecules. Vol. 43: 1692-1694.

Ye, G., Janzen, N., Goward, G.R. 2006. Solid-state NMR study of two classic proton conducting polymers: Nafion and sulfonated poly (ether ether ketone) s. Macromolecules. Vol. 39: 3283-3290.

Ye, G., Hayden, C.A., Goward, G.R. 2007. Proton dynamics of Nafion and Nafion/SiO₂ composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR. Macromolecules. Vol. 40: 1529-1537.

X. ANEXO I: DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Wilhelm Rontgen descubrió los rayos-X en 1895. diecisiete años mas tarde, Max von Laue sugirió que podrían ser difractados al pasar a través de un cristal, pues para ese entonces se había descubierto que las longitudes de onda eran de un orden similar a la separación interplanar en una estructura cristalina.

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda del orden de 10^{-10} m. Generalmente son generados al bombardear una placa metálica con electrones de alta energía. Los electrones pierden energía al colisionar con el metal y provocan la emisión de una radiación con un intervalo continuo de longitudes de onda. Dentro del intervalo continuo existen algunos picos de mayor intensidad. Estos picos emergen debido a las colisiones de los electrones de alta energía con los electrones de las capas interiores de los átomos metálicos. La colisión expulsa un electrón de su capa interna y un electrón de mayor energía ocupa su lugar, emitiendo el exceso de energía como radiación.

X.1 Ley de Bragg

Una aproximación inicial para el análisis de los patrones de difracción producidos por los cristales fue la de considerar los planos cristalinos como espejos semi-transparentes, paralelos entre sí y separados por una distancia interplanar d (Figura 26).

Consideremos la reflexión de dos rayos paralelos de la misma longitud de onda por dos planos adyacentes en una red cristalina (Figura 22). Un rayo impacta el punto D en el plano superior, pero el segundo rayo debe viajar una distancia AB antes de impactar el plano inferior. De manera similar, la distancia recorrida por los rayos reflejados tendrá una diferencia BC. La diferencia total en el camino recorrido será $AB + BC$. Entonces:

$$AB + BC = 2d \sin \theta$$

En donde θ es el ángulo de incidencia. En muchos casos la diferencia en el recorrido de los rayos no es un múltiplo de la longitud de onda de los rayos que

inciden en el material por lo que las ondas reflejadas interfieren de forma destructiva. Sin embargo, cuando la diferencia en el recorrido de los rayos es un múltiplo de la longitud de onda, éstos interfieren constructivamente. Así podemos decir que una señal será visible cuando el ángulo de incidencia satisfaga la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Algunos tipos de celdas unitarias proporcionan patrones de líneas característicos que son fáciles de distinguir (Atkins y De Paula, 2006).

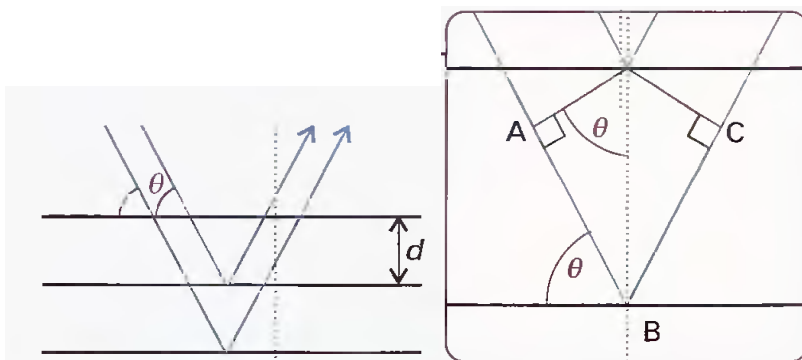


Figura 30. Esquema en donde se muestra el modelo propuesto de los planos cristalinos, la distancia inter-planar d y los ángulos de difracción θ (Atkins y De Paula, 2006).

