



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

EN ELECTROQUIMICA



**“SÍNTESIS DE MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS DE
INTERCAMBIO PROTÓNICO A BASE DE POLÍMERO
POLIÉTER-ÉTER CETONA SULFONADO (SPEEK),
PARA SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE
COMPRESIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO.”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. ARTURO RICO ZAVALA

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

DICIEMBRE, 2017

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:
I.Q. Arturo Rico Zavala

DIRIGIDA POR
Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

CO-DIRIGIDA POR
Dra. Mayra Polett Gurrola

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong.
Presidente

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez.
Secretario

Firma

Dr. Fabio V. Matera.
Vocal

Firma

Dra. Mayra Polett Gurrola.
Vocal

Firma

Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz.
Suplente

Firma

Un Compresor Electroquímico de Hidrogeno (**CEH**) es una extrapolación del concepto de celda de combustible, ya que su principio de operación es similar al de una Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (**CCMIP**), pero a diferencia de esta, en el compresor solo se alimenta H_2 en el compartimento anódico, donde es oxidado, mientras que en el cátodo este es reducido nuevamente, resultando en un aumento de presión constante. Este hidrógeno presurizado tiene un límite de compresión, dictaminado principalmente por el balance de las propiedades de la **MIP**.

En los sistemas donde se hace uso de una MIP, también se les puede llamar sistemas con Tecnología de MIP, en donde habitualmente, la membrana de Nafion[®] (DuPont) basada en ácido perfluorosulfónico, es la más usada debido a su excelente conductividad protónica y su buena estabilidad química. Sin embargo, también se encuentran otro tipo de membranas como la poliéter-éter cetona sulfonado (SPEEK, por sus siglas en inglés), que ofrece buena estabilidad térmica, conductividad protónica equiparables a Nafion[®] o incluso superiores, mayor estabilidad, y además de baja permeabilidad debido a que sus canales son más estrechos. Sin embargo, regularmente el polímero puede llegar a disolverse con el aumento del grado de sulfonación y la temperatura de trabajo, por lo que, comúnmente se trabaja con membranas SPEEK sulfonado en un rango de 50-65 %, lo que hace que el polímero posea una baja conductividad protónica.

Con el fin de mejorar las propiedades de las membranas, es posible modificarlas mediante mezclas físicas o químicas de polímero con otros compuestos, ya sea orgánicos o inorgánicos. Por ejemplo, los nanotubos de haloisita (**HNT**, por sus siglas en Inglés) mejoran considerablemente las propiedades mecánicas del polímero. Por otro lado, una propiedad igualmente importante es la velocidad de transporte de H^+ que está directamente relacionada con la conductividad protónica, si bien los nanotubos de haloisita ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de la membrana, no mejoran la conductividad protónica; por lo que el uso de heteropoliácidos como el ácido fosfotúngstico, mejora considerablemente la conductividad protónica. En este sentido, esta investigación presenta los resultados de la síntesis de nuevas membranas de intercambio protónico mediante la modificación de la matriz polimérica (SPEEK) con **HNT** impregnados con **PWA**.

En la primera etapa del proyecto fue elegido el mejor grado de sulfonación (GS) del polímero en función de la resistencia mecánica. Posteriormente, fueron sintetizadas tres membranas SPEEK sulfonado al 70. La primera membrana fue elaborada a base de solo polímero (**S70**); la segunda membrana consistió en una mezcla de polímero S70 con nanotubos de haloisita comerciales (**S70/HNT15**) y finalmente, la tercer membrana contiene S70 y HNT impregnada con ácido fosfotúngstico (**S70/ (0.3PWA + 0.7HNT)15**). Estas membranas sintetizadas fueron caracterizadas fisicoquímicamente para obtener propiedades como la capacidad de retención de agua, de transporte iónico y permeabilidad al hidrógeno, mostrando que la mejor membrana es **S70/ (0.3PWA + 0.7HNT)15** debido a su alta conductividad protónica y bajo coeficiente de permeabilidad al hidrógeno. Después, las membranas fueron evaluadas en plataforma CCMIP con el fin de dar un acondicionamiento para su posterior evaluación en un sistema de compresión, en donde la membrana nanocompuestas mostró un mejor rendimiento debido a las propiedades que le confiere los inorgánicos agregados.

ABSTRACT

Electrochemical Hydrogen Compressor (EHC) is an extrapolation of the fuel cell concept, since its principle of operation is similar to a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), but unlike this, in the compressor only H₂ is fed into the anodic compartment, where it is oxidized, while at the cathode this is reduced, resulting in a constant pressure increase. This pressurized hydrogen has a compression limit, dictated mainly by the proton exchange membrane (PEM) properties balance.

Systems where it is possible to use a PEM, they are also called technology PEM systems, where usually the Nafion® (DuPont) membrane based on perfluorosulfonic acid, is the most required for its excellent proton conductivity and good chemical stability. However, an alternative to this membrane is sulfonated polyether ether ketone (SPEEK), which offers good thermal stability, proton conductivity comparable to Nafion® or even higher, greater stability, and also low permeability due to its narrower channels. However, the polymer can regularly dissolve with the increase in the sulfonation degree and operating temperature, therefore, sulfonated SPEEK membranes are commonly used in a range of 50-65%, which means that the polymer has a low proton conductivity.

