



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA



---

**“ESTUDIO DEL DESEMPEÑO DE MEMBRANAS DE  
INTERCAMBIO PROTÓNICO MODIFICADAS EN  
SISTEMAS DE COMPRESIÓN ELECTROQUÍMICA DE  
HIDRÓGENO”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. JOSÉ LUIS PINEDA DELGADO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**ENERO, 2015**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I.Q. José Luis Pineda Delgado**

DIRIGIDA POR

**Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez**

## SINODALES

Dra. Bibiana Cercado Quezada

Presidente

---

Firma

Dr. Walter Noé Velázquez Arjona

Secretario

---

Firma

Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara

Vocal

---

Firma

Dr. Francisco Mherande Cuevas Muñiz

Suplente

---

Firma

## RESUMEN

---

En el presente trabajo se evaluaron dos tipos de membrana, un conjunto sintetizadas en las instalaciones de CIDETEQ y otro conjunto obtenidas por la Universidad Autónoma de Querétaro. La caracterización de estas membranas consistió en pruebas electroquímicas de Voltamperometría Cíclica, Voltamperometría Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para celda de combustible; y cronoamperometría en su evaluación para la compresión electroquímica. Los grupos de membranas evaluadas los conforman: membranas de Nafion<sup>®</sup> compositas, modificadas por adición de óxidos metálicos (óxido de hafnio y óxido de Zirconio). Estas membranas se sintetizaron por el método de Sol-Gel utilizando un 1% (peso) de los materiales inorgánicos. Otro grupo de membranas evaluadas fueron las compuestas por una matriz polimérica S-PEEK (Poli éter éter cetona sulfonada) en las cuales se utilizó un material inorgánico mesoporoso (SBA-15) a diferentes concentraciones a fin de modificar su capacidad de retención de humedad así como su conductividad protónica mediante la adición de un heteropoliácido (PWA, ácido fosfotúngstico).

Las membranas sintetizadas se evaluaron en una celda de combustible de 5 cm<sup>2</sup> (FC-05-02 Electrochem<sup>®</sup>) utilizada como compresor electroquímico. Se establecieron como condiciones de prueba temperatura de 30 °C, presión anódica 1psi, como flujo de hidrógeno 120 ml/min utilizando 100% HR y 10 minutos a potencial constante como periodo de estabilización. La máxima compresión se obtuvo con la membrana comercial Nafion<sup>®</sup> 115 (20 psi totales, 4 psi/cm<sup>2</sup>). La membrana compósita Nafion-ZrO<sub>2</sub> mostró mejor rendimiento en celda de combustible comparada con Nafion<sup>®</sup>115 comercial, la mayor retención de agua que proporciona el ZrO<sub>2</sub> a la estructura del Nafion, se ve reflejada en el aumento de la corriente. En las membranas con base polimérica S-PEEK, la inclusión de inorgánicos aumenta la difusión de hidrógeno de cátodo a ánodo, por lo que mejor desempeño se obtuvo con S-PEEK sin modificar. El heteropoliácido no modificó la conductividad protónica pues el análisis por S-BET y XRD indica que este posiblemente se encuentre al interior del SBA-15 de modo que el PWA no está disponible para intercambio protónico.

## ABSTRACT

---

In this paper two types of membrane, a synthesized set in CIDETEQ facilities and another set obtained from the Autonomous University of Queretaro were evaluated. The characterization of these membranes consisted of electrochemical tests Cyclic voltammetry, linear voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy for fuel cell; and chronoamperometry in its assessment for the electrochemical compression. Groups evaluated the form membranes: Nafion® membranes compositas, modified by the addition of metal oxides (hafnium oxide and zirconium oxide). These membranes were synthesized by the sol-gel method using 1% (weight) of the inorganic materials. Another group of membranes were evaluated by a polymeric composite S-PEEK (poly ether ether ketone sulfonated) matrix in which a mesoporous inorganic material (SBA-15) was used at different concentrations in order to change its moisture holding capacity and as its proton conductivity by the addition of a heteropolyacid (PWA, phosphotungstic acid).

The synthesized membranes were evaluated in a fuel cell 5 cm<sup>2</sup> (FC-05-02 Electrochem®) used as electrochemical compressor. They were established as test conditions at 30 ° C, 1 psi pressure anode as hydrogen flow 120 ml / min using 100% RH and 10 minutes at constant potential as a period of stabilization. Maximum compression is obtained with the Nafion 115 (total 20 psi, 4 psi / cm<sup>2</sup>) commercial membrane. Composita ZrO<sub>2</sub> Nafion membrane showed better fuel cell performance compared to commercial Nafion-115, the more water retention for providing the ZrO<sub>2</sub> Nafion structure is reflected in the increased flow. In polymer-based membranes S-PEEK, including inorganic increases hydrogen diffusion cathode to the anode, so that better performance is obtained with unmodified S-PEEK. Did not modify the heteropolyacid proton conductivity analysis for S-BET and XRD indicated that this may be found within the SBA-15 so that the PWA is unavailable for proton exchange.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez**

**Y co-dirigido por:**

**Dra. Sandra Virginia Rivas Gándara**

# INDICE

---

---

## Contenido

Resumen

Abstrac

Índice

Índice de figuras

Índice de tablas

Publicaciones

Abreviaturas

## ANTECEDENTES GENERALES

Introducción.....	1
Almacenamiento .....	2
Compresión electroquímica.....	4
Antecedentes históricos .....	5
Justificación:.....	6
Hipótesis: .....	7
Objetivos: .....	8
Objetivo general:.....	8
Objetivos específicos: .....	8
Referencias .....	8

## CAPITULO I: ANTECEDENTES

I.1 Introducción.....	13
I.2 Tecnologías tipo PEM (Proton Exchange Membrane) .....	14
I.2.1 Celda de combustible tipo PEM .....	15
I.2.2 Electrolizadores tipo PEM .....	16

I.2.3 Purificadores tipo PEM.....	16
I.2.4 Compresores tipo PEM.....	17
I.3 Componentes de un compresor electroquímico de hidrógeno .....	18
I.3.1 Placas colectoras de corriente y de cierre .....	19
I.3.2 Placa difusora o de flujo de gases .....	20
I.3.3 Empaques.....	20
I.3.4 Ensamble membrana-Electrodo (MEA).....	21
I.3.4.1 Electrodo.....	22
I.3.4.2 Difusor de gas.....	22
I.3.4.3 Membrana.....	23
I.4 Funcionamiento de un compresor electroquímico de hidrógeno .....	24
I.4.1 Humectación y alimentación de hidrógeno al sistema .....	25
I.4.2 Oxidación de hidrógeno .....	25
I.4.3 Transporte de protones a través de la membrana de intercambio protónico .....	26
I.4.4 Transporte de electrones a través de un circuito externo .....	27
I.4.5 Corrientes internas o “Crossover” .....	28
I.4.6 Envenenamiento por CO.....	28
I.4.7 Desarrollo de electrolitos poliméricos.....	28
I.4.7.1 Membranas compositas.....	29
Referencias .....	18

## **CAPITULO II:METODOLOGÍA**

II.1 Síntesis de membranas.....	38
II.1.1 Síntesis de membranas de Nafion .....	38
II.1.2 Síntesis de membranas S-PEEK .....	39
II.2 Caracterización fisicoquímica del SBA-15.....	40
II.3 Caracterización fisicoquímica de las membranas .....	41
II.3.1 Espectroscopia de infrarrojo .....	41

II.3.2 Determinación del porcentaje de Hidratación. ....	42
II.4 Elaboración de electrodos y ensamble membrana-electrodo.....	43
II.5 Caracterización electroquímica de las membranas.....	45
II.5.1 Caracterización electroquímica en celda de combustible .....	45
II.5.1 Caracterización electroquímica en compresión de hidrógeno.....	48
Referencias .....	50

### **CAPITULO III: RESULTADOS**

III.1 Caracterización del filler .....	53
III.2 Espectroscopia de infrarrojo.....	54
III.3 Retención de agua .....	56
III.4 Evaluación electroquímica en celda de combustible .....	58
III.5 Evaluación electroquímica en compresión electroquímica.....	62
Referencias .....	69

<b>CONCLUSIONES</b> .....	72
---------------------------	----

# INDICE DE FIGURAS

---

---

## CAPITULO I

Figura I.1 Diagrama que representa el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM. ....	16
Figura I.2 Diagrama que representa el funcionamiento de un compresor tipo PEM. ....	17
Figura I.3 Segmentos de un compresor electroquímico de hidrógeno .....	18
Figura I.4 Placa de cierre y colectora de corriente de un compresor electroquímico construido con acero inoxidable 304. ....	19
Figura I.5 Placa difusora de gases para una celda tipo PEM.....	20
Figura I.6 Ensamble membrana electrodo .....	21
Figura I.7 Estructura del Nafion® donde se observa las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico. ....	24
Figura I.8 Etapas de un proceso de compresión electroquímica.....	25
Figura I.9 Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion .....	27
Figura I.10 Estructura del S-PEEK donde se observa las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico. ....	29

## CAPITULO II

Figura II.1 Diagrama de síntesis de membranas de Nafion modificadas con óxidos metálicos utilizando el método sol-gel.....	38
Figura III.2 Diagrama de síntesis de membranas de S-PEEK modificadas con PWA y SBA-15 utilizando el método Doctor-Blade. ....	39
Figura II.3 Diagrama de activación de membranas.....	44
Figura II.4 Método de elaboración de MEA. ....	45
Figura II.5 Diagrama de evaluación electroquímica en celda de combustible.....	46
Figura II.6 Curva de polarización teórica de una celda de combustible. ....	48
Figura II.7 Diagrama de evaluación en compresión electroquímica .....	49

## CAPITULO III

Figura III.1 Patrones de XRD en el Filler.....	53
Figura III.2 Espectro FT-IR de Nafion y las membranas de N-ZrO <sub>2</sub> y N- ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> al 1% .....	55

Figura III.3 Espectro FT-IR de S-PEEK y las membranas de S-PEEK modificadas con SBA-15 y PWA.....	56
Figura III.4 Porcentaje de hidratación para las membranas a base de Nafion.....	57
Figura III.5 Porcentaje de hidratación para las membranas a base de S-PEEK.....	58
Figura III.6 Curvas de polarización de las membranas modificadas a base de Nafion comparadas con la membrana comercial Nafion 115 a $T_{\text{cél}} = 30^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad relativa.....	59
Figura III.7 Curvas de polarización de las membranas modificadas a base de S-PEEK comparadas con la membrana S-1 a $T_{\text{cél}} = 30^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad relativa.....	60
Figura III.8 Evaluación del Nafion 115, N-ZrO <sub>2</sub> y N-ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> a diferentes potenciales en compresión electroquímica de hidrógeno.....	64
Figura III.8 Evaluación de membranas S-PEEK modificadas con SBA-15 y PWA a diferentes potenciales en compresión electroquímica de hidrógeno.....	66

## INDICE DE TABLAS

---

---

### CAPITULO III

Tabla III.1 Propiedades superficiales de los materiales (filler). .....	54
Tabla III.2 Valores de porcentaje de humedad o water uptake (Wup), factor de hinchamiento (swelling) de las membranas a 30°C y 80°C.....	58
Tabla III.3 Resistencia óhmica de las membranas medidas a potencial de circuito abierto y a altas frecuencias.....	61
Tabla III.4 Parámetros obtenidos en la compresión electroquímica .....	68

## PUBLICACIONES

---

- 1.- S. Rivas ., J. L. Pineda ., A. Carbone ., A. Saccà ., E. Passalacqua ., Bamdad Bahar ., J. Ledesma García ., A. U. Chávez-Ramírez ., L.G. Arriaga. “Electrochemical hydrogen compressor performance based on Speek and Nafion membranes”. European Hydrogen Energy Conference (2014) Seville, Spain.
- 2.- J. L. Pineda.,M. P. Gurrola, S. Rivas., B. Bahar.,J. Ledesma-García., L.G. Arriaga., A. U. Chávez-Ramírez. “Performance Study of Membranes on an Electrochemical Hydrogen Compressor”. XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society (2014) Cancun, Mexico
- 3.- J. L. Pineda.,M. P. Gurrola, S. Rivas., B. Bahar.,J. Ledesma-García., L.G. Arriaga., A. U. Chávez-Ramírez. “Performance membrane study on an electrochemical hydrogen compressor” 20<sup>th</sup> World hydrogen Energy Conference (2014) Gwangju Metropolitan city, S. Korea
- 4.- José L Pineda; Sandra Rivas, Dra.; Alessandra Carbone; Ada Saccà; Fabio V Matera; Enza Passalacqua; Abraham U Chávez-Ramírez; Luis G Arriaga; Janet Ledesma-García. Sulfonated Polyether-ether ketone membranes for electrochemical energy systems. Elsevier Editorial System(tm) for International Journal of Hydrogen Energy.

## ABREVIATURAS

---

<b>PEM</b>	Membrana de intercambio Protónico
<b>SPEEK</b>	Poly éter-éter cetona sulfonada
<b>SBA-15</b>	Oxido de silicio mesoporoso
<b>PWA</b>	Ácido fosfotúngstico
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	Oxido de zirconio
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno
<b>EPS</b>	Electrolizador de polímero solido
<b>PEMFC</b>	Celda de combustible tipo PEM
<b>LH<sub>2</sub></b>	Hidrógeno liquido
<b>ECC</b>	Compresor electroquímico
<b>URFC</b>	Celda de combustible regenerativa unificada
<b>HfO<sub>2</sub></b>	Oxido de hafnio
<b>S1</b>	Poly éter-éter cetona sulfonada
<b>S2</b>	S-PEEK + 5% SBA-15
<b>S3</b>	S-PEEK + 10% SBA-15
<b>S4</b>	S-PEEK + 15% SBA-15
<b>S5</b>	S-PEEK + 15% SBA-15 + PWA
<b>PTE</b>	Presión y Temperatura estándar
<b>MEA</b>	Ensamble membrana electrodo
<b>RRO</b>	Reacción de reducción de oxígeno
<b>Pt</b>	Platino
<b>PFSA</b>	Membrana perfluorosulfónica ácida
<b>PTFE</b>	Tetrafluoretileno
<b>F (96 485 C/ mol)</b>	Constante de Faraday
<b>i (A / cm<sup>2</sup>)</b>	Densidad de corriente
<b>ρ (Kg / m<sup>3</sup>)</b>	Densidad
<b>M</b>	Peso equivalente de la membrana seca
<b>Pa (KPa)</b>	Presión anódica
<b>Pc (KPa)</b>	Presión catódica
<b>Wup (%)</b>	Porcentaje de humedad
<b>V<sub>teórico</sub> (V)</b>	Voltaje teórico

<b>R (8.314 J/mol K)</b>	Constante de los gases
<b>T (K)</b>	Temperatura
<b>n</b>	Numero de electrones
<b><math>\dot{m}</math> (Kg/s)</b>	Flujo másico
<b><math>\dot{N}</math> (mol/s)</b>	Flujo molar
<b>E (V)</b>	Voltaje a circuito abierto
<b><math>I_n</math> (A)</b>	Crossover interno y de combustible
<b>A</b>	Pendiente de Tafel
<b><math>I_0</math> (A)</b>	Cambio de densidad de corriente

**ANTECEDENTES  
GENERALES**

## Introducción

La evolución de los combustibles en la historia, desde el carbón a través del petróleo hasta el gas natural, ha seguido la dirección del aumento de contenido de hidrógeno, y finalmente debe alcanzar el hidrógeno puro como punto de destino [1-3]. La economía de hidrógeno ofrece una visión prometedora de un futuro con energía abundante, limpia y flexible. El hidrógeno se podría producir directamente de la luz solar, con procesos fotoelectrolíticos, sin absolutamente ninguna producción de carbono asociada. El hidrógeno serviría de almacenador de energía para realizar trabajo eléctrico con celdas de combustible en los sistemas de transporte, con una gran eficiencia en conversión de energía, y resultando agua y calor como el único residuo del proceso. El almacenamiento de hidrógeno también podrá contrarrestar el carácter intermitente de otras fuentes de energía renovable, como la solar y la eólica.

El uso del hidrógeno como vector energético depende del desarrollo de tecnologías eficientes para su producción y almacenamiento. La electrólisis de agua en, el electrolizador PEM es uno de los métodos de mayor eficiencia en términos de pureza, su funcionamiento es exactamente opuesto al de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), en la cual la reducción de oxígeno en el cátodo y oxidación de hidrógeno en el ánodo dan como resultado la generación de energía disponible para realizar trabajo eléctrico, así como agua y calor como únicos subproductos, lo que la convierte en el dispositivo ideal para el aprovechamiento de la energía del hidrógeno (1 kg de hidrógeno contiene la misma energía que 2.5 kg de gasolina). En cuanto los sistemas de almacenamiento, los métodos hasta hoy disponibles requieren de gran inversión energética, ya sea para comprimirlo, licuarlo o almacenarlo como hidruro metálico. El nivel de madurez de la tecnología de almacenamiento de hidrógeno no es suficiente para satisfacer las demandas de infraestructura proyectadas ya que presenta muchas limitaciones [4-6]. Algunas de las limitaciones de los compresores existentes consisten en que son ineficientes y tienen muchas partes móviles, lo que resulta en el deterioro de los componentes y por lo tanto un excesivo mantenimiento. Además de utilizar aceites o lubricantes que migran hacia el interior del compresor provocando la contaminación del gas. Una alternativa poco explorada es la compresión electroquímica que sigue un principio de operación cercano al de la celda de combustible en cuanto a fenómenos de transporte se refiere. La inversión energética en este tipo de dispositivos

es muy baja, pues basta aplicar un potencial de 0.3 V o menos para promover la oxidación de hidrógeno en un lado del compresor y la reducción en la cámara de compresión. Al igual que en una celda de combustible tipo PEM y un electrolizador de polímero sólido, el corazón del compresor electroquímico es un ensamble membrana electrodo. Es posible utilizar una celda de combustible tipo PEM como compresor, sin embargo, se presentan nuevos retos en cuanto a materiales y diseño, pues estos dispositivos no están diseñados para operar en condiciones de gran diferencia de presión entre ánodo y cátodo (la máxima diferencia de presión la indica el fabricante de la membrana conductora, comúnmente menor a 10 psi). Además de requerir materiales de mayor resistencia mecánica, se precisa de un diseño de celda que permita comprimir el hidrógeno sin incrementar su resistencia al contacto eléctrico entre difusor y placa de flujo.

## **Almacenamiento**

El hidrógeno tiene elevada energía específica (energía/kg) y baja densidad energética (energía/litro), significa que para tener una gran cantidad de H<sub>2</sub> almacenada en un pequeño espacio se requieren elevadas presiones o temperatura inferior a 22 K para licuarlo y aún en esa condición su densidad es baja, 71 kg/m<sup>3</sup>.

A continuación se describen los métodos de almacenamiento y sus ventajas y desventajas.

- **Compresión:** El almacenamiento en cilindros es el método más común para pequeñas cantidades de H<sub>2</sub>, sin embargo no es conveniente para su uso en sistemas móviles. Algunos sistemas [7] pueden almacenar mayor cantidad de H<sub>2</sub>, su peso es considerablemente superior al de un cilindro común y solo el 3% del peso total corresponde a hidrógeno [8, 9].
- **Almacenamiento como hidrógeno líquido (LH<sub>2</sub>).** Por su gran consumo energético, este método solo es conveniente para grandes cantidades de H<sub>2</sub>. Un sistema criogénico de almacenamiento que pueda ser utilizado en un vehículo contiene 14.2 % de H<sub>2</sub> con un peso total de 60 kg [10]. El manejo de estos sistemas es más delicado puesto que los tanques deben estar completamente libres de oxígeno, de otro modo se crearía una mezcla explosiva [11- 13].

- **Hidruros metálicos:** Algunos metales y aleaciones de Ti, Fe, Mn, Ni, Cr y otros pueden reaccionar con  $H_2$  para formar hidruros metálicos ( $MH_2$ ). [9] La aleación o metal que formará el hidruro se encuentra contenido en un cilindro al cual se le alimenta  $H_2$  a presión ligeramente superior a la atmosférica. La formación del hidruro es una reacción exotérmica por lo que se requieren sistemas de enfriamiento. Por otro lado, la reacción para liberar el  $H_2$  es endotérmica por lo que se requiere energía.