X.2 Difracción de rayos-X en bajos y altos ángulos

La difracción de rayos-X en bajos ángulos (SAXS por sus siglas en inglés) es una técnica en la que un haz de rayos-X es emitido hacia la muestra en ángulos menores a 10° . El SAXS es utilizado en la determinación de la estructura de materiales a micro y nano escala, proporcionando información como tamaño de poro, tamaño de partícula, forma, distribución y área superficial.

La difracción de rayos-X a altos ángulos (WAXS por sus siglas en inglés) es una técnica en la que se estudia la difracción de rayos-X en ángulos mayores a 10° . Con esta técnica se obtiene información acerca de la estructura cristalina de un material, ya sea tamaño de celda unitaria, distancia interplanar, tipo de celda unitaria, grado de cristalinidad, etc.

XI. ANEXO II: ASORCIÓN DE GASES EN SUPERFICIES SÓLIDAS

En condiciones normales, una superficie expuesta a un gas es bombardeada constantemente por los átomos o moléculas del mismo. Una superficie “limpia” será recubierta rápidamente por las partículas del gas. La velocidad de recubrimiento de la superficie será directamente proporcional a la presión de la atmósfera en la que se exponga, según la teoría cinética de los gases.

El grado de recubrimiento de la superficie (θ) se expresa generalmente como una relación del número de sitios ocupados sobre el número de sitios disponibles:

$$\theta = \frac{\text{Sitios ocupados}}{\text{Sitios disponibles}}$$

El grado de recubrimiento θ se expresa generalmente como una relación entre el volumen del adsorbato adsorbido (V) sobre el volumen que debería adsorberse considerando el recubrimiento total de la superficie por una monocapa del adsorbato (V_{∞}).

$$\theta = \frac{V}{V_{\infty}}$$

XI.1 Tipos de adsorción

Existen dos formas por las que una partícula se puede adsorber en una superficie: la física y la química.

En la adsorción física existe una interacción del tipo de van der Waals entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de van der Waals son de largo alcance pero son débiles, por lo que la energía liberada cuando una partícula es adsorbida físicamente es del mismo orden que la entalpía de condensación. Aportaciones tan pequeñas de energía pueden ser dispersadas en forma de calor por el sustrato y la partícula comenzará a “rebotar” en la superficie del sustrato hasta perder suficiente energía y quedar adsorbida en un proceso conocido como acomodo. La entalpía de

adsorción física puede ser medida al monitorear el cambio de temperatura en un material de capacidad calorífica conocida, los valores de entalpía de adsorción física se encuentran alrededor de 20 kJ mol^{-1} . Dicho cambio de entalpía no es suficiente para provocar el rompimiento de algún enlace, por lo que la partícula adsorbida suele mantener su identidad química, aún así si podría ser alterada por la superficie del sustrato.

En la adsorción química, las partículas (moléculas o átomos) se adhieren a la superficie al formar un enlace químico (normalmente covalente), y tienden a encontrar sitios en donde su número de coordinación con el sustrato es máximo. La entalpía de adsorción química es mucho mayor a la de la adsorción física (alrededor de 200 kJ mol^{-1}). Una molécula adsorbida de forma química puede ser disociada para satisfacer las valencias de los átomos de la superficie del sustrato. La existencia de fragmentos de moléculas en la superficie de un sustrato explica la razón por la que las superficies sólidas pueden catalizar reacciones.

XI.2 Isotermas de adsorción

Las partículas de gas adsorbido y las partículas libres se encuentran en un equilibrio dinámico y el valor de θ será función de la presión del gas libre. La variación de θ con respecto a la presión del gas a una temperatura dada se conoce como isoterma de adsorción.

XI.2.1 Isoterma de Langmuir

Las isotermas de Langmuir son las más simples y están basadas en tres suposiciones:

- La adsorción se lleva a cabo únicamente como una sola capa del adsorbato sobre el sustrato (monocapa).
- Todos los sitios de adsorción son iguales y la superficie del sustrato es uniforme, es decir, es plana a nivel microscópico.