## Compresión electroquímica

En una PEMFC el  $H_2$  se oxida en el ánodo y los protones se transfieren hasta el cátodo a través de una membrana conductora de protones, los electrones viajan por un circuito externo con lo cual pueden producir energía útil en su camino hacia el cátodo, donde el  $O_2$  se reduce y reacciona con los  $H^+$  y los electrones, generando agua y calor como subproductos. En un ECC no existe  $O_2$  en el otro electrodo, por lo que los  $H^+$  se recombinan para formar  $H_2$ . La inversión energética en este tipo de dispositivos es muy baja, pues basta aplicar un potencial de 0.3 V o menos para promover la oxidación de  $H_2$  en un lado del compresor y la reducción para formar el gas ( $H_2$ ) en la cámara de compresión. La aplicación que se dio inicialmente a este tipo de dispositivos, fue de recirculación del  $H_2$  hacia una PEMFC [15, 16] y recientemente en sistemas de refrigeración [17].

Un sistema de compresión electroquímica (ECC) de  $H_2$  puede adaptarse perfectamente a un EPS o incluso a una Celda de Combustible Regenerativa Unificada (que es capaz de operar como EPS o como PEMFC) y obtener la energía requerida para su funcionamiento a partir de fuentes renovables (solar o eólica), de modo que el dispositivo de consumo de  $H_2$  (PEMFC) disponga siempre de combustible para la producción de energía.

En las instituciones participantes en este proyecto (CIDETEQ y UAQ) se tiene amplia experiencia en el desarrollo, caracterización, evaluación y acoplamiento de sistemas EPS, PEMFC, URFC, eólico y fotovoltaico [18]. Se han realizado ya pruebas preliminares del concepto ECC en una PEMFC de laboratorio obteniendo resultados muy alentadores. Lo que se pretende con este proyecto es desarrollar un ECC dentro del CIDETEQ.

## **Antecedentes históricos**

Ströbel (2002) [19] demostró que es posible utilizar una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) como compresor electroquímico y alcanzar presiones superiores a 54 bares. Con una mejora en la construcción a escala y en el diseño de la celda alcanzaron presiones por arriba de los 100 bares. Los datos obtenidos no dan una evidencia de limitaciones causadas por el principio de trabajo electroquímico en el sistema. Se demostró que es posible incrementar el flujo del hidrógeno para un sistema práctico de apilamiento de celdas. Por esta razón es posible incluso fabricar unidades de mayor capacidad de compresión.

El trabajo de investigación de S.A. Grigoriev durante el 2008 [20] consistió en el desarrollo y caracterización de un compresor electroquímico basado en la tecnología de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones. En este dispositivo de compresión el hidrógeno puro (o mezclas que contiene hidrógeno) es suministrado al ánodo, y el hidrógeno purificado (99.7 %) y presurizado (a varios bares) es colectado en el cátodo. El compresor de hidrógeno puede ser usado para extraer el hidrógeno de diferentes mezclas de gases y gases de desecho. Los resultados reportados se refieren a diversos parámetros de operación (presión parcial de vapor de agua, densidad de corriente, temperatura de funcionamiento) en la presión de salida máxima que se puede alcanzar. Experimentalmente, Grigoriev, consiguió desarrollar un compresor con capacidad de hasta 28 bares.

Durante el 2012, en el DOE (U. S. Department of Energy) se desarrolló un compresor electroquímico de hidrógeno que alcanzó una presión de 800bar. Comparado con un prototipo anterior, el flujo de hidrógeno a través del compresor se incrementó hasta en un 50% y se redujo en un 20% sus piezas, esto se tradujo en un menor costo de capital. La durabilidad del compresor fue demostrada en una prueba de 6000 horas, lo que confirma su robustez.

En el 2014, Bouwman [21] alcanzó la presión de 400 bares con su compresor electroquímico de hidrógeno. Siendo este el dispositivo más eficiente para la compresión de hidrógeno reportado hasta la revisión bibliográfica para este documento.

## **Justificación**

El presente proyecto de investigación se encuentra dentro de las tendencias internacionales de producción y almacenamiento de energía de manera limpia y sustentable mediante el uso de sistemas de energía renovables, hacia una economía basada en hidrógeno.

Debido a que el principal problema del uso del hidrógeno como fuente de energía, consiste en su almacenamiento, se ha llegado a la necesidad de investigar nuevas alternativas eficientes para este proceso, de modo que permita su uso en la generación de energía eléctrica. Las formas de almacenamiento actuales no pueden solucionar el principal problema que consiste en la baja cantidad de hidrógeno contenido en un gran volumen, por lo que actualmente para la acumulación de este gas se utilizan sistemas complicados que requieren gran cantidad de energía y equipos costosos para la obtención de hidrógeno el cual debe de ser purificado previamente para su uso como combustible. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se propone el estudio de membranas de intercambio protónico modificadas con la incorporación de elementos inorgánicos en el proceso de síntesis de la membrana, con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica del polímero, sin modificar otras propiedades importantes para el proceso de compresión electroquímica.

El estudio que se propone en este trabajo de investigación permitirá seleccionar una membrana eficientemente en el transporte de protones entre el ánodo y cátodo, con baja o nula difusión de cátodo a ánodo causada por el gradiente de presión, de modo que pueda utilizarse en un sistema de compresión electroquímica de hidrógeno.

**Hipótesis:**

El desarrollo de un eficiente sistema de compresión electroquímico de hidrógeno, bajo un esquema de operación basado en una celda de combustible PEM, reside en encontrar una membrana con resistencia mecánica capaz de soportar altas diferencias de presión. El estudio de la inclusión de elementos inorgánicos en el proceso de síntesis de la membrana buscará mejorar esta característica sin alterar significativamente otras propiedades importantes para el correcto desempeño un sistema electroquímico basado en la transferencia protónica.

## **Objetivos:**

### **Objetivo general:**

Caracterizar y evaluar membranas híbridas conductoras de protones para un prototipo de compresión electroquímica de hidrógeno.

### **Objetivos específicos:**

- Evaluar y seleccionar la membrana conductora de protones de alta resistencia mecánica. Evaluación de membranas híbridas conductoras de protones (Nafion 115, Nafion-HfO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, Nafion-ZrO<sub>2</sub>, S1, S2, S3, S4, S5) con diferentes relaciones óxido-polímero.
  - Retención de humedad, estabilidad mecánica.
  - Desempeño en compresión electroquímica y en celda PEM.

## Referencias

- [1] L. Zhou, "Progress and problems in hydrogen storage methods," *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 9, 395 (2005)
- [2] L. Lipp, "Electrochemical Hydrogen Compressor", 2012 DOE Hydrogen Program Merit Review and Peer Evaluation Meeting, Arlington, VA, May 14–18, 2012.
- [3] IPHE (International Partnership for the Hydrogen Economy), <http://www.iphe.net>
- [4] M. Winter and R. J. Brodd, "What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?," *Chem. Rev.* 104, 4245 (2004)
- [5] [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogenenergyfuture\\_web.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogenenergyfuture_web.pdf)
- [6] James Larminie, Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons Ltd. England. 2003.
- [7] Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, SudhirRanjan. *Light, Water, Hydrogen. The solar Generation of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*. Springer.
- [8] Ni M, Leung DY, Leung MKH, Sumathy K (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel processing technology* 87:441-472.
- [9] Dutta S. (1990) Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 15: 379-386.
- [10] Zieger J. HYPASSE. Hydrogen powered automobiles using seasonal and weekly surplus of electricity, *Hydrogen Energy Progress X*, 1427-1437.
- [11] GregorHoogers. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC PRESS, U.S.A. 2003.
- [12] Larminie, James. *Fuel cell systems explained* / James Larminie, Andrew Dicks. – 2nd ed. p. cm.
- [13] B. Rohland, K. Eberle, R. Ströbel, J. Scholta, J. Garche. *ElectrochimicaActa*. Vol 23, Issue 24, 3841-3846, 1998.
- [14] R. Ströbel, M. Oszcipok, M. Fasil, B. Rohland, L. Jörissen, J. Garche. *Journal of Power Sources* 105 (2002) 208-215.

- [15] F. Barbir, H. Görgün. Journal of Applied Electrochemistry (2007) 37:359-365.
- [16] M.-T. Nguyen, S. A. Grigoriev, A. A. Kalinnikov, A. A. Filippov, P. Millet, V. N. Fateev. J. Applied Electrochem (2011) 41:1033-1042,
- [17] [www.xergyinc.com](http://www.xergyinc.com)
- [18] I. L. Escalante-García, S.M. Duron-Torres, J. C. Cruz, L. G. Arriaga-Hurtado. J. New Mat. Electrochem. Systems. 13, 227-233 (2010).
- [19] R. Strobel, M. Oszcipok, M. Fasil, B. Rohland, L. Jorissen, J. Garche. "The compression of hydrogen in a electrochemical cell base don a PE fuel cell design" Journal of power source 105 (2002) 208-215
- [20] CHARACTERIZATION OF PEM ELECTROCHEMICAL HYDROGEN COMPRESSORS S.A. GRIGORIEV\*a, K.A. djousa, P. Milletb, A.A. kalinnikova, V.I. porembskiya, V.N. fateeva, R. Blachc
- [21] Peter Bouwman. "Electrochemical Hydrogen Compression (EHC) solutions for hydrogen infrastructure". Fuel Cells Bulletin. Volume 2014, Issue 5, (May 2014), 12-16.

CAPITULO I  
*Antecedentes*

## **Resumen**

En este capítulo presenta el estado del arte de la tecnología tipo PEM existente hasta la redacción de este documento, se explican sus características y funcionamiento. Adicionalmente se muestra una comparación entre ellas para su mayor entendimiento. También se discuten los componentes que constituyen a un compresor electroquímico de hidrógeno tipo PEM, así como también la función que desempeñan dentro del sistema, además de una explicación detallada de todas las etapas del proceso de compresión electroquímica, el cual se evalúa en este trabajo, posteriormente se detallan las principales características de las membranas comerciales (Nafion) y modificadas Nafion y S-PEEK, así como su estructura molecular y propiedades físicas.

## I.1 Introducción

Como resultado de su posible importancia en el panorama mundial como el vector principal para la producción de energía, se ha presentado una gran atención a un complicado problema como lo es el almacenamiento de hidrógeno. Las dificultades surgen porque aunque el hidrógeno tiene una de las más elevadas energías específicas (energía por kilogramo) razón por la que es el combustible preferido para las misiones espaciales - su densidad es muy baja, y tiene una de las densidades de energía más bajas (energía por metro cúbico) [1-4]. Esto significa que para obtener una gran masa de hidrógeno en un espacio pequeño tienen que ser utilizadas presiones muy elevadas. Un problema adicional es que, a diferencia de otros portadores de energía gaseosos, su licuefacción es complicada [5-7]. No es posible comprimirlo de la misma manera que el GLP o butano lata y tiene que ser enfriado a aproximadamente 22 K para almacenarlo criogénicamente, e incluso en forma líquida su densidad es muy baja en 71 kg/m<sup>3</sup> [8, 9].

Una alternativa poco explorada para el almacenamiento del hidrógeno es la compresión electroquímica de H<sub>2</sub> (ElectroChemical Compression, ECC) [10, 11]. En una PEMFC el H<sub>2</sub> se oxida en el ánodo y los protones se transfieren hasta el cátodo a través de una membrana conductora de protones, los electrones viajan por un circuito externo con lo cual pueden producir energía útil en su camino hacia el cátodo, donde el O<sub>2</sub> se reduce y reacciona con los H<sup>+</sup> y los electrones, generando agua y calor como subproductos. En un ECC no existe O<sub>2</sub> en el otro electrodo, por lo que los H<sup>+</sup> se recombinan para formar H<sub>2</sub>. La inversión energética en este tipo de dispositivos es muy baja pues de acuerdo a la Ecuación de Nernst (I.1), bastaría aplicar 30 mV a 25 °C para alcanzar una presión catódica 10 veces superior a la anódica. En la práctica es necesario aplicar potenciales superiores (0.3 V o menos) a fin de vencer la polarización por resistencia óhmica causada por el contacto eléctrico entre los elementos del MEA y la propia resistencia de la membrana.

$$V_{compresor} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (I.1)$$

$$V_{celda} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H_2O}} \right) \quad (1.2)$$

Cabe mencionar que a medida que aumenta la diferencia de presión también lo hace la resistencia óhmica, de acuerdo a lo encontrado por Ströbel, este sobre potencial se mantiene constante mientras la presión se mantenga por debajo de los 25 bar, a presiones superiores será necesario incrementar el potencial aplicado para compensar la caída óhmica [1, 2]. La aplicación que se dio inicialmente a este tipo de dispositivos, fue de recirculación del H<sub>2</sub> hacia una PEMFC [12, 13] y recientemente en sistemas de refrigeración [14].

Hasta la fecha, solo se han reportado cuatro sistemas de compresión electroquímica, con su diseño, mecanismo y materiales diferentes entre sí; por lo que sigue siendo un área completamente nueva y con muchos avances científicos aún por descubrir, como lo son en el área de fabricación de membranas con alta retención de humedad y que sean mecánicamente resistentes a las diferencias de presión producidas entre el ánodo y el cátodo. También es necesaria la investigación de nuevos materiales desarrollados para el uso del compresor como almacenamiento de hidrógeno a elevadas presiones, debido a que los materiales existentes son susceptibles a la corrosión debido a la alta concentración del hidrógeno, o no poseen la resistencia mecánica necesaria para alcanzar elevadas presiones. A su vez se requieren nuevos diseños de placas de flujo para uso exclusivo de compresión, debido a que las placas comerciales solo están pensadas para ser usadas como celdas de combustible y no para otras tecnologías tipo PEM, por lo que es necesario un diseño de celda que permita comprimir el hidrógeno sin incrementar su resistencia al contacto eléctrico entre difusor y placa de flujo.

## **I.2 Tecnologías tipo PEM (Proton Exchange Membrane)**

Durante años se han desarrollado diferentes aplicaciones para la tecnología con membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés), que van desde la producción de energía eléctrica como son las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), para la generación de gases útiles en procesos industriales utilizando como principal fuente el agua líquida, mediante un electrolizador

tipo PEM y recientemente se ha utilizado para concentrar o purificar el hidrógeno a partir de una mezcla de gases utilizando un purificador tipo PEM [15].

El elemento central de todas estas tecnologías es el Ensamble Membrana Electrodo (MEA, por sus siglas en inglés). Está constituido por una membrana de polímero sólido, que tiene a cada lado una capa electrocatalítica compuesta de varios elementos que serán descritos más adelante. Sobre el MEA ocurren reacciones de oxidación de un lado y reducción del otro, la función de la membrana en cualquiera de las aplicaciones en dispositivos PEM, es transportar protones e impedir la difusión y mezclado de los reactivos.

### I.2.1 Celda de combustible tipo PEM

Las celdas de combustible tipo PEM (también llamadas de electrolito polimérico sólido) utilizan hidrógeno puro como combustible, este se oxida en el ánodo liberando protones y electrones. Los electrones viajan a través de un circuito externo a la celda, esta corriente eléctrica puede ser utilizada para realizar trabajo eléctrico en su camino hacia el cátodo. Los protones se transportan por la membrana hacia el cátodo, donde el átomo de hidrógeno reacciona con el oxígeno y los electrones, generando agua y calor como únicos subproductos. Normalmente las celdas de combustible tipo PEM operan a temperaturas relativamente bajas (inferiores a 90°C), pues aunque en términos de cinética de reacción el incremento de temperatura significaría un mejor desempeño de la celda, en la práctica, es complicado mantener un estado óptimo de hidratación de la membrana, condición absolutamente necesaria para el transporte protónico [16]. Un ejemplo de una celda de combustible tipo PEM está ilustrado en la figura I.1.

**Reacciones:** Oxidación:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Reducción:  $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O + \text{energía}$

Global:  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \text{energía}$

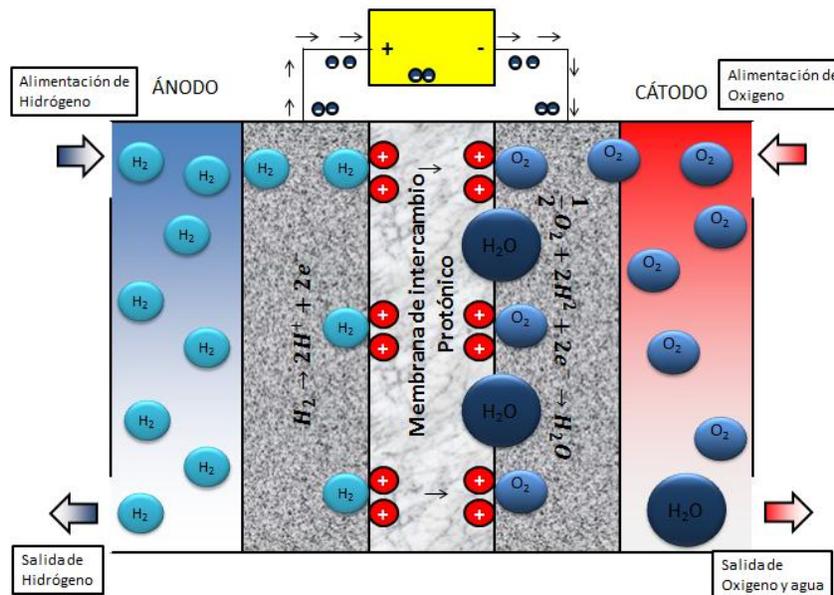


Figura I.1 Diagrama que representa el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

### I.2.2 Electrolizadores tipo PEM

El funcionamiento de un electrolizador PEM es exactamente opuesto al de una Celda de Combustible PEM. En un electrolizador el agua se oxida en el ánodo produciendo oxígeno gaseoso, los protones se transfieren hacia el cátodo a través de la membrana y se reducen en el ánodo. Una de las grandes diferencias con las celdas de combustible, es que los electrocatalizadores eficientes en un dispositivo, no lo son en el otro. De este modo, las reacciones de evolución de oxígeno (REO), es decir, oxidación de agua, se llevan a cabo más eficientemente en óxidos de Ir, Ru o Rh [17]. Aunque termodinámicamente bastaría aplicar un potencial de 1.23 V para llevar a cabo la oxidación de agua, en la práctica se requieren potenciales cercanos a 2 V, pues el sobre-potencial asociado a la reacción suele ser 0.3 o 0.4 V, esto evidentemente se traduce en una menor eficiencia de conversión pues la inversión energética es elevada. La corriente es directamente proporcional a la tasa de producción de H<sub>2</sub>, que se acelera por el aumento del voltaje aplicado.

### I.2.3 Purificadores tipo PEM

El hidrógeno normalmente se recupera de corrientes de gas en las refinerías, plantas petroquímicas, y de otras fuentes donde el hidrógeno está presente, sin embargo, además del gas de síntesis H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, contiene impurezas como N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y agua.

El hidrógeno puede ser purificado utilizando en purificador tipo PEM mediante la permeación selectiva a través de una membrana, estos procesos de purificación utilizando una membrana se consideran algunas de las técnicas más prometedoras para la producción de hidrógeno de alta pureza. En un purificador tipo PEM se suministra en el ánodo una mezcla de gases enriquecido con hidrógeno, al aplicar un potencial y en contacto con el electrocatalizador, el hidrógeno se separa de los demás gases ya que este se oxida en el ánodo y se reduce en el cátodo, siguiendo las mismas etapas de reacción y transporte descritas con anterioridad.

### I.2.4 Compresores tipo PEM

En este dispositivo el hidrógeno a presión anódica se oxida al estar en contacto con el electrocatalizador (platino) y se reduce en el cátodo, el cual se mantiene cerrado o regulado mediante un BPR (Back Pressure Regulator) de modo que este lado de la celda actúa como cámara de compresión. Este proceso requiere la cantidad mínima de energía de 300 mV para realizar diferencias de presiones eficientes [18]. En la figura I.2 se muestra el proceso de compresión electroquímica.

#### Reacciones

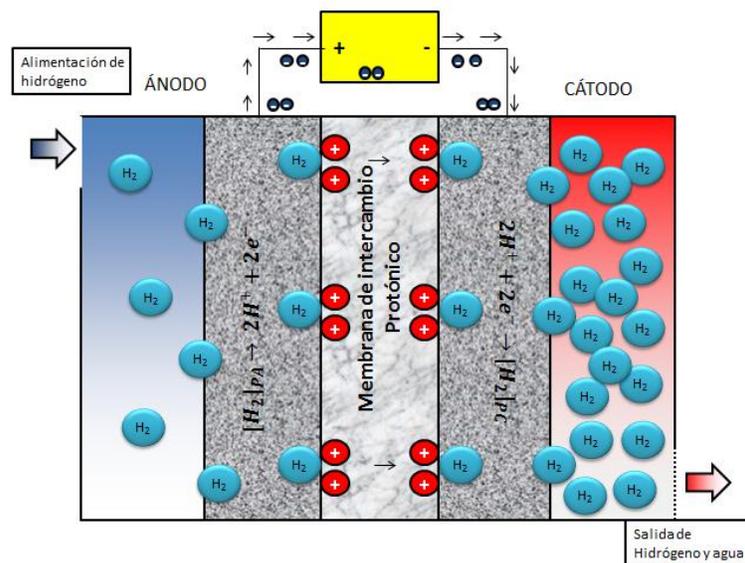
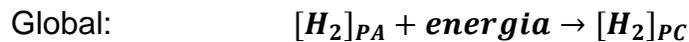
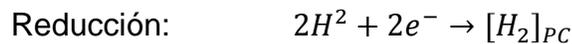


Figura I.2 Diagrama que representa el funcionamiento de un compresor tipo PEM.

### I.3 Componentes de un compresor electroquímico de hidrógeno

La expresión más sencilla de estos dispositivos es la monocelda, la cual está constituida por un ensamble membrana-electrodo, dos placas de flujo que distribuyen los reactivos hacia la zona electrocatalítica y dos placas terminales o de apriete que mantienen el sistema cerrado. En la figura I.3 se muestra claramente cada elemento.

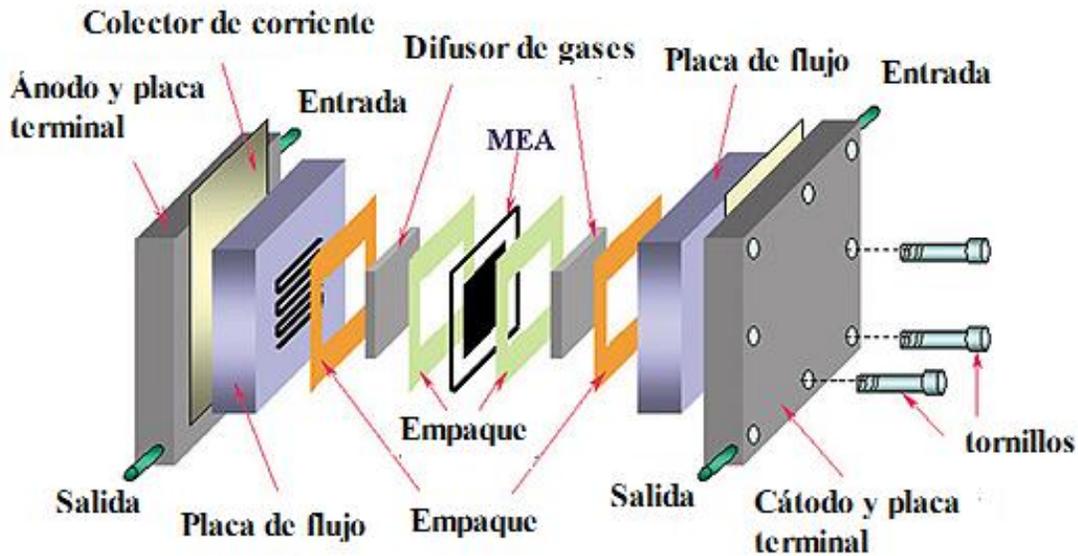


Figura I.3 Segmentos de un compresor electroquímico de hidrógeno

El apilamiento de varias monoceldas es posible mediante el uso de placas bipolares, es decir, ánodo de un lado y cátodo del otro, a esto se le conoce como Stack. El voltaje del stack es proporcional al número de celdas que lo constituyan [18], mientras que la corriente es proporcional al área electrocatalítica disponible.

Desde luego, cada sistema electroquímico tendrá diferentes requerimientos para los materiales que lo constituyen.

### I.3.1 Placas colectoras de corriente y de cierre

Son las placas finales usadas para cerrar todo el sistema con un torque determinado (figura I.4). Se requiere que los materiales con los que se construye este elemento soporten el estrés mecánico que representa mantener cerrado y sellado el compresor diseñado, deben ser ligeros si se busca una alta densidad energética, químicamente estable ya que estará en contacto con los gases reactivos y deberá además aislarse eléctricamente. Los métodos más comunes de cierre son mediante tornillos que solo unen los platos terminales o que atraviesan todo el sistema. Aunque estos elementos no han recibido suficiente atención en el pasado, ha mantenido ocupados a algunos investigadores tanto en la selección de los materiales como en el diseño [19]. Tienen también como función primordial el de alimentar el hidrógeno hacia dentro del sistema del compresor electroquímico, así también como funcionar de descarga o salida del hidrógeno comprimido, poseen las entradas de corriente hacia el sistema que es donde se llevara a cabo la aplicación del voltaje para que el dispositivo tenga un adecuado funcionamiento.

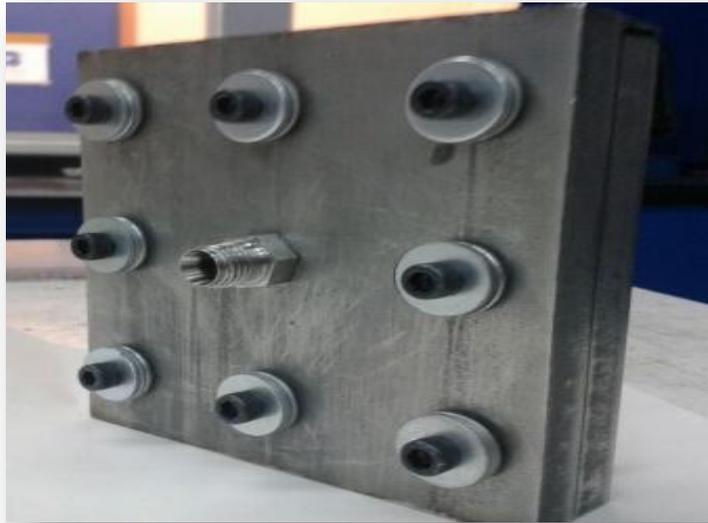


Figura I.4 Placa de cierre y colector de corriente de un compresor electroquímico construido con acero inoxidable 304.

### I.3.2 Placa difusora o de flujo de gases

Las funciones descritas anteriormente para este elemento tanto en monocelda como en stack, definen las propiedades mecánicas, físicas y químicas que debe cumplir el material del cual se fabrican, un ejemplo se observa en la figura I.5. Conectan eléctricamente celdas adyacentes, por ello deben ser eléctricamente conductoras ( $>100$  S/cm); separan los gases reactivos de celdas adyacentes, deben ser impermeables a los gases en cuestión ( $<2 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>s a 80 °C y 3 atm); proveen al sistema de un soporte mecánico, deben ser mecánicamente resistentes; y están expuestas a un medio oxidante y reductor (placas bipolares), por tanto deben ser resistentes a la corrosión ( $<16$  μA/cm<sup>2</sup>) [20]. Otra función de las placas de flujo de gran relevancia es la distribución de los gases reactivos sobre toda la zona electroactiva y el drenado del agua acumulada por arrastre electroosmótico, es por esto que las placas cuentan normalmente con un patrón de canales de flujo diseñados y dimensionados para cumplir este propósito [21].

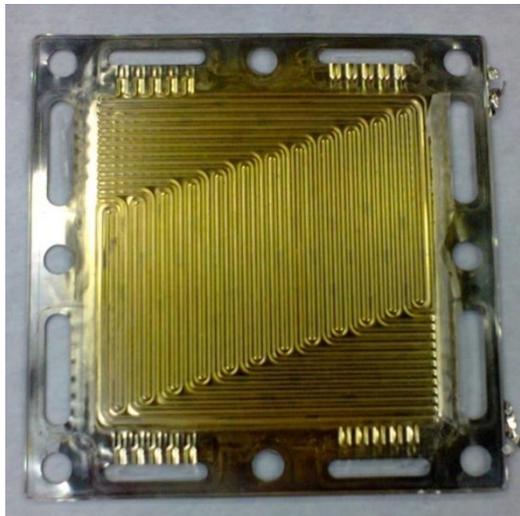


Figura I.5 Placa difusora de gases para una celda tipo PEM

### I.3.3 Empaques

Los empaques o sellos se a cada lado del ensamble membrana electrodo con el fin de evitar que el hidrógeno se escape a la atmosfera o se mezcle con el oxígeno en el cátodo (en el caso de una PEMFC), con la consecuente pérdida de presión y eficiencia. La principal razón para evitar que el hidrógeno se escape es que es el gas con mayor densidad energética y al estar en contacto con el oxígeno puede crear una mezcla altamente explosiva. Los empaques deben ser de un material inerte, no ser conductor

eléctrico, ser ligeros, delgados y poseer buena adhesión entre los otros componentes [22]. El material más comúnmente empleado es el silicón, sin embargo, si el material no cumple con la condición de ser inerte en el medio, es posible que su degradación cause alteraciones en el funcionamiento de la celda [23].

### I.3.4 Ensamble membrana-Electrodo (MEA)

Está constituido por una capa electrocatalítica y un difusor poroso colocados a cada lado de una membrana de intercambio de protones.

En la Figura I.6 se muestra la llamada zona de tres fases, es decir, donde se encuentran juntos protones, electrones y gases. Los átomos de hidrógeno se oxidan al contacto con el platino, el electrón es transportado a través del carbono mientras que el protón viaja por el electrolito hasta el lado catódico. Comúnmente el electrocatalizador (platino), el soporte (carbono) y el electrolito, se depositan en una mezcla o tinta sobre la membrana o un difusor, por lo que se busca que en la técnica de depósito se logre obtener mayoritariamente la zona de tres fases en ambos electrodos, con el fin de disminuir las pérdidas energéticas por transporte.

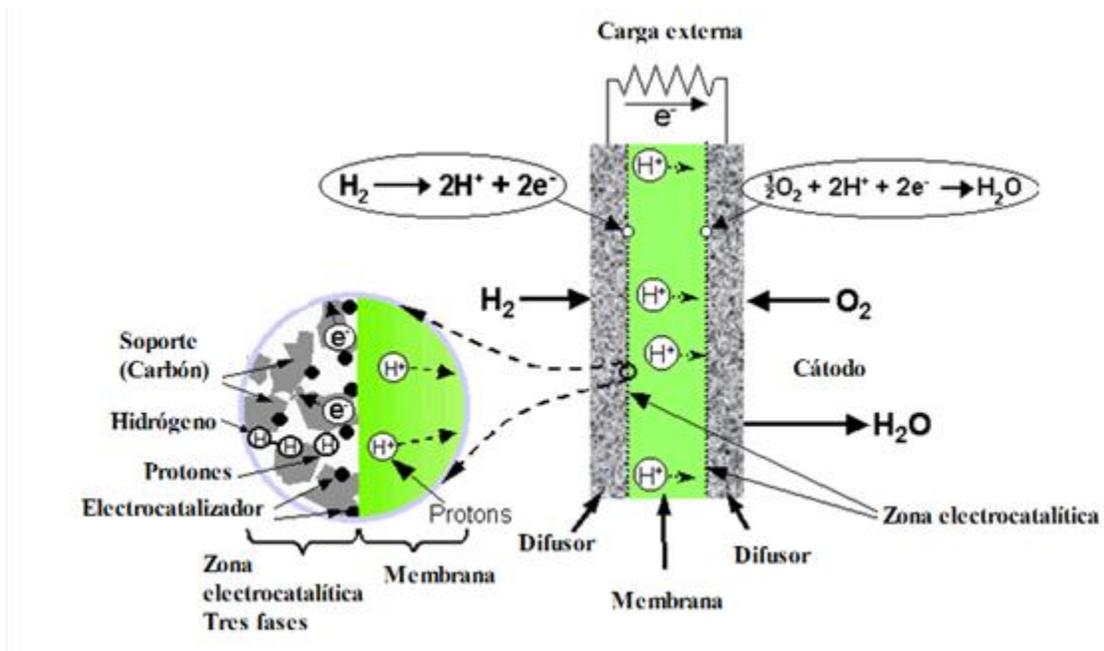


Figura I.6 Ensamble membrana electrodo

#### **I.3.4.1 Electrodo**

El electrodo es básicamente una capa compuesta por una mezcla de electrocatalizador, un sustrato conductor y un ionómero depositados a cada lado de la membrana o difusor. El electrocatalizador más comúnmente empleado en una celda PEM tanto para la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), como para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es el platino (Pt). En los inicios de las celdas PEM se utilizaban cantidades superiores a los 28 mg/cm<sup>2</sup>, pero debido al alto costo del platino se han hecho numerosos esfuerzos en minimizar la cantidad depositada. Una estrategia empleada desde los años 1990 es el uso de un soporte eléctricamente conductor, típicamente se usa el carbono Vulcan XC72R, de este modo se han logrado cargas de platino menores a 0.3 mg/cm<sup>2</sup>. El uso del ionomero PFSA (Nafion<sup>®</sup>) en la capa electrocatalítica no solo provee de una zona de transporte para los protones hasta la membrana, sino que también ayuda a incrementar el área superficial electroactiva, esto se hace mezclando el electrocatalizador, el soporte y una cantidad definida de Nafion<sup>®</sup> disuelto en alcohol y agua. Qi y Kaufman [24] concluyeron que para electrodos de baja carga de platino un 33% en peso de Nafion<sup>®</sup> resultará en mayor potencia.

Existen varios métodos, para depositar esta tinta electrocatalítica [25,26], que buscan que estos tres elementos estén en íntimo contacto. Estos métodos deben además proporcionar una porosidad de la capa lo suficientemente alta, como para permitir el flujo del combustible y del oxidante hacia la zona reactiva.

#### **I.3.4.2 Difusor de gas**

Sobre la capa electrocatalítica se coloca un difusor de gas, que aunque no participa en la reacción tiene importantes funciones en los sistemas tipo PEM: Distribuye los gases reactivos hacia toda el área electroactiva y no solo a aquella que se encuentra adyacente a los canales en los platos de flujo; permite que el agua producto de la reacción en el cátodo llegue desde la capa electrocatalítica hasta los canales en los platos de flujo; conecta eléctricamente la capa electrocatalítica con los platos de flujo, de modo que permite colectar la corriente generada; conduce el calor generado por la reacción en el cátodo hasta el plato de flujo, de esta manera es posible disipar el calor del sistema; provee al ensamble membrana electrodo de un soporte mecánico de modo que este no se deforme y obstruya los canales de flujo. Estas funciones definen las características que debe tener este elemento [27].

En muchas condiciones experimentales es posible que el agua se condense y se acumule en la celda, esto ocasiona una caída en el desempeño debido a que el gas deberá superar la barrera de difusión que representa el agua para poder acceder al sitio de reacción. Una estrategia normalmente empleada es hacer hidrofóbico el difusor mediante la aplicación de teflón en una proporción de aproximadamente 15% [28], sin embargo se puede aplicar hasta un 30% sin afectar significativamente el desempeño.

Cualquiera que sea el material usado como difusor y el tratamiento que se le aplique, existen propiedades tales como la porosidad, la conductividad eléctrica en el plano y a través del plano, la compresibilidad, la permeabilidad y el ángulo de contacto, que rara vez se determinan y sin embargo, resultan de gran importancia en condiciones de operación de estado estable y transitorio lo cual hace necesario prestar más atención en la selección de este elemento.

#### **I.3.4.3 Membrana**

La membrana que se utilice en un sistema electroquímico tipo PEM debe tener una conductividad protónica alta, ser impermeable a los gases reactivos y además ser química y mecánicamente estable. La primera membrana catiónica de base orgánica fue desarrollada por William T. Grubb en 1959 [29], esto condujo posteriormente a la síntesis de la membrana perfluorosulfónica ácida (PFSA), que se usa en la actualidad en celdas de combustible PEM. La membrana PFSA es esencialmente un copolímero de politetrafluoretileno (PTFE) mejor conocido como Teflón y varios monómeros perfluorosulfonados. La membrana más utilizada es el Nafion<sup>®</sup> de DuPont cuya estructura se muestra en la Figura I.7.

La capacidad de absorción de agua de las membranas resulta un factor importante en el proceso de construcción del ensamble membrana electrodo y durante la operación de cualquiera de los sistemas PEM. La membrana aumenta en espesor y área al estar en contacto con agua, lo que puede resultar en formación de fracturas en la capa electrocatalítica y pérdida de continuidad eléctrica, es decir, aumento en la resistencia óhmica.

En cuanto a la estructura del Nafion<sup>®</sup>, el grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  está iónicamente unido al final de la cadena, de modo que realmente se tiene un ión  $\text{SO}_3^-$  con un ión  $\text{H}^+$ . El grupo sulfónico ácido ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) es altamente hidrofílico, mientras que la estructura de Teflón es

hidrofóbica. Se crean regiones hidrofílicas alrededor de los cúmulos de las cadenas sulfonadas, por esta razón este material puede absorber grandes cantidades de agua [30].

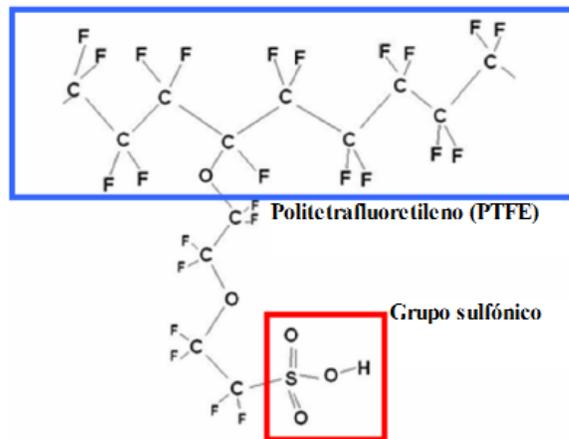


Figura I.7 Estructura del Nafion<sup>®</sup> donde se observa las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico.

#### I.4 Funcionamiento de un compresor electroquímico de hidrógeno

El sistema de un compresor electroquímico de hidrógeno consiste en una serie de procesos o etapas que se realizan simultáneamente, para llevar el hidrógeno de una presión anódica menor a una presión catódica mayor es necesario el total funcionamiento de estos procesos para obtener la mayor eficiencia del compresor. La figura I.8 representa los procesos de un compresor electroquímico.

1. Alimentación y humectación de hidrógeno al sistema
2. Oxidación del hidrógeno
3. Transporte de protones a través de la membrana de intercambio protónico
4. Transporte de electrones a través de un circuito externo
5. Reducción de los protones
6. Almacenamiento y salida de hidrógeno del sistema

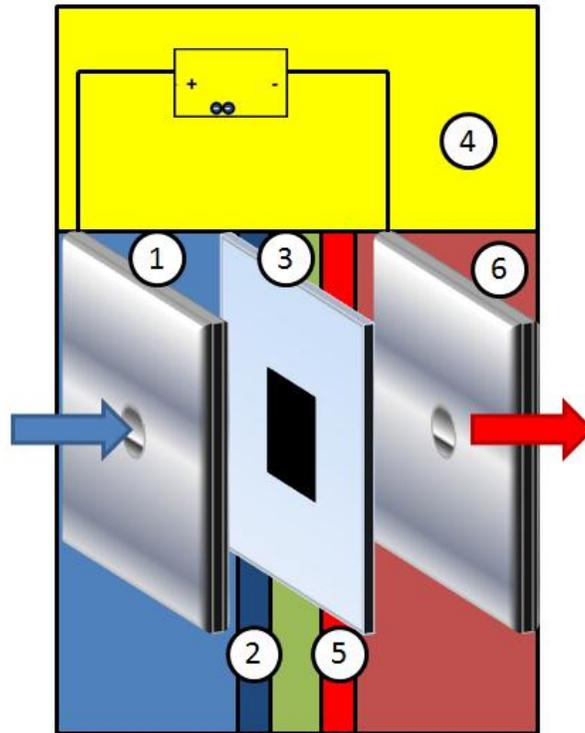


Figura I.8 Etapas de un proceso de compresión electroquímica

#### I.4.1 Humectación y alimentación de hidrógeno al sistema

A diferencia de una celda PEM, donde el agua es uno de los subproductos de la reacción, en un compresor electroquímico dicha humedad debe de provenir del exterior del sistema, por lo que es necesario el acoplamiento de un sistema de humectación, para así, obtener el mayor rendimiento posible.

Se sabe que el transporte de agua de ánodo a cátodo ocurre por arrastre electroosmótico, este parámetro está definido como el número de moléculas transportadas por cada protón y es función de la cantidad de agua en la membrana y la densidad de corriente producida. Este fenómeno ocasiona un gradiente de concentración a través de la membrana, lo que da lugar a la difusión de agua desde cátodo a ánodo.