- La probabilidad de que una partícula se adsorba en un determinado sitio es independiente de la ocupación de los sitios adyacentes, es decir, no hay interacciones entre las partículas adsorbidas.

Así, al equilibrio no habrá un cambio neto en θ , es decir, la cantidad de partículas que se desorben es igual al número de partículas que se adsorben y podemos expresar θ como una función de la presión parcial del gas de interés (p). Donde k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción.

$$\theta = \frac{Kp}{Kp + 1} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

La isoterma de Langmuir (Figura 27) fue clasificada por la IUPAC como tipo I. En ella podemos ver un rápido incremento inicial en θ a presiones relativas bajas, posteriormente, al ocupar la mayoría de los sitios de unión, se llega a una meseta que indica la saturación de la superficie del material (Atkins y De Paula, 2006).

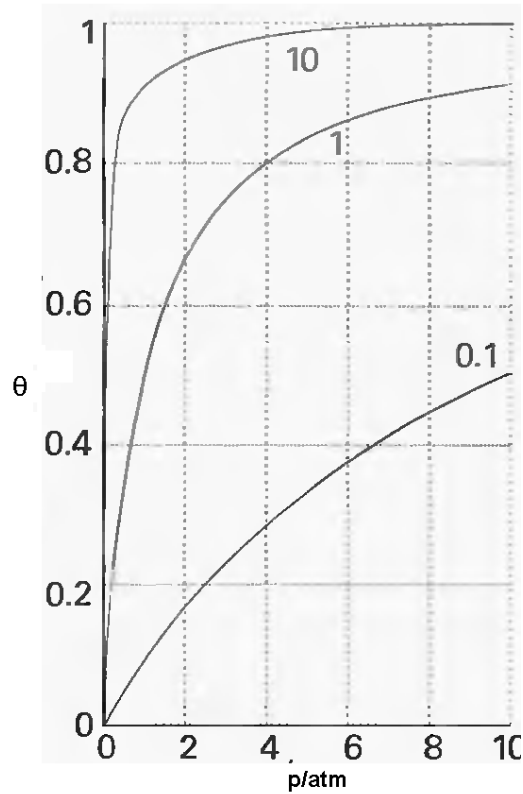


Figura 31. Isotherma de Langmuir a distintos valores de K (Atkins y De Paula, 2006)

XI.2.2 Otras isotermas

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana. En el caso de los sólidos porosos la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros dependiendo de su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm son microporos.

En la Figura 28 se representa el potencial de adsorción en función de la distancia en una superficie plana y en dos poros, uno más estrecho que otro. Observamos que cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída. Es decir, a medida que disminuye el tamaño del poro más profundo se hace el pozo de potencial.