#### I.4.2 Oxidación de hidrógeno

Es generalmente aceptado que los procesos cinéticos en ambientes ácidos involucran principalmente al hidrógeno disociado en el proceso de adsorción (llamado proceso Tafel) seguido por la oxidación electroquímica del hidrógeno adsorbido (proceso Volmer):

Estas reacciones son muy rápidas y casi independientes del electrocatalizador metálico; correspondientemente, el intercambio de densidad de corriente es muy alto obteniendo una pendiente de Tafel alrededor de  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  para varios electrocatalizadores [31]. Esta es la principal razón por lo que solo una pequeña cantidad de electrocatalizador es suministrada en el ánodo.

#### **I.4.3 Transporte de protones a través de la membrana de intercambio protónico**

En general, un electrolito común es una sustancia que se disocia en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Pero en el caso de las pilas PEM el electrolito usado es un tipo de plástico similar en apariencia a las películas usadas en el ámbito doméstico para envolver alimentos y, como se ha mencionado antes, recibe el nombre comercial de Nafion<sup>®</sup>. Las membranas de este material poseen una extraordinaria estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas. [32,33].

El electrolito de los sistemas PEM es un tanto peculiar, ya que para el correcto funcionamiento de todo el dispositivo ésta debe mantenerse humedecida en todo momento, de manera que el agua es absorbida por la membrana para que, debido a la estructura química del Nafion<sup>®</sup>, los iones negativos queden retenidos dentro de él, mientras que sólo los iones positivos contenidos en la membrana son móviles y libres para llevar carga positiva desde el ánodo hasta el cátodo.

La membrana de electrolito polimérico es un polímero orgánico sólido compuesto por ácido poli-perfluorosulfónico, y en el caso del Nafion consta de tres zonas bien diferenciadas [34]:

- Una cadena principal de fluorocarbonos (Teflón), repetida cientos de veces.
- Cadenas laterales que conectan la cadena.
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos.

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo. Para sintetizar Nafion<sup>®</sup>, el PTFE se sulfata y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónicos  $\text{HSO}_3$ . Este grupo se enlaza iónicamente, obteniéndose al final de la cadena lateral un ion  $\text{SO}_3^-$ .

Como consecuencia de la presencia de estos iones y de los  $H^+$ , se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, de manera que se forman una serie de agrupaciones dentro del material. El ácido sulfónico es fuertemente hidrófilo, encontrándose en el interior de una estructura hidrófoba.

La región hidrófila localizada alrededor de los agregados de cadenas laterales sulfonadas puede absorber grandes cantidades de agua, de manera que dentro de estas regiones hidratadas los protones son débilmente atraídos por los grupos  $SO_3^-$ , y gracias a ellos son capaces de desplazarse. Como se observa en la figura I.9.

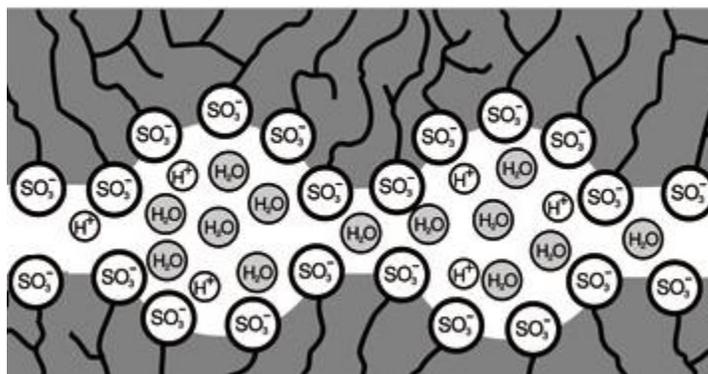


Figura I.9 Circulación de los protones a través de la membrana de Nafion<sup>®</sup>

La conductividad protónica depende de la estructura de la membrana y su contenido de agua, el cual a su vez depende del estado físico del agua. Se ha demostrado que la membrana de Nafion<sup>®</sup> equilibrada en agua en ebullición puede tomar más de 22 moléculas de agua por grupo sulfónico, mientras que toma solo 14 moléculas cuando se equilibra en vapor de agua.

#### I.4.4 Transporte de electrones a través de un circuito externo

Como se ha comentado anteriormente, la membrana polimérica constituye un buen conductor iónico, pero no así de electrones, ya que su naturaleza orgánica las convierte en buenos aislantes eléctricos. Debido a esta propiedad aislante, los electrones producidos en el ánodo del dispositivo deben desplazarse a través de un circuito externo para poder llegar al cátodo y reaccionar con los protones para así producir nuevamente hidrógeno gaseoso.

#### **I.4.5 Corrientes internas o “Crossover”**

A pesar de que la membrana de electrolito debería ser “impermeable” a los reactivos, pequeños volúmenes de estos logran atravesar la membrana, este reacciona en el cátodo y los electrones que debieron utilizarse para generar trabajo eléctrico son “desperdiciados”. Además, la variación de las condiciones ambientales provocará cambios en la humedad del electrolito, lo que favorecerá o dificultará el fenómeno del crossover y repercutirá en las oscilaciones de potencial a circuito abierto, afectando así al rendimiento final.

#### **II.4.6 Envenenamiento por CO**

Cuando se alimenta un combustible contaminado o de un gas de reformado, es inevitable la presencia de CO. Este es el principal problema de la oxidación de hidrógeno en los procesos de tecnologías tipo PEM, debido a que se produce un efecto de envenenamiento por lo que una gran parte de la superficie del electrocatalizador es cubierta con CO provocando la reacción con el electrocatalizador (principalmente con el Pt). El problema del envenenamiento por CO puede ser solucionado tomando diferentes medidas. Se ha demostrado que se obtiene una elevada tolerancia al CO llevando a cabo una leve oxidación o mediante el incremento de la temperatura de operación del sistema PEM. Otra aproximación es el desarrollo de un electrocatalizador que sea tolerante al envenenamiento por CO, por lo que se ha estudiado aleaciones de platino como Pt-Ru, Pt-Rh, Pt-Mo, Pt-Sn, Pt-Ir,[35-38] y mezclas de Pt con óxidos metálicos(Co, Mo, W)[39].

#### **I.4.7 Desarrollo de electrolitos poliméricos**

Las limitaciones operacionales del Nafion<sup>®</sup> (baja retención de humedad a temperatura superior a 80 °C, degradación química a partir de 120 °C) anteriormente descritas, han mantenido el interés en el desarrollo de electrolitos poliméricos con prestaciones superiores.

El Nafion<sup>®</sup> modificado con materiales inorgánicos nanoestructurados ha permitido alcanzar condiciones de operación 120 °C y 75% humedad relativa (HR) [40], sin embargo, la resistencia química de este polímero impone el límite de temperatura de operación. El polibenzimidazol (PBI) es otro polímero con perspectivas a sustituir al

Nafion®, pues su permeabilidad al hidrógeno es baja y su resistencia termoquímica (180-200°C) y mecánica son excelentes para aplicación en una celda de combustible tipo PEM. El PBI es aislante iónico y eléctrico, por lo que para esta aplicación depende de la incorporación de materiales con alta conductividad iónica [Error! No se encuentra el origen de la referencia.1, 42].

Con polieter-eter-cetona sulfonada (S-PEEK) [43] se han alcanzado condiciones de operación superior a los 130 °C, posee propiedades termomecánicas superiores, baja permeabilidad de combustible, y bajo costo. La sulfonación del PEEK se lleva a cabo mediante disolución química en ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico [44]. Esta reacción no es fácil de controlar, a mayor grado de sulfonación se tienen más sitios para transporte protónico, pero menor estabilidad mecánica, este problema puede atacarse con la incorporación de materiales inorgánicos o por mezcla con otro polímero [Error! No se encuentra el origen de la referencia.]. Cuando se alcanza un grado de sulfonación del 100 % el polímero es soluble en agua, por encima del 70 % es soluble en metanol, debajo de 50% solamente es soluble en solventes orgánicos como Dimetil Acetamida (DMAc), Dimetilformamida (DFM) y Dimetil-sulfóxido (DMSO). En la Figura I.10 se muestra el PEEK antes y después de la sulfonación.

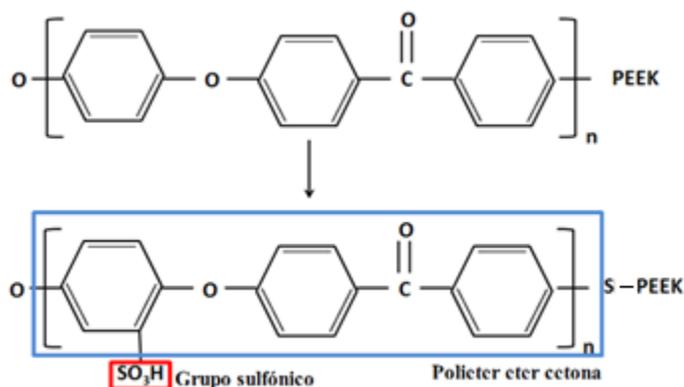


Figura I.10 Estructura del S-PEEK donde se observa las cadenas laterales conteniendo el grupo de intercambio protónico.

#### I.4.5.1 Membranas compositas

Aricó y colaboradores [46] han modificado el Nafion® con materiales inorgánicos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre otros, los cuales juegan un papel muy importante en la matriz polimérica del Nafion®. Los resultados muestran un incremento de la retención

de agua a altas temperaturas mejorando el desempeño de la celda de combustible, así como realizando su propiedad de conductividad protónica. Las propiedades de la superficie de los óxidos juegan un papel importante más que el tamaño de partícula; las características de la superficie dependen de la concentración ácido/base y de la funcionalidad de los grupos.

Por otro lado, la incorporación de heteropolíácidos como el ácido fosfotúngstico (PWA) cuya conductividad iónica es elevada (0.02-0.1 S/cm) puede conferir a la membrana la conductividad requerida. Los inconvenientes de estos materiales son su baja área superficial (5-8 m<sup>2</sup>/g) y su afinidad por solventes polares [47], por lo que requiere soportarse en óxidos de elevada área superficial.

Con la información anterior se decidió evaluar y caracterizar membranas compósitas con base polimérica Nafion<sup>®</sup> y S-PEEK, a fin de ser utilizadas en un sistema de compresión electroquímica de hidrógeno, donde la impermeabilidad a los gases es de gran relevancia a medida que aumenta el gradiente de presión de ánodo – cátodo. En el caso de las membranas S-PEEK se utilizará el ácido fosfotúngstico para intentar compensar la pérdida de conductividad protónica asociada a un grado de sulfonación intermedio. Por otro lado, aunque el grado de sulfonación se mantendrá alrededor del 50 %, se espera que la adición de SBA-15 (mesoporoso de gran área superficial, >600 m<sup>2</sup>/g) permita retener humedad al tiempo que provee de estabilidad mecánica.

Se caracterizaron las membranas por determinación del porcentaje de retención de humedad y su factor de hinchamiento, lo cual permite prever el comportamiento mecánico bajo ciertas condiciones operacionales. También se evaluaron las membranas en celda de combustible, obteniendo así, la densidad de corriente y su potencia máximas. Y posteriormente se evaluaron bajo el principio de compresión química para obtener su presión máxima

## Referencias

- [1] B. Rohland, K. Eberle, R. Strobel, J. Scholta, J. Garche, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3841–3846.
- [2] R. Strobel, M. Oszcipok, M. Fasil, B. Rohland, L. J orissen, J. Garche, *J. Power Sources* 105 (2002) 208–215.
- [3] A.W. Ballantine, G.A. Eisman, R.L. Chartrand, N. Komura, I. Yamashita US 20,050,053,813.
- [4] T.Y. H. Wong, F. Girard, T.P.K. Vanderhoek WO03/075379 A2.
- [5] K. Onda, K. Ichikara, M. Nagahama, Y. Minamoto, T. Araki, *J. Power Sources* 164 (2006) 1–10.
- [6] H.K. Lee, H.Y. Choi, K.H. Choi, J.H. Park, T.H. Lee, *J. Power Sources* 132 (2004) 92–98.
- [7] G.E. Benson, A.W. Ballantine, J.W. Parks, W.J. Zielinski, E.T. White, R.A. Sinuc, US 20,040,058,209.
- [8] T. Murahashi, M. Naiki, E. Nishiyama, *J. Power Sources* 162 (2006) 1130–1136.
- [9] S.S. Kocha, J.D. Yang, J.S. Yi, *AIChE J.* 52 (2006) 1916–1925 T. Sakai, H. Takenaka, E. Torikai, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 88–92.
- [10] Pandey RN. Catalytic conversion of methane to hythane. *Fuel Energy Abstr* 1997;38:86.
- [11] Doucet R, Gardner CL, Ternan M. Separation of hydrogen from hydrogen/ethylene mixtures using PEM fuel cell technology. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:998e1007.
- [12] Ibeh B, Gardner C, Ternan M. Separation of hydrogen from a hydrogen/methane mixture using a PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:908e14.
- [13] Onda K, Ichihara K, Nagahama M, Minamoto Y, Araki T. Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane. *J Power Sources* 2007; 164:1e8.

- [14] Onda K, Araki T, Ichihara K, Nagahama M. Treatment of low concentration hydrogen by electrochemical pump or proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources* 2009;188:1e7.
- [15] Grigoriev SA, Millet P, Fateev VN. Evaluation of carbon-supported Pt and Pd nanoparticles for the hydrogen evolution reaction in PEM water electrolyzers. *J Power Sources* 2008;177:281e5.
- [16] Alberti G, Casciola M. Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects. *Solid State Ionics* 2002;145:3e16.
- [17] Costamagna P, Yang C, Bocarsly AB, Srinivasan S. Nafion 115-zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100C. *Electrochim Acta* 1998; 47:1023e33.
- [18] Grigoriev SA, Fateev VN, Millet P, Korobtsev SV, Porembskiy VI, Pepic M, et al. Hydrogen safety aspects related to high-pressure PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:5986e91.
- [19] Ji-Seok Kim, Jeong-Bin Park, Yun-Mi Kim, Sung-Hoon Ahn, Hee-Young Sun, Kyung-Hoon Kim, Tae-Won Song (2008). *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 9:39.
- [20] U. S. Department of Energy (2000), *Transportation Fuel Cell Power Systems*, 2000
- [21] Annual Progress Report. U. S. Department of Energy, Washington, D. C.  
Xiangou Li, Imran Sabir (2005) *Int J Hydrogen Energy* 30:359.
- [22] Larry Frisch (2003). Dow Corning Corporation. PEMFC Stack Sealing Using Silicone Elastomers. SAE TECHNICAL PAPER SERIES 2003-01-0801.
- [23] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow (2004). *J Power Sources* 127:222
- [24] Z. Qi, A. Kaufman (2003) *J Power Sources* 113:37.
- [25] S. Lister, G. McLean (2004) *J Power Sources* 130: 61.

- [26] G. Hinds (2005). Preparation and characterization of PEM fuel cell electrocatalysis: A Review. National Physical Laboratory Report. Inglaterra
- [27] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert (2003) En: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals and Applications, Volumen 3. Editado por Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm. John Wiley & Sons, Inglaterra
- [28] Trung V. Nguyen, Ralph E. White (1993) J Electrochem Soc 140: 2178.
- [29] W.T. Grubb, Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ, p. 5, 1957; U.S. Patent No. 2,913,511, 1959.
- [30] F. Barbir (2005) PEM Fuel Cells. Theory and Practice. Elsevier Academic Press, USA.
- [31] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld (1991) J. Electrochem. Soc. 138:2334.
- [32] McKee, D.W. and Scarpellino, A.J. Jr (1968) ) Electrocatalysis for Hydrogen/ carbon monoxide fuel cell anodes. III The behavior of supported binary noble metals Electrochem Technol, (3-4), 101-105
- [33] Wang, K., Gasteiger, H.A., Markovic, N.M., and Ross, P.N., Jr (1996) On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. Electrochim., Acta, 41 (16), 2587-2593
- [34] Niedrach, L.W., McKee, D.W., Paynter, J., and Danzig, I.F. (1967) Electrocatalysis for Hydrogen/ carbon monoxide fuel cell anodes. II. The platinum-rhodium and platinum-iridium system.. Electrochem Technol, 5 (9-10), 419-423.
- [35] 12. S. Dutta, S. Shimpalee, J. W. Van Zee (2000) J App Electrochem 30:135.
- [36]. Dannenberg, Ekdunge, Lindbergh (2000) J App Electrochem 30:1377.

- [37]. S. Shimpalee, S. Dutta, J. W. Van Zee (2001) *Int. J. Heat Mass Transfer* 44:2029.
- [38] Lee, S.J. Mukerjee, S., Ticianelli, E.A., and McBreen, J. (1999) Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cell. *Electrochim. Acta*, 44 (19), 3283-3293
- [39] Niedrach, L.W., Mckee, D.W., Paynter, J., and Danzig, I.F. (1967) Electrocatalysis for Hydrogen/ carbon monoxide fuel cell anodes. *Electrochem Technol*, (7-8), 318-323
- [40] A. Alvarez, C. Guzmán. A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, R. Pedicini, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga. *J. Power Sources* 196 (2011) 5394.
- [11] F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer. USA. 2009.
- [42] B. P. Tripathi, V. K. Shahi. *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 945.
- [43] A. Carbone, R. Pedicini, G. Portale, A. Longo, L. D'Ilario, E. Passalacqua. *J. Power Sources* 163 (2006) 18.
- [44] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El. Kissi, J. Guindet, J.-Y. Sanchez. *J. Power Sources* 153 (2006) 198-209.
- [45] A. Iulianelli, A. Basile. *Int. Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15241.
- [46] A. S. Arico, V. Baglio, V. Antonucci, *Direct Methanol Fuel Cells*, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010.
- [47] P. M. Rao, A. Wolfson, S. Kababya, S. Vega, M.V. Landau, *J. Catal.* 2005, 232.

CAPITULO II  
***METODOLOGÍA***

## **Resumen**

Las membranas evaluadas en este capítulo fueron preparadas utilizando el 1% en peso de los óxidos metálicos ( $ZrO_2$  y  $HfO_2$ ) dispersos en Nafion utilizando la técnica de sol-gel, mientras que las membranas elaboradas a base de SPEEK fueron desarrolladas y modificadas utilizando el método Doctor-Blade mediante la adición de SBA-15 (óxido de silicio mesoporoso) y PWA (ácido fosfotúngstico) . Ambos tipos de membrana fueron previamente caracterizados fisicoquímicamente y posteriormente evaluados electroquímicamente tanto en Celda de combustible, como compresor electroquímico. Este capítulo explica la metodología que se siguió para la evaluación de las membranas, así como los parámetros evaluados y su interpretación para los dos sistemas PEM.

## II.1 Síntesis de membranas

### II.1.1 Síntesis de membranas de Nafion

Para la síntesis de membranas elaboradas con Nafion® como base, se utilizó una mezcla de metanol (99.9% J. T. Baker) y agua destilada en una proporción 4:1, posteriormente se realiza la inclusión de material inorgánico utilizando cloruros de sales, hafnio (98% Sigma-Aldrich), circonio (99.99% Sigma-Aldrich) y lantano hepta hidratado (J: T: Baker) procediendo con una agitación constante hasta obtener una solución homogénea, una mezcla Nafion® PFSA 2020 (Sigma-Aldrich), en solución 20% wt en alcoholes alifáticos y agua (34 % de agua) es agregada a la solución a una velocidad de 1200 rpm y a una temperatura de 50°C por el periodo de una hora. Aplicando el método sol-gel se obtiene una membrana de Nafion® compositas con sales inorgánicas.

Se presenta en la figura III.1 el diagrama de la elaboración de las membranas modificadas con óxidos metálicos utilizando el método sol-gel.

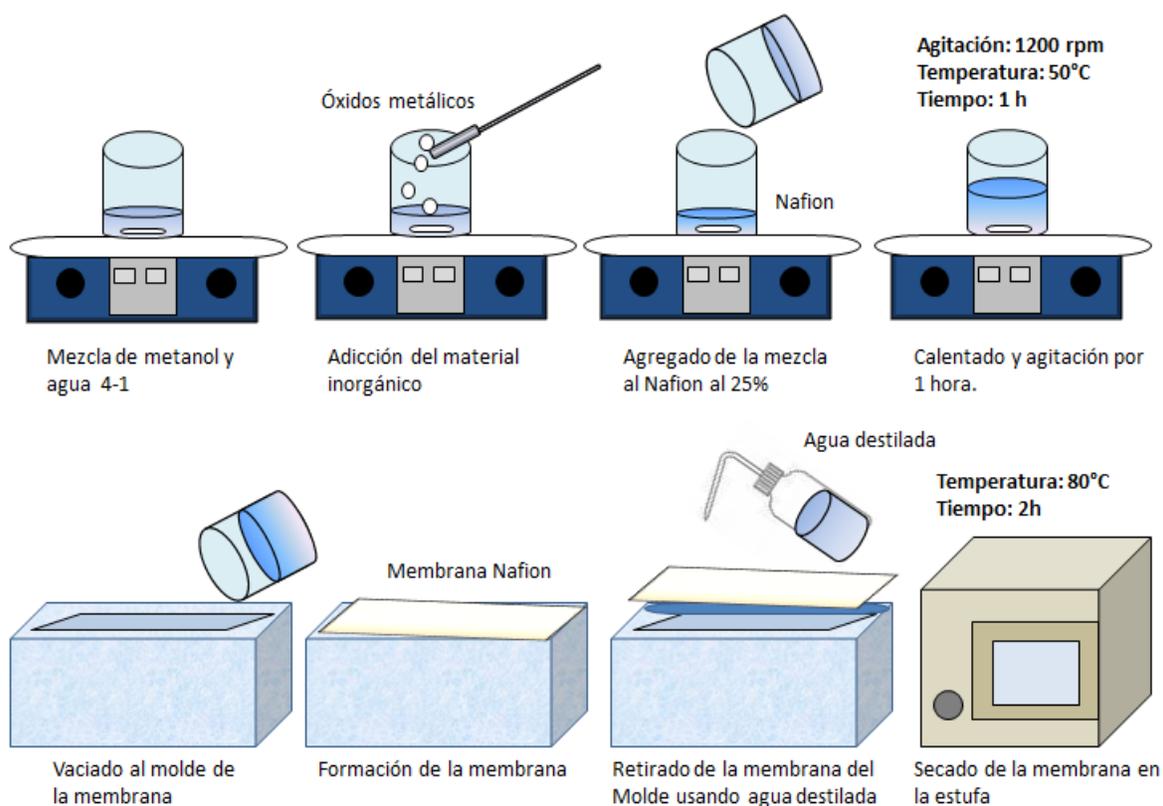


Figura II.1 Diagrama de síntesis de membranas de Nafion modificadas con óxidos metálicos utilizando el método sol-gel.

### III.1.2 Síntesis de membranas S-PEEK

Las membranas elaboradas con S-PEEK como polímero base, se sintetizaron mediante la técnica de Doctor-Blade (figura III.2). Se utilizó PEEK (Victrex) disuelto en ácido sulfúrico (98% Sigma-Aldrich) obteniendo un grado de sulfonación inferior al 50%. Se procedió con la filtración utilizando agua destilada fría hasta la obtención de una solución neutra. El producto se secó en un horno a vacío a temperatura de 70°C y 120°C por un periodo de 8 y 2 horas.

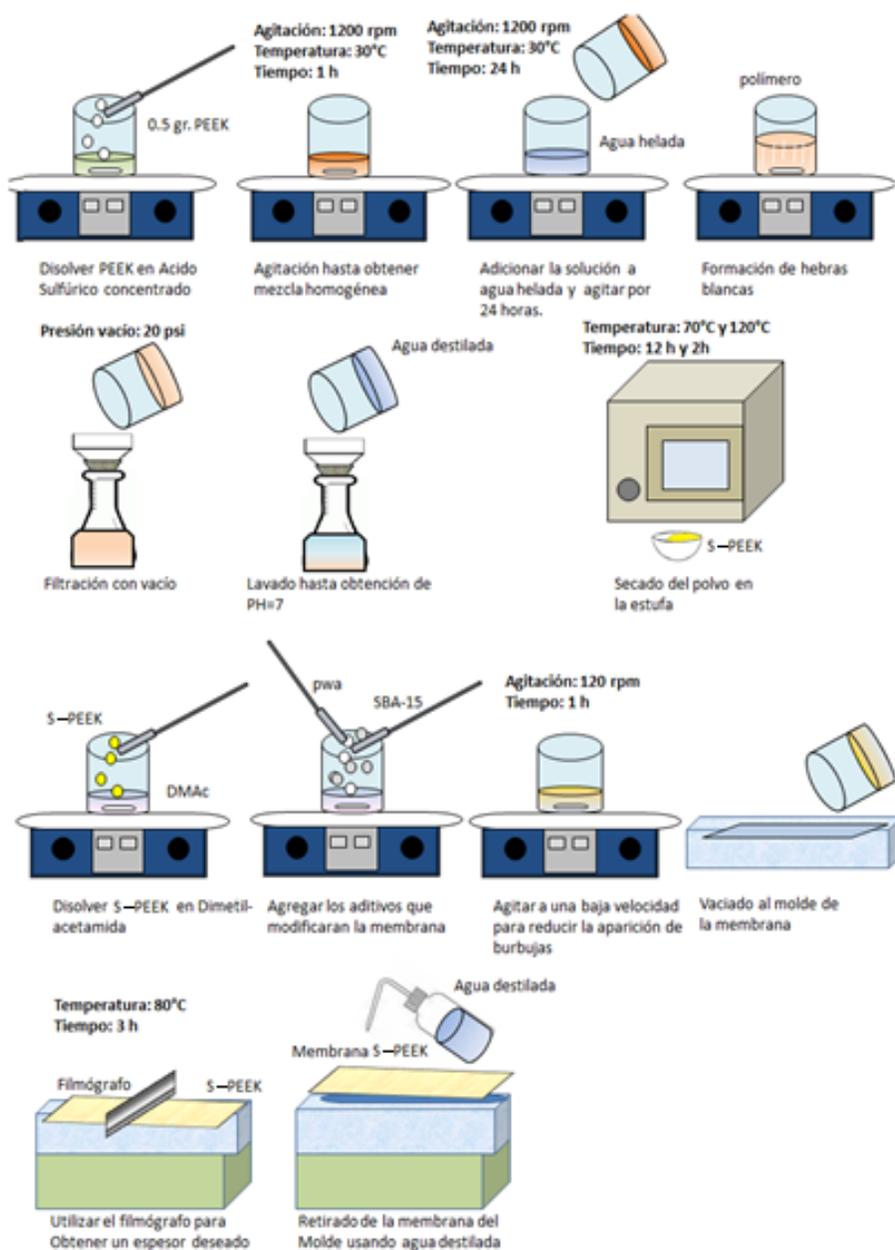


Figura II.2 Diagrama de síntesis de membranas de S-PEEK modificadas con PWA y SBA-15 utilizando el método Doctor-Blade.

Para la síntesis de las membranas S-PEEK compositas, se sintetizó el SBA-15 por el método de Sol-Gel en condiciones ácidas. Para ello se utilizó el copolímero Pluronic 123 (BASF) disuelto en HCl 4 M. Se añadió Tetraetilortosilicato (TEOS, 98%, Sigma Aldrich) a la solución y se mantuvo en agitación a 35 °C durante 24 horas. Este producto se transfirió a un recipiente de polipropileno y se mantuvo a 80°C durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró y lavó con agua desionizada, posteriormente se secó a temperatura ambiente por al menos 24 horas y después a 110 °C durante 18 horas, para finalmente ser calcinado a 500 °C durante 5 horas para remover el surfactante.

El PWA (Sigma Aldrich) fue soportado en SBA-15 mediante impregnación en una proporción 3:7 % en peso. Se disolvió el PWA en agua destilada y posteriormente se agregó el SBA-15 y se mantuvo en agitación ultrasónica durante 3 horas. Se evaporó el agua a 30 °C y el polvo obtenido se secó a 300 °C durante 2 horas.

Para verificar la estabilidad del heteropoliácido en el SBA-15, se dispersó en agua desionizada una muestra de 0.5 g de este polvo, se mantuvo en agitación durante 15 minutos, después se filtró y secó a 80 °C para finalmente medir de nuevo sus propiedades texturales por BET.

Las membranas S-PEEK compositas se prepararon con concentración de 5,10 y 15 % en peso de SBA-15, y 10 % en peso de PWA/SBA-15. En adelante las membranas S-PEEK se identificarán de la siguiente manera: S1 = S-PEEK, S2 = S-PEEK + SBA-15 (5 % peso), S3 = S-PEEK + SBA-15 (10% peso), S4 = S-PEEK + SBA-15 (15 % peso), S5 = S-PEEK + PWA/SBA-15 (10 % peso SBA-15).

### **II.3 Caracterización fisicoquímica del SBA-15**

Las propiedades superficiales de los materiales de carga inorgánica se analizaron por medio de isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K empleando un Micromeritics TriStar 3000. El área superficial se calculó según la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El SBA-15 y PWA/SBA-15, también se caracterizaron por difracción de rayos X mediante un difractómetro automatizado de rayos X Philips (modelo PW3710) con fuente de radiación Cu K $\alpha$ . Los ángulos 2 $\theta$  Bragg se escanearon entre 5 ° y 100 ° 2 $\theta$ .

## II.3 Caracterización fisicoquímica de las membranas

### III.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

La espectrometría de infrarrojos (espectroscopia IR) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional [1].

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración [2]. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag [1,2].

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general,  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma. Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos

con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas [2].

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR (con todas las longitudes de onda de pista utilizada) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva) [3,4].

Los espectros de infrarrojo de las membranas fueron colectados usando un espectrofotómetro de infrarrojo FTIR modelo NEXUS de marca Thermo Nicolet, en el rango espectral de 4000 - 600 nm.

### **II.3.2 Determinación del porcentaje de Hidratación.**

La absorción y el transporte de agua en las membranas de intercambio protónico en el interior de los dispositivos con tecnología tipo PEM es críticamente importante para su operación [5-8], afectando tanto el estado de equilibrio y la respuesta dinámica. Se requiere la hidratación de membrana para una alta conductividad de protones. El agua es introducida en el interior de la membrana desde el ánodo o el cátodo (en caso de ser una celda de combustible) se suministra ya sea desde alimentaciones humidificadas o del agua producto generado en el cátodo y se difunde a través de la membrana de alta concentración a baja.

Se requiere hidratación de las membranas para la obtención de una alta conductividad de protones necesaria para la operación del sistema. La captación de agua por el polímero se traduce en hinchazón volumétrica también conocida como swelling [9,10].

La hidratación (Water uptake (Wup%)) y el factor de hinchamiento (swelling) [11,12] se determinaron por la diferencia entre peso húmedo y el peso en seco de la membrana. La masa seca se obtuvo manteniendo las membranas híbridas en un horno al vacío a 80 °C durante 2 h, sucesivamente, se sumergen en H<sub>2</sub>O destilada a temperatura ambiente durante 24 h, obteniendo así la masa húmeda. Para obtener el Wup(%) a 50, 80 y 100 °C la muestra se mantuvo en agua destilada durante 2 horas, respectivamente, a las temperaturas correspondientes, siempre a través de la

diferencia de peso entre las muestras en seco / húmedo. Las ecuaciones utilizadas son las siguientes es:

$$Wup(\%) = \left( \frac{M_{humedo} - M_{seco}}{M_{seco}} \right) \times 100 \quad (III.1)$$

$$swelling = \left( \frac{M_{humedo}}{M_{seco}} \right) \quad (III.2)$$

Donde  $M_{húmedo}$  y  $M_{seco}$  son los pesos húmedo y seco a las temperaturas correspondientes. El por ciento en volumen y área se calculan con la misma ecuación y bajo los mismos parámetros de tratamiento de la muestra.

#### **II.4 Elaboración de electrodos y ensamble membrana-electrodo (MEA)**

Antes de realizar el ensamble membrana-electrodo, el polímero se sometió a un tratamiento de activación o purificación (figura II.3). Es necesario que la membrana de intercambio protónico se someta a este procedimiento para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. Para este proceso se sumergieron las membranas en soluciones al 5% de ácido nítrico (66.5% J. T. Baker), peróxido de hidrógeno al 3% (30% J.T. Baker) y ácido sulfúrico al 0.5 M (97.5% Sigma-Aldrich) a una temperatura de 80°C por un periodo de 30 minutos, enjuagando con agua destilada respectivamente, para un posterior secado de dos horas a 80°C [13].

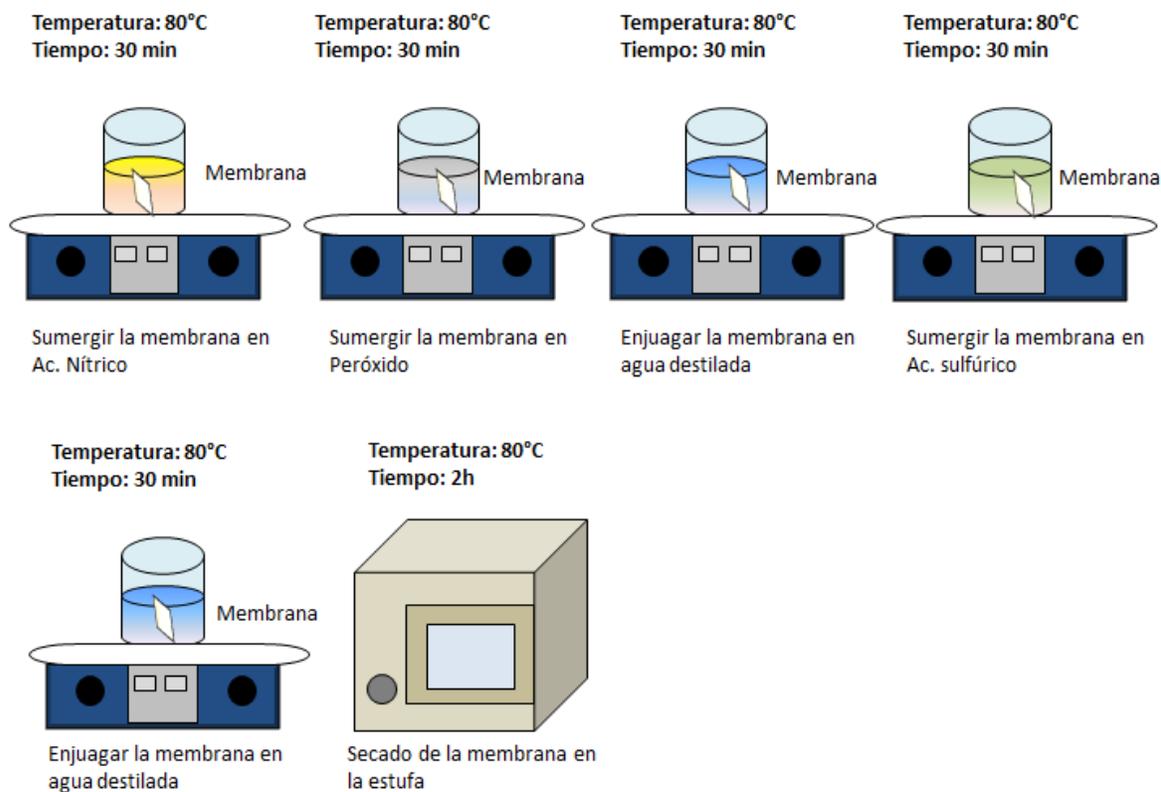


Figura II.3 Diagrama de activación de membranas.

Los electrodos se prepararon mediante la técnica de depósito de cold-spray utilizando un aerógrafo, la capa catalítica se obtuvo mezclando Pt/C (20% E-TEEK), correspondiente a un 67% de material electrocatalítico, mientras que el restante se utilizó Nafion<sup>®</sup> en solución alcohólica (5% Sigma-Aldrich) y utilizando como disolvente alcohol isopropílico (98.9% Sigma-Aldrich). Una carga de Pt de 1 mg/cm<sup>2</sup> se utilizó en el lado del ánodo y cátodo respectivamente. La tinta catalítica fue dispersada sobre los difusores de papel carbón (Sigracet<sup>®</sup> 35 BC DLS Ion-Power) [14]. Se prosiguió a colocar la MEA sin utilizar prensado, ya que se obtuvieron mejores resultados sin utilizar esta forma de unión de los elementos. Se presenta el diagrama de la elaboración del MEA en la Figura II.4.

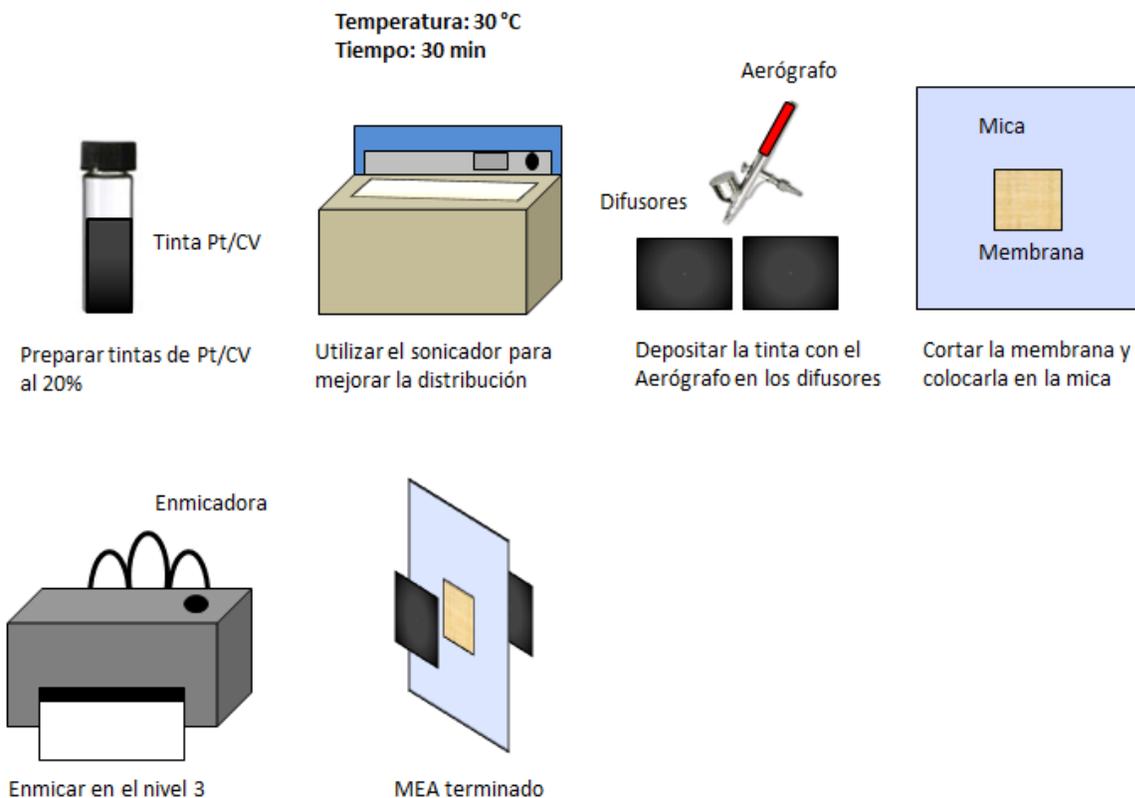


Figura II.4 Método de elaboración de MEA.

## II.5 Caracterización electroquímica de las membranas

### II.5.1 Caracterización electroquímica en celda de combustible

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda comercial de grafito (ElectroChem Inc.) de 5 cm<sup>2</sup> conectada a una estación de gases Compucell Fuel Cell Test System (ElectroChem Inc.). Los ensambles membrana-electrodo preparados con las diferentes membranas fueron probados a temperatura ambiente con gases a 15 psi absolutos y humedad relativa de 100 %. Los flujos de gas se fijaron en 120 ml/min de hidrógeno y 300 ml/min de oxígeno, utilizando el grado 5.0 ultra alta pureza para ambos gases [15,16]. Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica desde el potencial de circuito abierto hasta 0.2 V, utilizando una velocidad de barrido de 50 mV / s durante un periodo de 50 ciclos. Se desarrollaron Voltamperometrías lineales utilizando el potencial de circuito abierto como referencia hasta 0.2 V, empleando la velocidad de barrido de 50 mV/s. Posteriormente se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia a circuito abierto utilizando una frecuencia de 100 KHz a 0.1 Hz empleando una amplitud de onda de 10 mV. Las curvas de polarización se registraron por medio

de un software PGES incorporado al potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 y Booster 20A acoplados a la estación de pruebas y la resistencia de la celda se midió con el software FRA del Autolab PGSTAT 302.

En la figura II.5 se observa el diagrama de la caracterización en celda de combustible.