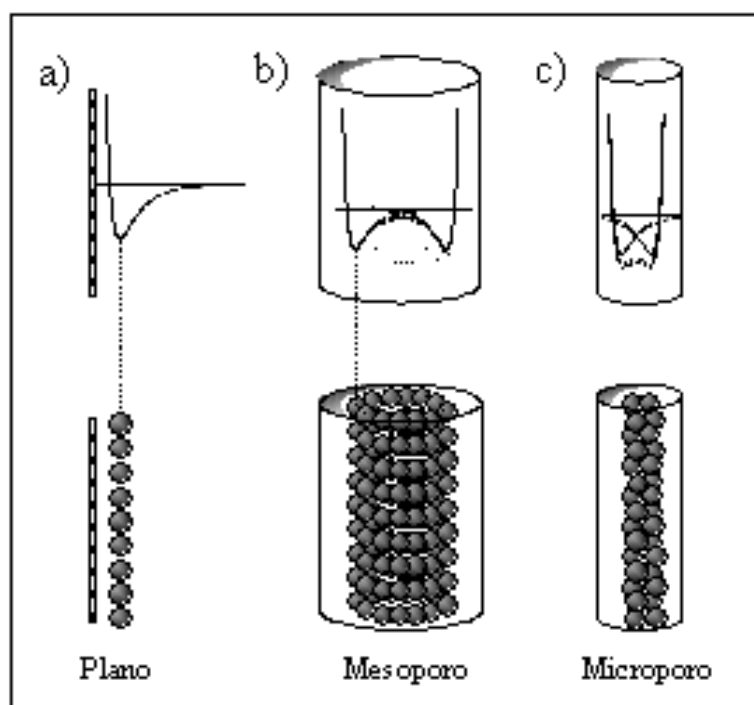


Figura 32. Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo (García, 2010).

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), tal y como se muestra en el caso b de la Figura 28. Posteriormente, a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos.

Las isothermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción. En la Figura 29 se muestra un esquema de cada una de ellas (Martínez, 2010).

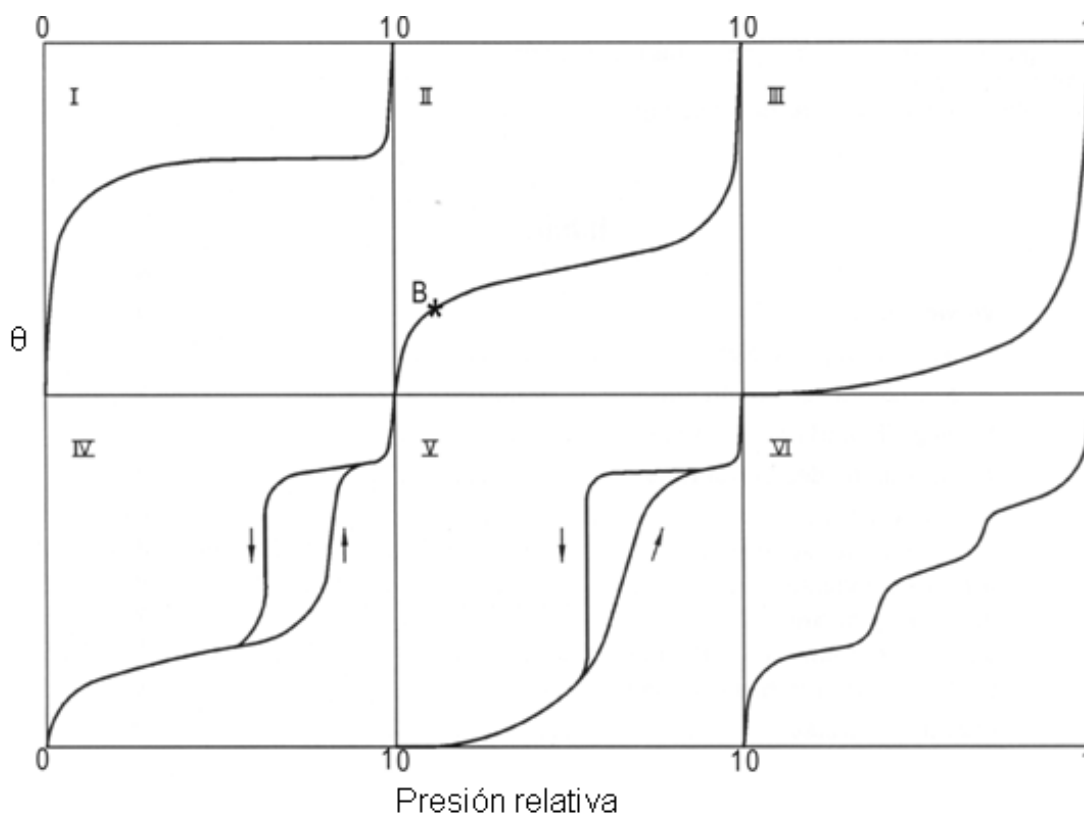


Figura 33. Tipos de isothermas de adsorción según la IUPAC (Helmoltz-Zentrum-Berlin, 2010).

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón.