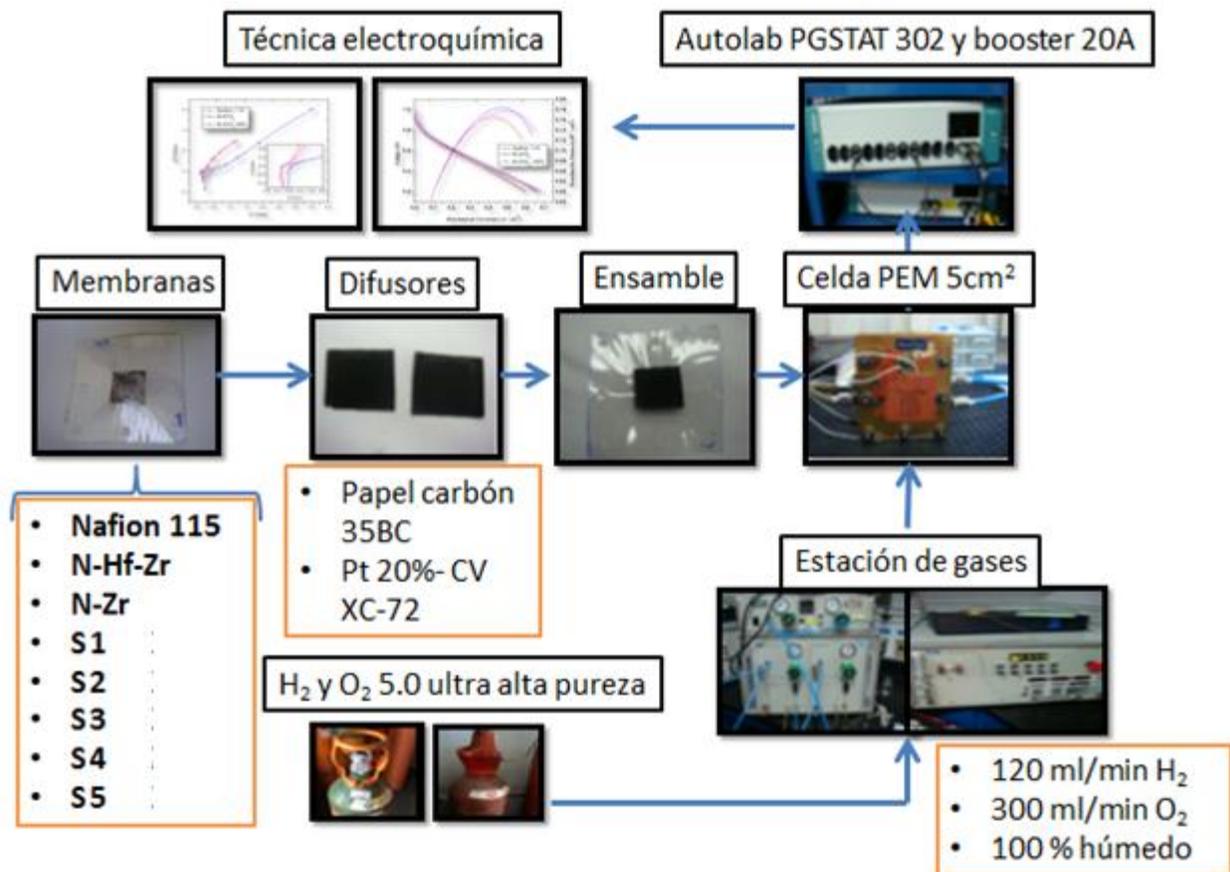


Figura II.5 Diagrama de evaluación electroquímica en celda de combustible.

La evaluación del desempeño de una celda de combustible en forma global desde el punto de vista práctico, puede consistir simplemente en una curva de corriente-potencial. El análisis de la curva puede evidenciar problemas como la resistencia interna, mezcla de gases a través del electrolito y del transporte de masa. Para conocer los detalles específicos del comportamiento de los electrocatalizadores y distribución de los reactantes, es necesario aislar el componente y realizar estudios dirigidos al problema empleando las técnicas adecuadas [17]. Una curva corriente-potencial, también llamada curva de polarización es el resultado de un experimento realizado bajo condiciones de corriente continua. En la figura II.6 se muestra una curva de polarización típica. Lo primero que se observa en esta curva es que el potencial de

circuito abierto es decir, el valor a corriente nula es mucho menor que el esperado teóricamente (III.3). En medio ácido, el potencial esperado de la celda será cercano a ~1.23 V, aunque raramente son observados potenciales superiores a 1.0 V. Estas pérdidas de potencial son frecuentemente llamadas polarización, sobrepotencial o sobrevoltaje ( $\eta$ ), y se clasifican en:

- **Polarización por activación.** Ocurre cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por una cinética lenta, es decir, la polarización por activación está directamente relacionada con las velocidades de las reacciones electroquímicas [17, 18]
- **Polarización Óhmica.** Se debe a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito, a la resistencia eléctrica de los materiales de la celda y a las interconexiones. Estas se pueden disminuir reduciendo la distancia entre los electrodos e incrementando la conductividad iónica del electrolito. En una celda de combustible PEM la conductividad iónica del electrolito está en función principalmente del contenido de agua y de la temperatura de la celda.
- **Polarización por concentración.** En corrientes elevadas se observa una acentuada caída de potencial debido a limitaciones en el transporte de masa. Estas limitaciones pueden ocurrir de diversas maneras: I) el gas reactante, cuya demanda en esta región de potencial aumenta, puede tener acceso limitado al electrodo, II) el gas reactante puede tener su acceso limitado al catalizador por procesos de difusión en el agua producto de la reacción catódica y III) la conductividad iónica puede limitar el acceso de iones que participan en la reacción.

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

$$V = E - \Delta V_{Ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans} \text{ (III.3)}$$

$$V = E - ir - A \ln \left( \frac{i+i_n}{i_0} \right) + m \exp(n_i) \text{ (III.4)}$$

En esta ecuación:

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

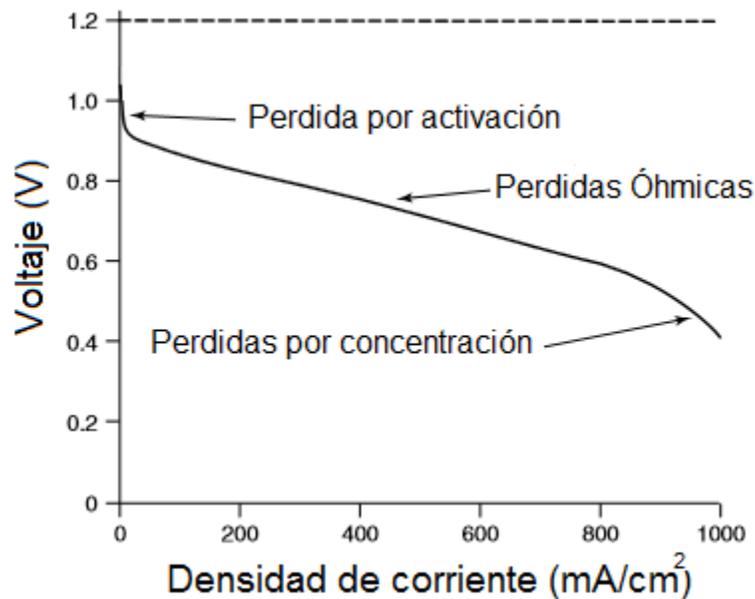


Figura II.6 Curva de polarización teórica de una celda de combustible.

### II.5.2 Caracterización electroquímica en compresión de hidrógeno

La caracterización electroquímica se realizó empleando una celda comercial de grafito (ElectroChem Inc.) de 5 cm<sup>2</sup> acondicionada como compresor electroquímico de hidrógeno, conectada a una estación de gases Compucell Fuel Cell Test System (ElectroChem Inc.). Se evaluaron los MEAs a condiciones de temperatura ambiente y a una presión de 1 psi absoluto empleando hidrógeno con una humedad relativa del 100%. Se suministró un flujo de gas de 120 ml/ min de H<sub>2</sub>, utilizando el grado 5.0 ultra alta pureza. Se empleó la técnica de cronoamperometría para la obtención de las curvas de polarización aplicando diferentes potenciales (0.1-0.6 V), se registraron por medio de un regulador contrapresión (swagelok) las presiones obtenidas cada 30 segundos por un periodo 600 segundos [19-20]. Las mediciones fueron elaboradas

utilizando el software PGES incorporado al potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 y Booster 20A acoplados a la estación de pruebas. Se muestra un diagrama de la caracterización en la figura II.7.

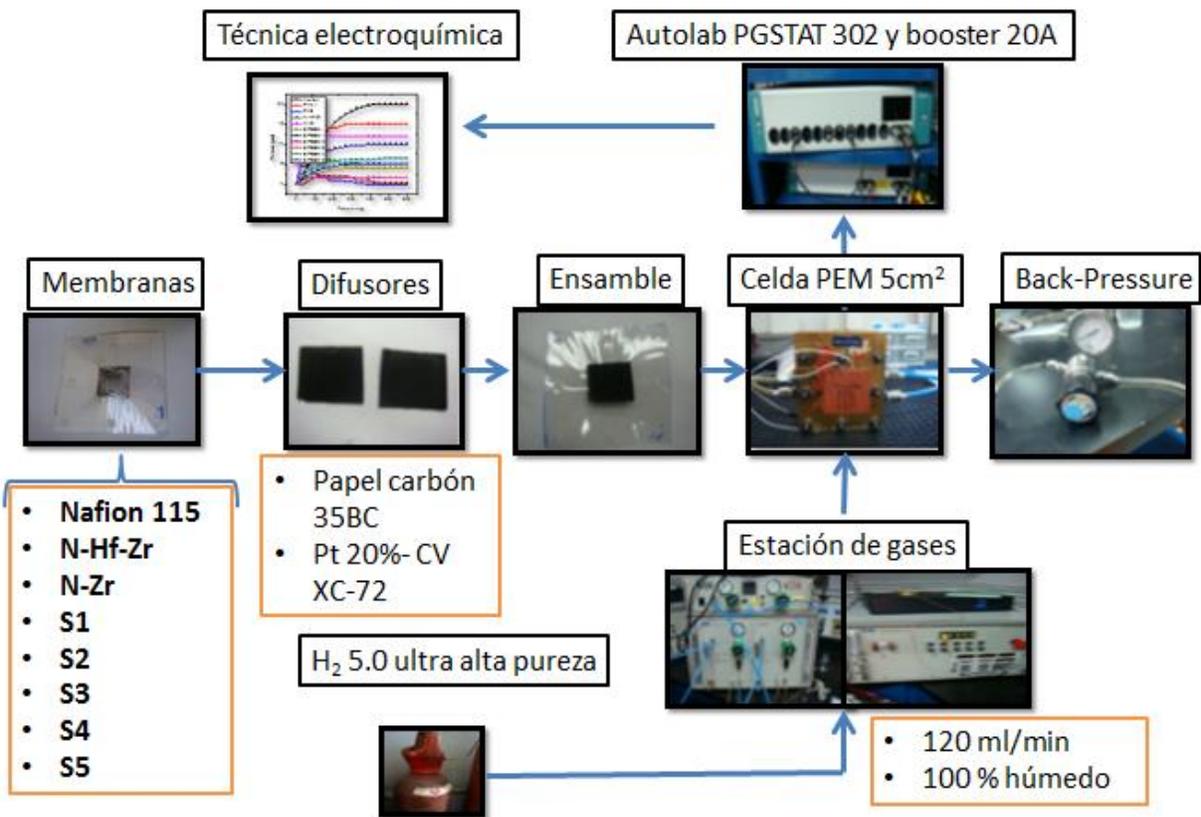


Figura II.7 Diagrama de evaluación en compresión electroquímica.

## Referencias

- [1] F. Pereira, K. Valle, P. Belleville, A. Morin, S. Lamertt, C. Sanchez, *Chem. Mater*, 20 (2008) 1710-1718.
- [2] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, *Vib. Spectrosc.*, 26 (2001) 215-221.
- [3] V. D. Noto, R. Glibizi, E. Negro, G. Pace, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24972-24986
- [4] M. Faroque, A. Kush, S. Abens, *Sep. Sci. Technol.* 25 (1990) 1361–1373.
- [5] F. Barbir, *Hemijaska Industrija* 53 (1999) 426–433.
- [6] S.H. Langer, R.G. Haldeman, US Patent 3,475,302 (1969).
- [7] H.J.R. Maget, US Patent 3,489,670 (1970).
- [8] J. Winnick, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, vol. 1, VCH, New York, 1990, pp. 205–248.
- [9] H. Matsumoto, T. Suzuki, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 116 (1999) 99–104.
- [10] H. Iwahara, *Solid State Ionics* 125 (1999) 271–278.
- [11] J. Winnick, *Chem. Eng. Prog.* 89 (1990) 41–46.
- [12] S.H. Langer, R. Haldeman, *Science* 142 (1963) 225–226.
- [13] I. Gatto, A. Saccá, A. Carbone, R. Pedicini, F. Urbani, E. Passalacqua., *J. Power Sources*, 171 (2007) 540-545.
- [14] A. Alvarez, C. Guzmán, I. Gatto, A. Saccá, A. Carbone, R. Pedicini, F. Urbani, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, *J. Power Sources* 196 (2011) 5394-5401.
- [15] H. Maeda, H. Fukumoto, K. Mitsuda, H. Urushibata, M. Enami, K. Takasu, *Proceedings of the Fuel Cell Seminar, Orlando, FL, Courtesy Associates, Washington, DC*, 1996, pp. 272–275.
- [16] J.M. Sedlak, J.F. Austin, A.B. LaConti, *Int. J. Hydrogen Energy* 6 (1981) 45–51.



## CAPITULO III

### *Resultados*

### III.1 Caracterización del filler (SBA-15 y PWA/SBA-15)

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales del filler se muestran en la Figura III.1. El patrón de difracción del PWA corresponde al cristal estructurado en otros lugares reportados [1]. El SBA-15 y PWA / SBA-15 tienen una amplia reflexión en aproximadamente  $2\theta = 24^\circ$ , característico del sílice amorfo. Los picos característicos del PWA están ausentes en el patrón de difracción de PWA / SBA-15, por lo tanto, el PWA podría encontrarse dentro de los poros de SBA-15. En el  $\text{SiO}_2$  (200-300  $\text{m}^2/\text{g}$ ) la fase cristalina de un heteropoliácido aparecen sólo a cargas superiores a 20% en peso [2]. En los materiales mesoporosos tales como MCM-41 de sílice (1250 $\text{m}^2/\text{g}$ ) los picos de PWA sólo se observan con cargas superiores a 50% en peso, el análisis TEM revela que el PWA se encuentra principalmente dentro de los canales MCM-41[2]. Dada la solubilidad del PWA en agua, no es posible concluir a partir de los patrones de difracción de rayos X, si el heteropoliácido se encuentra en los poros de SBA-15.

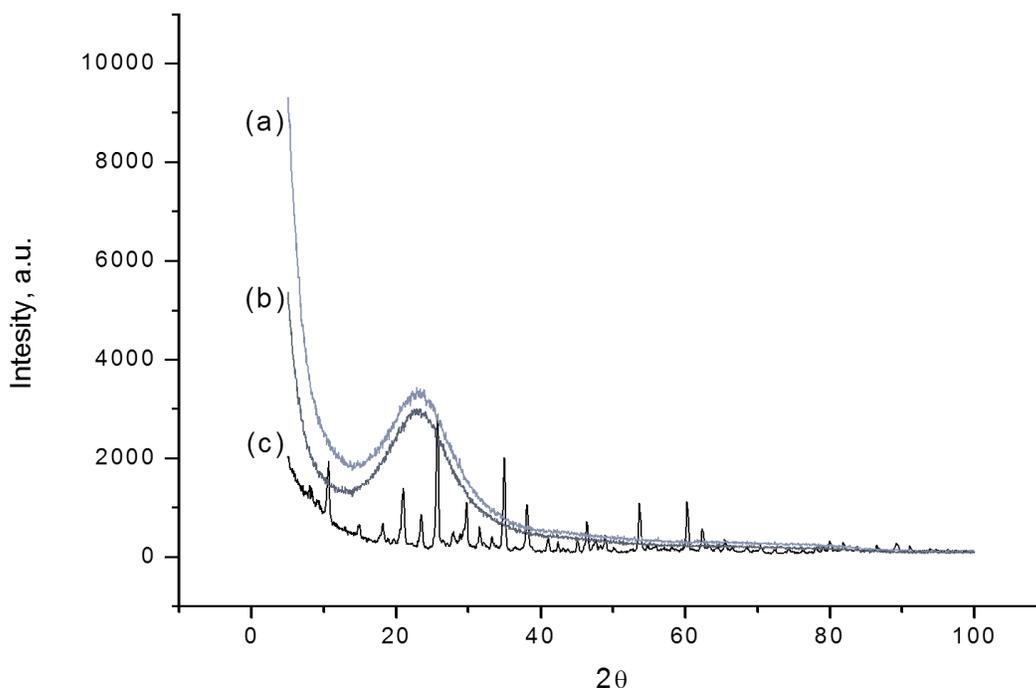


Figura III.1 Patrones de XRD en el filler (a) SBA-15, (b) SBA-15+PWA, (c) PWA

Las propiedades superficiales de los materiales se muestran en la Tabla III.1. Como se esperaba, el SBA-15 tiene un área superficial alta, que disminuye una vez que se incorpora el PWA (PWA / SBA-15); esto se puede atribuir a la introducción de las partículas del heteropoliácido en los canales de soporte [3]. Con el fin de verificar la

estabilidad de PWA soportado sobre SBA-15; una muestra de 0.5 gr de PWA / SBA-15 se dispersó bajo agitación continua en agua desionizada durante 15 minutos, y luego se filtró y se secó a 80 ° C durante la noche, finalmente se midieron nuevamente las propiedades superficiales (PWA / SBA-15 lavados).

Después de lavar una muestra de PWA/SBA-15, el área superficial y el diámetro de poro se incrementó cerca de los valores del SBA-15, lo que indica que el PWA no es estable dentro del soporte. Esto no es necesariamente reproducible una vez que el PWA/SBA-15 se incorpora en el polímero

Tabla III.1 Propiedades superficiales de los materiales (filler).

Filler Inorgánico	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro del poro (nm)
SBA-15	782	9.4
PWA	5	2.7
SBA-15/PWA H <sub>2</sub> O	289	7.7
PWA/SBA-15 Lavado	852	9.3

### III.2 Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) en números de onda de 4000-600 cm<sup>-1</sup> para las membranas modificadas a base de Nafion se obtuvieron, analizado y comparado con la membrana Nafion 115 [4]. Los espectros de IR de las membranas se representan en la figura III.2. Los espectros de las membranas modificadas presentan un incremento en la intensidad máxima de las bandas debido a la incorporación de la carga inorgánica [5]. Las estructuras principales de vibración asociada a la membrana de N115 se encuentran en todas las membranas modificadas, las dos vibraciones de estiramiento CF<sub>2</sub> de la columna vertebral de PTFE se puede observar a 1199 cm<sup>-1</sup> y 1146 cm<sup>-1</sup>. Las bandas observadas en 1055 y 967 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a vibraciones de estiramiento de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y C-O-C, respectivamente [6].

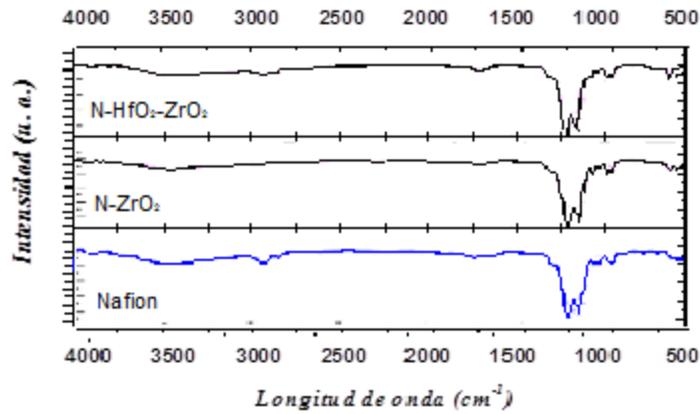


Figura III.2 Espectro FT-IR de Nafion y las membranas de N-ZrO<sub>2</sub> y N- ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> al 1%

La Figura.III.3 ilustra el espectro FT-IR de las membranas S-PEEK modificadas por adición de materiales inorgánicos, comparada con una membrana S-PEEK. Los picos de absorción aparecen a 1188 cm<sup>-1</sup> y a 1643 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos de Ar-O-Ar y Ar-C(=O)-Ar, indicando que la estructura de la éter cetona aparecen en las muestras. Puede observarse el pico de absorción del anillo de benceno a 1472 cm<sup>-1</sup>, mientras que el estrechamiento simétrico del pico de absorción a 1224 cm<sup>-1</sup> es producido debido a la banda del grupo O=S=O, así también, los grupos sulfónicos S=O son representados por el pico de absorción a 1023 cm<sup>-1</sup>. Estos picos son característicos en todas las membranas a base de S-PEEK [7]. Los picos de absorción de SiO<sub>2</sub> en los espectros de las membranas compósitas usando SBA-15 no pudieron ser identificados debido a la superposición con las bandas de absorción del S-PEEK. Para el PWA, hay cuatro picos característicos: el estiramiento de banda presente a 1079 cm<sup>-1</sup> debido al enlace P-O, la banda debido al oxígeno terminal presente a 984 cm<sup>-1</sup> y las bandas de los oxígeno puente en 889 cm<sup>-1</sup> y 806 cm<sup>-1</sup>, respectivamente [8, 9].

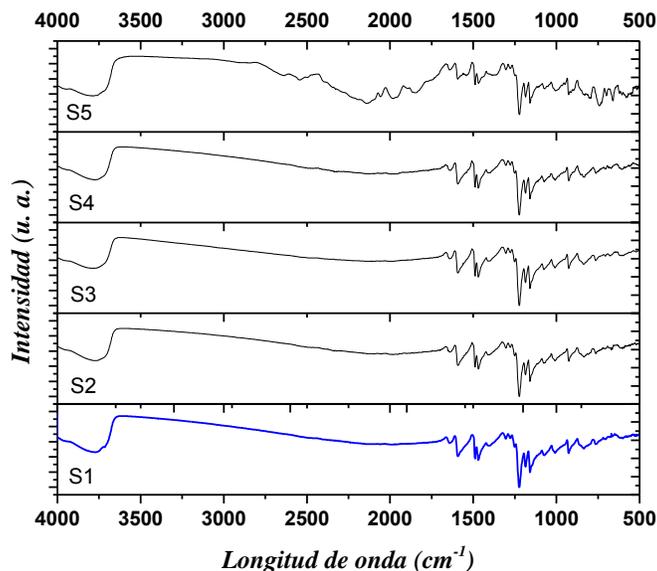


Figura III.3 Espectro FT-IR de S-PEEK y las membranas de S-PEEK modificadas con SBA-15 y PWA.

### III.3 Retención de agua

La hidratación en las membranas híbridas, se determinó a partir del peso seco y húmedo de la membrana de acuerdo a la ecuación II.1 a dos diferentes temperaturas [10-12]. La relación de valores de retención de agua de las membranas híbridas en función de la temperatura se muestra en la Figura III.8, así como la de Nafion 115.

Como se observa en la Figura III.4 todas las membranas híbridas muestran una hidratación superior a Nafion 115 a ambas temperaturas, lo que indica que la incorporación de los óxidos metálicos incrementa la capacidad de retención de humedad debido a la combinación de propiedades, ya sea por su carácter hidrofílico, carácter ácido, morfología, etc. Esto conlleva probablemente a mejor comportamiento en la aplicación en tecnología tipo PEM.

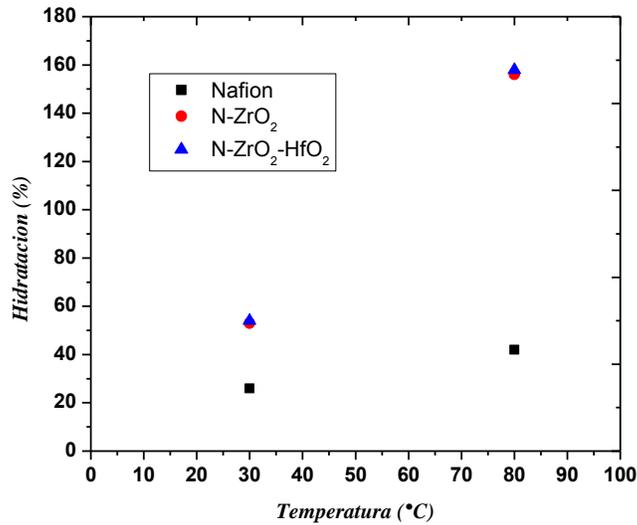


Figura III.4 Porcentaje de hidratación para las membranas a base de Nafion.

La relación de valores de retención de agua para las membranas modificadas con base S-PEEK se muestra en la Figura III.5 así como de la membrana S1. La membranas presenta una retención de agua mayor a ambas temperaturas, si se compara con las membranas modificadas con sílica reportadas por Sambandam (2007)[13], debido a que las propiedades de la membrana (propiedades estructurales, organización dominio iónico) pudieron ser modificadas por la incorporación de las cargas inorgánicas, aumentando así, la capacidad de retención de humedad por parte de las membranas, sin embargo un menor grado de retención de agua en comparación con la membrana sin modificar. La presencia de PWA disminuye la retención de humedad debido a que interactúa con los grupos hidroxilo del SBA-15 al interior de sus poros.

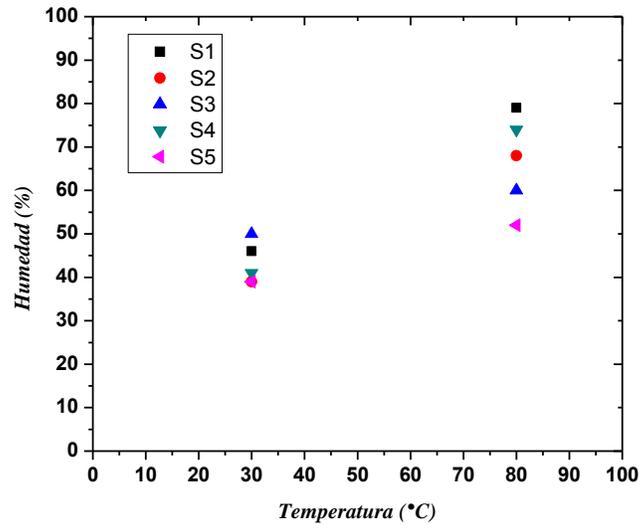


Figura III.5 Porcentaje de hidratación para las membranas a base de SPEEK

En la Tabla III.2 se observan los datos obtenidos a través de la medición de porcentaje de humedad y factor de hinchamiento.

Tabla III.1 Water uptake, swelling de las membranas				
Membrana	30 °C		80 °C	
	Wup	Sw	Wup	Sw
(S1) S-PEEK	46.05	1.24	79.3	1.49
(S2) S-PEEK + SBA15 5%	39.78	1.21	68.37	1.43
(S3) S-PEEK + SBA15 10%	50.84	1.37	60.16	1.39
(S4) S-PEEK + SBA15 15%	41.22	1.04	74.8	1.39
(S5) S-PEEK + SBA15 10%+PWA	39.92	0.99	52.15	1.26
Nafion 115	26	1.3	42	1.6
N-ZrO <sub>2</sub>	53	2.3	156	4.66
N-ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub>	54	2.4	158	4.71

### III.4 Evaluación electroquímica en celda de combustible

La caracterización electroquímica en términos de las curvas corriente se llevó a cabo como se describe en la sección II.5. En la figura III.6 se muestran las curvas de polarización obtenidas con las membranas modificada a base de Nafion comparadas con la respuesta de una membrana comercial Nafion 115 en condiciones

completamente hidratadas (100% HR) a 30°C. Se muestra evidentemente en la gráfica que la membrana con mayor rendimiento es la membrana modificada con N-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>, obteniendo una densidad de corriente de 0.7A, ligeramente superior al Nafion 115. Debido a su alto nivel de retención de humedad es posible que su comportamiento en condiciones de alta temperatura, desempeñe un trabajo más eficiente, en comparación con las membranas compósitas reportadas por Di Noto (2012) [14] y por Jalani (2012) [15], esto se puede aclarar mediante la gran cantidad de agua que almacena la membrana, por lo que la deshidratación provocada por las condiciones extremas pudiera no ser factor para su desempeño en celda de combustible.

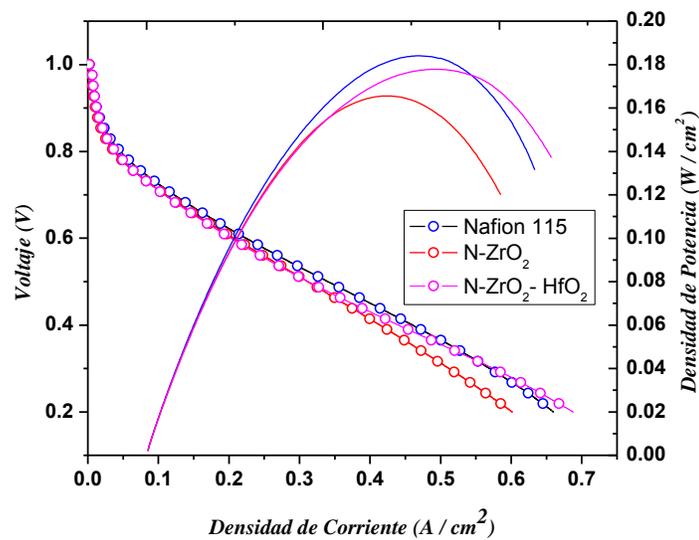


Figura III.6 Curvas de polarización de las membranas modificadas a base de Nafion comparadas con la membrana comercial Nafion 115 a  $T_{\text{cel}} = 30^{\circ}\text{C}$  y 100% de humedad relativa.

En las figuras III.7 se muestran las curvas de polarización de las membranas modificadas con SBA-15 y PWA utilizando como base S-PEEK, fueron realizadas en condiciones completamente hidratadas (100% HR) a 30°C. En cuanto a las membranas S-PEEK, el 10% en peso de SBA-15 (S3) en la membrana mostró un rendimiento superior a la S-PEEK (S1), 5% en peso de SBA-15 (S2), 15% en peso de SBA-15 (S4). Este comportamiento es coincidente con la absorción de agua y el factor de hinchamiento a 30 ° C. Si la cantidad de polímero disminuye, también lo hace el número de grupos sulfónicos disponibles, y por lo tanto también lo hace la capacidad de intercambio de

iones [1]. La adición superior al 10% de SBA-15 en la matriz de la membrana parece tener un comportamiento contraproducente, esto se puede observar en el área de la polarización óhmica en donde se debe a la resistencia al flujo de iones en el electrolito lo que se traduce como una menor conductividad protónica de la membrana la cual en una celda de combustible PEM está en función principalmente del contenido del agua y de la temperatura de la celda [16, 17]. Según los resultados de XRD del PWA/SBA-15, el heteropoliácido parece estar dentro de la SBA-15, por lo tanto, su capacidad de conductividad de protones no está "disponible" en PEMFC,

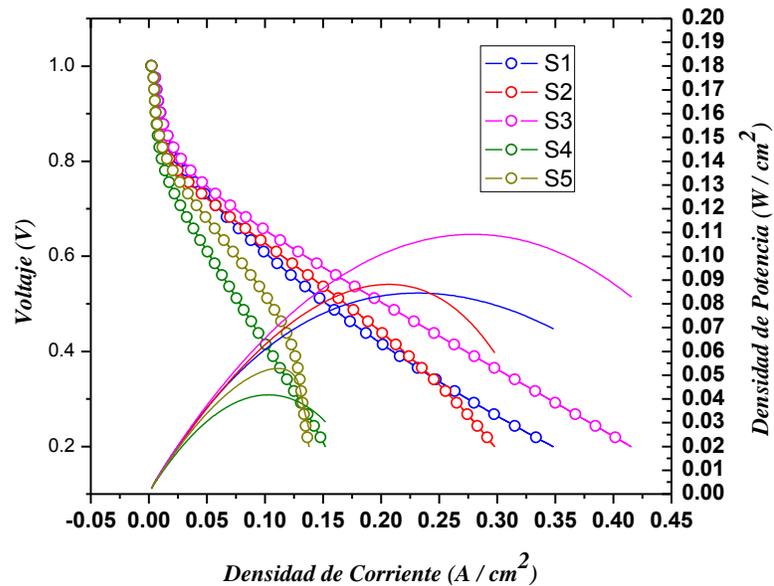


Figura III.7 Curvas de polarización de las membranas modificadas a base de S-PEEK comparadas con la membrana S1 a  $T_{cel} = 30^{\circ}C$  y 100% de humedad relativa.

Se realizaron pruebas de impedancia a alta frecuencia la cual es un subconjunto de la espectroscopía de impedancia y es usada para determinar la resistencia óhmica o interna de la celda de combustible. En esencia, es la impedancia de la celda electroquímica a una sola frecuencia, en general en orden de 1 kHz a 10 kHz. Recordando que a altas frecuencias la resistencia a la transferencia de carga es eliminada por la naturaleza capacitiva en la doble capa electroquímica y la resistencia por transporte de masa no es evidente debido al largo tiempo constante de los procesos limitados del transporte. Por lo tanto, solo la resistencia óhmica de la celda puede ser observada, debido a que su medición se realiza rápidamente y no es

apreciada una perturbación alguna de la celda, y es aplicable para la operación periódica durante la operación normal de una celda de combustible [18].

En la tabla III.3 se muestran los datos obtenidos de resistencias óhmicas de las membranas de intercambio protónico. Como es de esperarse la incorporación de óxidos metálicos en la matriz del Nafion no tiene un aumento significativo en la resistencia óhmica de la membrana, esto es debido a que son óxidos porosos e higroscópicos esto significa que contienen agua en su interior lo que promueve la movilidad del protón. Mientras que en las membranas compósitas de S-PEEK la resistencia aumenta conforme aumenta la carga del filller, por lo que no es conveniente utilizar una carga superior al 10% en peso, esto es debido a que el filler no pese ninguna funcionalidad conductora.

Tabla III.3 Resistencia óhmica de las membranas medidas a potencial de circuito abierto y a altas frecuencias.

<b>Membrana</b>	<b>Resistencia (Ohm)</b>
Nafion 115	0.119
N-HF-Zr	0.129
N-Zr	0.13
S1	0.185
S2	0.251
S3	0.412
S4	0.64
S5	0.476

Cabe destacar que se realizan únicamente pruebas a temperatura ambiente, ya que solo se caracteriza las membranas como celdas de combustible, para realizar posteriormente la compresión electroquímica que se desarrolla a presión y temperatura estándar.

### III.5 Evaluación electroquímica en compresión electroquímica

Las pruebas de compresión electroquímica fueron realizadas utilizando una celda comercial de 5 cm<sup>2</sup> conectada a una estación de trabajo ElectroChem Inc. Los ensambles membrana-electrodo preparados con las diferentes membranas fueron probados a condiciones ambientales como celda de combustible, utilizando gases a 1 psi absolutos con humedad relativa del 100 %. Los flujos de gas se fijaron en 120 ml/min de H<sub>2</sub> utilizando el grado 5.0 ultra alta pureza para los gases, como se describe en la sección 5.III. Se realizaron pruebas variando el potencial aplicado de 100 mV hasta 600 mV incrementando de 100 mV cada vez por un periodo de 10 min cada ciclo [19,20]. En respuesta a los pulsos de potencial aplicados, se monitorearon los valores de presión y corriente, con los cuales se pueden estimar diferentes parámetros [21,22]. El potencial teórico requerido para transportar protones a través de la membrana en un compresor electroquímico está dado por la ecuación de Nernst.

$$V_{teorico} = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (III.1)$$

Donde  $P_2$  y  $P_1$  corresponden a la presión de salida y entrada del compresor electroquímico (Pa),  $R$  es la constante de los gases (8.3144 J/K mol),  $T$  temperatura en K,  $n$  es el número de electrones (2 e<sup>-</sup>) y  $F$  que es la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) [18].

El flujo másico es proporcional a la corriente, de acuerdo a la Ley de Faraday:

$$\dot{m} = \frac{MI}{nF} \quad (III.2)$$

La potencia requerida para compresión es simplemente el producto de la corriente por el voltaje. La potencia teórica está dada entonces por la ecuación.

$$W_{Teorico} = IV_{teorico} \quad (III.3)$$

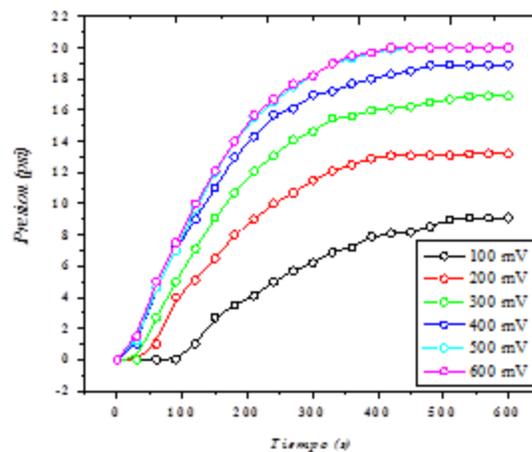
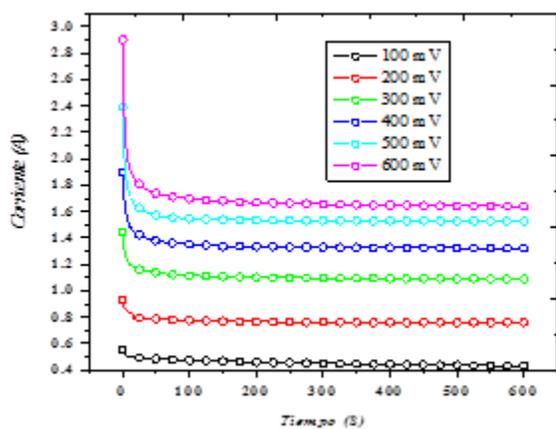
Sin embargo el voltaje aplicado siempre será mayor que el voltaje predicho por la ecuación de Nernst, debido a pérdidas inevitables como el sobrepotencial de activación y la resistencia óhmica [19].

$$V = V_{teorico} + V_{act} + V_{ohm} \text{ (III.4)}$$

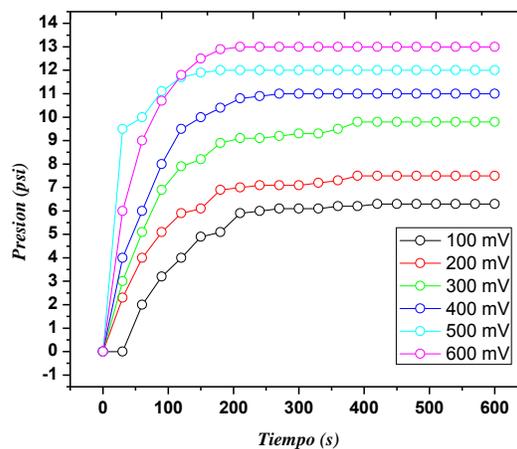
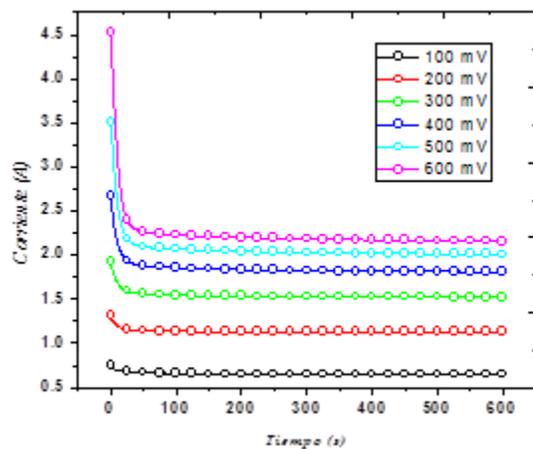
La polarización por activación de la reacción de oxidación de hidrógeno y la evolución de hidrógeno es relativamente pequeña, esto es debido a la alta reversibilidad reacción, dando como resultado un voltaje total para la celda de entre 50-100 mV [23, 24].

La membrana Nafion 115 presenta un excelente desempeño en compresión electroquímica, esto puede atribuirse tanto a sus propiedades fisicoquímicas así como a sus propiedades electroquímicas [22,23]. La retención de humedad del Nafion le permite mantenerse hidratada y desempeñar un alto desempeño en celda de combustible, siempre y cuando se opere a baja temperatura. Para el sistema de compresión electroquímica esta membrana presenta el potencial teórico más elevado de todas las membranas, significando un alto consumo de energía para su funcionamiento, no obstante esta membrana presenta el mayor flujo de hidrógeno a través del sistema, lo que se explica como una mayor velocidad para elevar la presión en la zona del cátodo. Por otra parte las membranas modificadas con óxidos metálicos a pesar de tener un buen desempeño como celda de combustible, no presentan un rendimiento favorable para compresión electroquímica, esto puede argumentarse mediante la retención de humedad ya que ambas membranas presentan un elevado factor de hinchamiento, lo que se interpreta como un incremento en la resistencia de los protones para conducirse a través de la membrana como se demuestra en los valores de la tabla III.3. En la figura III.8 se presentan el desempeño del Nafion comercial y de las membranas modificadas con óxidos metálicos, evaluadas en un periodo de 10 minutos (tiempo necesario para alcanzar la presión máxima en compresión electroquímica de hidrógeno dentro de la celda), midiendo la corriente requerida para su funcionamiento, así como evaluando la presión almacenada en el cátodo, por un periodo de 30 segundos entre cada toma.