La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc. Entre todos ellos el método BET para la obtención de la superficie específica o simplemente área BET es el que se utiliza más ampliamente (García, 2010).

XI.3 Método BET

Si la primera capa adsorbida pudiera servir como sustrato para adsorciones posteriores, entonces podríamos esperar que la isoterma en vez de mostrar un punto de saturación de la superficie a determinada presión relativa mostrara un crecimiento indefinido. La isoterma más ampliamente utilizada que considera adsorción en multicapas fue modelada por los científicos Stephen Brunauer, Paul Emmet y Edward Teller en 1938 y es conocida como la isoterma de BET:

$$\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)(1-z(1-c))} \quad \text{donde} \quad z = \frac{p}{p^*}$$

En esta expresión, p^* es la presión de vapor sobre una capa de adsorbato con un espesor de más de una partícula, esto representa algo similar a un líquido puro.

V_{mon} es el volumen correspondiente a la monocapa y c es una constante que es grande cuando la entalpía de desorción de la monocapa es grande comparada con la entalpía de vaporización del adsorbato líquido (multicapa). Con éste modelo se puede determinar el volumen de la monocapa, el cual es proporcional al área superficial del sustrato (Atkins y De Paula, 2006).

XI.4 Determinación del tamaño de poro

Para la evaluación de la distribución del tamaño de mesoporos existe una variedad de métodos que han sido propuestos y aplicados con buen éxito. La mayoría de estos están basados en la ecuación de Kelvin, que relaciona el tamaño de poros con la presión a la cual ocurre la condensación o la evaporación capilar. Esta ecuación se utiliza para predecir cambios de fase (condensación o evaporación) dentro de los sólidos porosos y se obtiene por medio de la termodinámica de sistemas capilares, es decir, aquellos en los que las superficies que separan las fases presentes juegan un papel muy importante para la determinación del estado fisicoquímico del sistema. La expresión analítica de esta ecuación en el caso de condensación capilar en poros de forma cilíndrica lleva la siguiente expresión de la ecuación de Kelvin:

$$r(p/p^\circ) = \left[\frac{\gamma V_L}{RT \ln(p^\circ/p)} \right]$$

Donde p es la presión de equilibrio del vapor, p° es la presión de saturación del vapor a temperatura de referencia, p/p° es la presión relativa, $r(p/p^\circ)$ es el radio de poro como una función de la presión relativa, γ y V_L son la tensión superficial y el volumen molar del nitrógeno a 77 K, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Sin embargo, se ha reconocido que la ecuación de Kelvin no proporciona directamente los radios de los poros sino más bien la magnitud del radio menos el espesor de la capa adsorbida que existe en el momento en que ocurre el cambio de fase. A esta interfase se le conoce como el cuerpo o corazón de los poros. Por lo tanto, para obtener el radio de los poros se debe sumar al radio del cuerpo el de la

capa adsorbida. Esta consideración fue incorporada en el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) para la determinación de tamaño de poros. Este método introduce por lo tanto una corrección considerando el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o de la desorción capilar y se ha empleado sobre todo para calcular la distribución del tamaño de poros bajo la suposición de una forma cilíndrica de los poros. La forma de la ecuación que permite obtener el radio de los poros es:

$$r(p / p^{\circ}) = \left[\frac{\mathcal{W}_L}{RT \ln(p^{\circ} / p)} \right] + t(p / p^{\circ})$$

Donde $t(p/p^{\circ})$ es el espesor de la capa adsorbida. Para obtener el espesor de la capa adsorbida, cuando se utiliza nitrógeno como adsorbato, se puede utilizar la ecuación de Harkins-Jura:

$$t(p / p^{\circ}) = 0.1 \left[\frac{60.65}{0.0307 - \log(p / p^{\circ})} \right]^{0.3968}$$

Con estas ecuaciones en conjunto con las isotermas de adsorción y desorción se puede determinar la distribución del tamaño de poro en los materiales porosos (Hernández y col., 2005).