## Nafion 115



## N-ZrO<sub>2</sub>



## N-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>

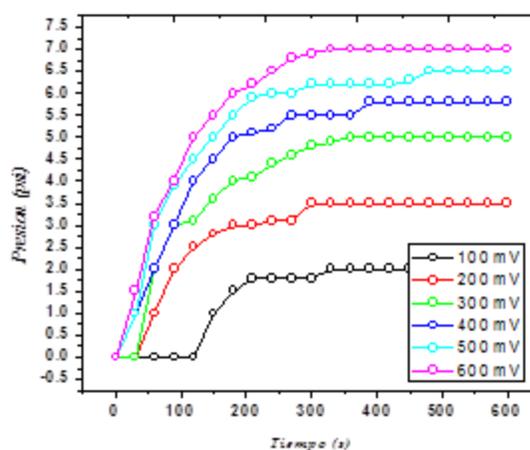
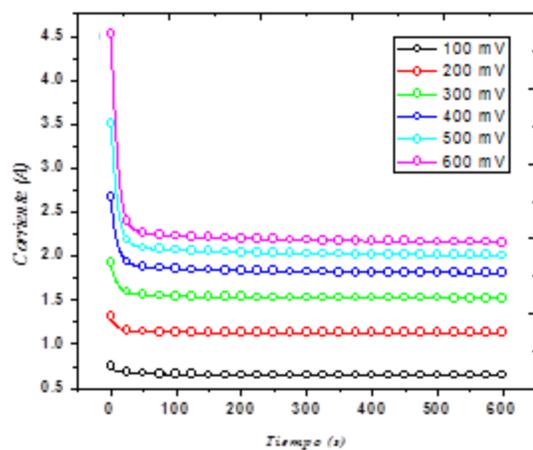
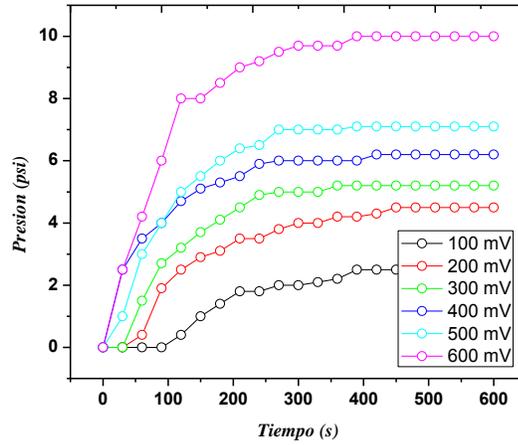
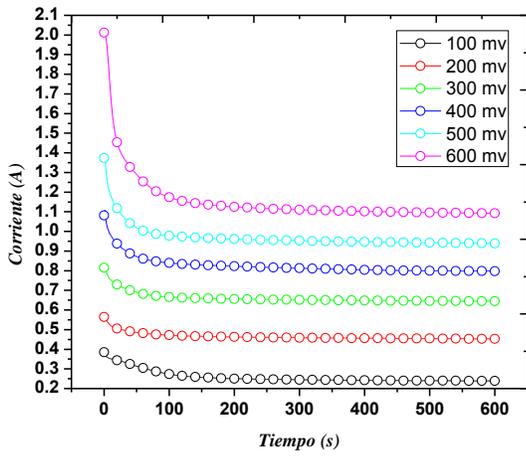


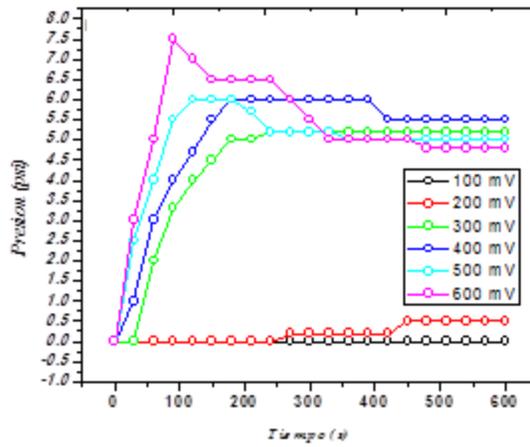
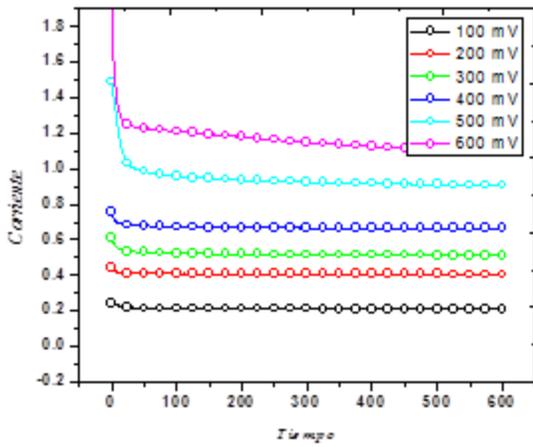
Figura III.8 Evaluación del Nafion 115, N-ZrO<sub>2</sub> y N-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> a diferentes potenciales en compresión electroquímica de hidrógeno.

En la compresión electroquímica se tiene como objetivo lograr comprimir el gas de interés a condiciones comparables con un compresor mecánico, pero con baja inversión energética [25-26]. Lograr esta capacidad significa que la membrana estará sometida a una elevada diferencia de presión entre ánodo y cátodo, y por tanto deberá ser mecánicamente estable. Puesto que las reacciones de oxidación y reducción del hidrógeno son rápidas en platino como catalizador, la compresión electroquímica depende más de la velocidad a la cual se transportan los electrones a través de la membrana. En la Figura III.9 se muestran (izquierda) la intensidad de corriente asociada a la oxidación-reducción de hidrógeno sobre platino a un rango de potenciales, y la presión (derecha) medida en la cámara de compresión. Comparando las S-PEEK, la membrana S1 (sin SBA-15) presenta un mejor desempeño, pues a pesar de que al retener mayor humedad que el resto de las membranas se tiene como consecuencia negativa la “dilución” de sitios sulfónicos, es posible que la presencia de SBA-15 bloquee los canales para el transporte protónico o aumente su tortuosidad, por tanto, a medida que se incrementa la carga del inorgánico, disminuye la conductividad protónica. Al analizar las curvas de presión vs tiempo, se observa un comportamiento similar al de corriente-tiempo, en este caso, la presencia del inorgánico aparentemente aumenta la permeabilidad del hidrógeno gas, de modo que este se difunde de cátodo a ánodo, disminuyendo con ello la capacidad de compresión de la membrana.

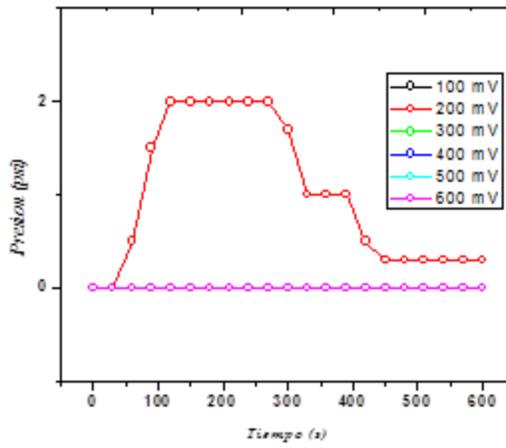
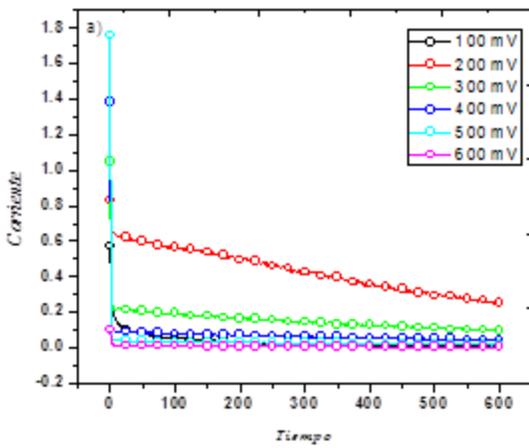
### S1



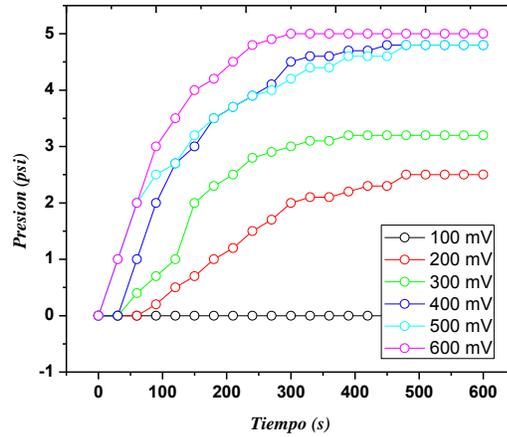
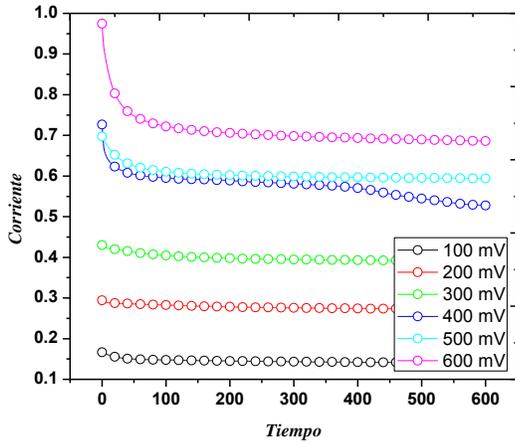
### S2



### S3



S4



S5

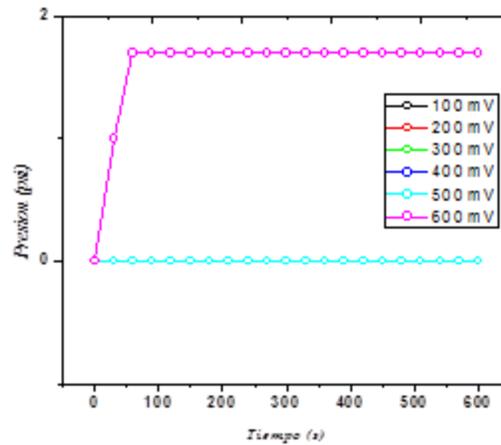
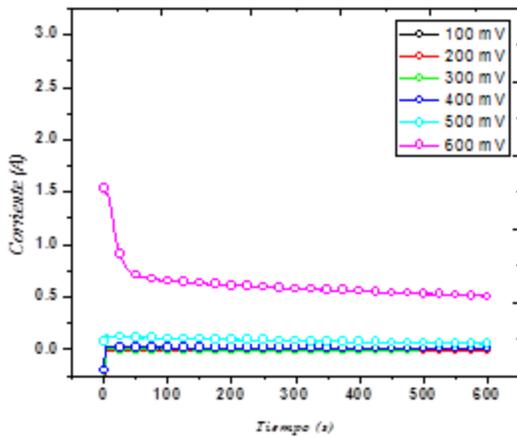


Figura III.9 Evaluación de membranas S-PEEK modificadas con SBA-15 y PWA a diferentes potenciales en compresión electroquímica de hidrógeno.

Mediante el uso de las ecuaciones y graficas anteriores se pudieron determinar parámetros teóricos de algunas variables en la compresión electroquímica. Lo que representa una gran ayuda durante la evaluación de la membrana de intercambio protónico para su uso en esta aplicación. Los valores son presentados en la Tabla III.4.

Tabla III.4 Parámetros obtenidos en la compresión electroquímica

Membrana	$V_{teorico}$ (V)		$\dot{m}$ (gr/s)		$\dot{N}$ (mol/s)		$W_{teorico}$ (watts)		Presión (psi)		Espesor ( $\mu$ m)
	300 mV	600 mV	300 mV	600 mV	300 mV	600 mV	300 mV	600 mV	300 mV	600 mV	
Nafion 115	0.036	0.038	2.04E-05	3.00E-05	1.02E-05	1.50E-05	0.072	0.111	16.9	20	127
N-ZrO <sub>2</sub>	0.023	0.033	1.45E-05	2.58E-05	7.25E-06	1.29E-05	0.032	0.082	6	13	166
N-ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub>	0.020	0.025	1.55E-05	2.06E-05	7.77E-06	1.03E-05	0.030	0.050	4.8	7	174
(S1) S-PEEK	0.021	0.030	6.68E-06	1.13E-05	3.34E-06	5.66E-06	0.014	0.032	5.2	10	73
(S2) S-PEEK + SBA15 5%	0.021	0.026	5.31E-06	1.13E-05	2.65E-06	5.67E-06	0.011	0.028	5.2	7.5	80
(S3) S-PEEK + SBA15 10%	---	---	9.84E-07	2.85E-08	4.92E-07	1.42E-08	---	---	0	0	70
(S4) S-PEEK + SBA15 15%	0.015	0.021	4.06E-06	7.11E-06	2.03E-06	3.55E-06	0.006	0.014	3.2	5	90
(S5) S-PEEK + SBA15 10%+PWA	---	0.007	---	5.18E-06	---	2.59E-06	---	0.003	0	1.7	95

Se obtuvieron numerosas evaluaciones del desempeño de membranas modificadas con diferentes agentes, así como diferente polímero conductor, sin embargo los resultados indican que la membrana de intercambio iónico Nafion 115 de Dupont es el polímero con mayor eficiencia en este estudio para compresión electroquímica de hidrógeno, esto es gracias a las características ya discutidas en el presente trabajo.

## Referencias

- [1] A. Carbone, R. Pedicini, A. Saccà, I. Gatto, E. Passalacqua. Composite S-PEEK membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells. *J Power Source*. 2008; 178: 661-666.
- [2] Billy B. Bardin, Robert J. Davis. Effect of water on silica-supported phosphotungstic acid catalysts for 1-butene double bond shift and alkane skeletal isomerization. *Applied Catalysis A: General*. 2000; 200: 219-231.
- [3] Pedro Rodríguez, Fernando Aguirre, Eleida Sosa, Edder García, Marlin Villarroel, Álvaro Uzcategui, Héctor del Castillo, Ernesto Bastardo, Freddy Imbert. Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con ácido tungstofosfórico. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 2009; 75: 464-472.
- [4] F. Pereira, K. Valle, P. Belleville, A. Morin, S. Lamertt, C. Sanchez, *Chem. Mater*, 20 (2008) 1710-1718.
- [5] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colombari, *Vib. Spectrosc.*, 26 (2001) 215-221.
- [6] V. D. Noto, R. Glibizi, E. Negro, G. Pace, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 24972-24986
- [7] K. Onda, K. Ichihara, M. Nagahama, Y. Minamoto, T. Araki, *J. Power Sources* 164 (2007) 1–8.
- [8] C. Iojoiu, F. Chabert, M. Maréchal, N. El. Kissi, J. Guindet, J.-Y. Sanchez. From polymer chemistry to membrane elaboration: A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *J. Power Sources*. 2006;153: 198-209.
- [9] Liwei Zhang, So-Ryong Chae, Zachary Hendren, Jin-Soo Park, Mark R. Wiesner. Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 204-206: 87-97
- [10] I. Gatto, A. Saccà, A. Carbone, R. Pedicini, F. Urbani, E. Passalacqua., *J. Power Sources*, 171 (2007) 540-545.

- [11] A. Alvarez, C. Guzmán, I. Gatto, A. Saccá, A. Carbone, R. Pedicini, F. Urbani, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, J. Power Sources 196 (2011) 5394-5401.
- [12] A. Alvarez, C. Guzmán, I. Gatto, A. Saccá, A. Carbone, R. Pedicini, F. Urbani, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties, J. Power Sources, 196 (2011) 5394-5401.
- [13] Satheesh Sambandam, Vijay Ramani, SPEEK/functionalized silica composite membranes for polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources, 153 (2007) 324-342.
- [14] V. D. Noto, N. Boaretto, E. Negro, G. A. Giffin, S. Lavina, S. Polizzi, Inorganic-organic membranes based on Nafion,  $[(ZrO_2) \cdot (HfO_2)_{0.25}]$  and  $[(SiO_2) \cdot (HfO_2)_{0.28}]$ . Part I: Synthesis, thermal stability and performance in a single PEMFC, J. Power Sources, 205 (2012) 593-601.
- [15] N. H. Jalani, K. Dunn, R. Datta, Synthesis and characterization of Nafion<sup>®</sup>-MO<sub>2</sub> (M = Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells, J. Power Sources 205 (2012) 208–215.
- [16] Adolfo Iulianelli, Angelo Basile. Sulfonated PEEK-based polymers in PEMFC and DMFC applications: A review. Int. J Hydrogen Energy. 2012;37:15241-15255.
- [17] E. Sengül, H. Erdenei, R. G. Akay, H. Yücel, N. Bac, I. Eroglu, Effects of sulfonated polyether-etherketone (SPEEK) and composite membranes on the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance, J. Power Sources 186 (2009) 648–667.
- [18] K. R. Cooper, Vijay Ramani, James M. Fenton, H. Russell Kunz, Experimental Methods and Data Analyses for Polymer Electrolyte Fuel Cell pag. 93-94
- [19] Ströbel R., Oszcipok M., Fasil M., Rohland B., Jörissen L., Garche J., 2002, The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design, Journal of Power Sources, vol. 105: pp. 208-215.
- [20] Lee H.K., Choi H.Y., Choi K.H., Park J.H., Lee T.H., 2004, Hydrogen separation using electrochemical method, Journal of Power Sources, vol. 132: pp. 92-98. 2.

- [21] Morozov A.V., Porembsskii V.I., Rozenkevich M.B., Fateev V.N., 1990, Hydrogen electrotransport in the solid polymer electrolyte cell, Russian Journal of Physical Chemistry A, vol. 64, n°11: pp. 30753080.
- [22] Gardner C.L., Ternan M., 2007, Electrochemical separation of hydrogen from reformat using PEM fuel cell technology, Journal of Power Sources, vol. 171: pp. 835-841.
- [23] Ibeh B., Gardner C., Ternan M., 2007, Separation of hydrogen from a hydrogen/methane mixture using a PEM fuel cell, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 32: pp. 908-914.
- [24] Mitsubishi generates 350 bar hydrogen without compressor, 2004, Fuel Cells Bulletin, n°6: p. 8.
- [25] Broka K., Ekdunge P., 1997, Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 27: pp. 117123.
- [26] "Electrochemical hydrogen compressor", Patent number: WO 03/075379; Applicant: National Research Council of Canada, Canada; Inventors: Wong T.Y.H., Girard F. and Vanderhoek T.P.K.; Publication date: 12 September 2003.

## Conclusiones

De manera general y de acuerdo con los objetivos e hipótesis planteadas al inicio de este trabajo, se puede concluir que se logró evaluar el desempeño de diferentes tipos de membranas compósitas de Nafion y S-PEEK modificadas a partir de la incorporación de materiales inorgánicos ( $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , SBA-15 y PWA), con el propósito de mejorar la resistencia mecánica. Los resultados muestran un mejor desempeño de las membranas comerciales (Nafion), así como también de la membrana S1 libre de estos materiales.

De manera particular se concluye:

Con la inclusión de óxidos inorgánicos en la matriz del Nafion se obtiene una elevada retención de agua dentro de la membrana, sin embargo la cantidad elevada de humedad modifica la estructura del polímero provocando un hinchamiento de la membrana que en celda de combustible es aprovechable, sin embargo en compresión electroquímica presenta un desempeño perjudicial lo que se interpreta como un incremento en la resistencia de los protones para conducirse a través de la membrana y en el tiempo para la reducción de estos protones en hidrógeno.

La incorporación de SBA-15 en concentraciones superiores del 10% en peso dentro de la matriz de membrana S-PEEK tiene un efecto perjudicial en el desempeño en celda de combustible debido a la resistencia al flujo de protones en la membrana lo que se traduce como una menor conductividad protónica de la membrana la cual en una celda de combustible PEM está en función principalmente del contenido del agua y de la temperatura de la celda.

La incorporación de material inorgánico en las membranas parece aumentar la permeabilidad del gas causando la retrodifusión del cátodo hacia el ánodo en el sistema de compresión electroquímica, limitando así alcanzar presiones altas en este sistema de almacenamiento.