In order to improve the membrane properties, it is possible to modify them through physical or chemical polymer mixtures with other compounds, as organic or inorganic materials. An example is the halloysite nanotubes (HNT), since they considerably improve the polymer mechanical properties. On the other hand, an equally important property is the H⁺ transport speed, which is directly related to the proton conductivity, although the halloysite nanotubes help to improve the membrane mechanical properties, it does not improve the proton conductivity; so the use of heteropolyacids such as phosphotungstic acid greatly improves the proton conductivity. In this sense, this work presents the results of the synthesis of new proton exchange membranes by modifying the matrix polymer (SPEEK) with HNT impregnated with PWA.

In the first stage, the best polymer sulfonation degree (SD) chosen according to the mechanical resistance. Subsequently, three SPEEK membranes were synthesized at 70 sulfonated degree. The first membrane was made based on polymer alone (S70); the second membrane consisted of a polymer mixture S70 with commercial halloysite nanotubes (S70 / HNT15) and finally, the third membrane contains S70 and HNT impregnated with phosphotungstic acid (S70 / (0.3PWA + 0.7HNT) 15). These

synthesized membranes were characterized physicochemically to obtain properties such as the water retention capacity, ion transport and hydrogen permeability, showing that the best membrane is S70 / (0.3PWA + 0.7HNT) 15 due to its high proton conductivity and hydrogen permeability low coefficient. After, the membranes were evaluated on the PEMFC platform in order to give a conditioning for their subsequent evaluation in a compression system, where the nanocomposite membrane showed a better performance due to the properties conferred by the inorganic.



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

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Dra. Mayra Polett Gurrola

A Mis Padres:

Arturo Rico Islas y Guadalupe Zavala Díaz

A Mis Hermanos:

Yolanda, Julio y Ricardo Rico Zavala

A Mi Sobrinito:

Saulo Rico Zavala

Para ustedes con especial cariño y amor dedico este trabajo, que no solo simboliza mi crecer profesional, sino también su esfuerzo y apoyo incondicional. Ustedes son mi núcleo y mi razón de ser.

$$\int_{-\infty}^{\infty} (TaTeTn)dT$$

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (**CIDETEQ**), por permitirme seguir creciendo profesionalmente.

Externo mi gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por el apoyo financiero recibido durante mi estancia como estudiante a través de la beca de maestría y de los proyectos financiados **LN-2017 Grant 280485**, **SENER Grant 246079**, **SENER-UK Grant 269546** y **CB-2015-01**.

Al grupo de Trabajo de investigación "**Celle a combustibile ad elettrolita polimerico ed accumulo idrogeno-PEFC**" por su atención y hospitalidad durante la estancia realizada en el CNR-ITAE "**Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia Nicola Giordano**" y al **Dr. Fabio V. Matera** por su apoyo brindado para la realización de este trabajo de maestría.

Al **Dr. Yunny Meas Vong** y **Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez** por sus aportaciones científicas a este trabajo.

A **Fabiola Ilian Espinosa** y **Nora Mora** por acompañarme en esta etapa de mi vida y ser unas buenas amigas.

A **Isaías Murillo Borbonio** por acompañarme en las buenas, en las malas y en las peores, por estar ahí constantemente e incondicionalmente.

Al **Dr. Luis Gerardo Arriaga**, por brindarme la oportunidad de formar parte de su prestigioso pero humilde grupo de trabajo, por confiar en mí para realizar este trabajo y por permitirme salir del país, brindándome la oportunidad de crecer no solo profesional sino personalmente también

A la **Dra. Mayra Polett Gurrola**, la última de Fresnillo Zacatecas, por ser mi mentora y guía durante el desarrollo de este proyecto, por apoyar mis ideas y su confianza en mí. Gracias por la asesoría, las correcciones, los regaños, las risas, los buenos momentos, pero sobre todo muchas gracias por ser una buena amiga.

Por ultimo gracias a **Dios** y a la vida por ponerme con las personas adecuadas y darme el entendimiento de saber actuar y corresponder.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
Introducción	II
Justificación	IV
Hipótesis.....	IV
Objetivo General.....	V
Objetivos específicos	V
<hr/>	
CAPÍTULO 1. Fundamentos Generales y Descripción de un Sistema de Compresión Electroquímica de Hidrógeno (CEH)	2
<hr/>	
1.1 Introducción.....	2
1.2 Hidrógeno como portador de energía	2
1.2.1 Métodos de producción de hidrógeno	2
1.2.2 Sistemas de almacenamiento de hidrógeno.....	4
1.2.2.1 Materiales solidos.....	4
1.2.2.2 Líquido criogénico	5
1.2.2.3 Gas altamente comprimido	5
1.3 Tecnología de Membrana de Intercambio Protónico	5
1.3.1 Conceptos básicos de Termo-electroquímica	6
1.3.2 Compresor electroquímico de hidrógeno.....	7
1.3.3 Ensamble Membrana Electrodo	10
1.3.3.1 Capas difusoras de gases:	10
1.3.3.2 Electro-catalizadores:	11
1.3.3.3 Membrana de intercambio protónico:.....	11
1.4 Tipos de membranas.....	13
1.4.1 Nafion®.....	13
1.4.2 Polibenzimidazol	14
1.4.3 Poli éter-éter-cetona sulfonado (SPEEK)	15
1.5 Membranas compuestas	15
<hr/>	
CAPÍTULO 2. Síntesis y Caracterización Físicoquímica de Membranas SPEEK Nano-compuestas	18
<hr/>	
2.1 Introducción.....	18
2.2 Elección del grado de sulfonación del polímero.....	19
2.2.1 Metodología experimental.....	19
2.2.1.1 Síntesis de sulfonación de PEEK	19
2.2.1.2 Caracterización mecánica de las membranas sintetizadas con diferentes grados de sulfonación	19

2.3 Impregnación de HNT con PWA.....	20
2.3.1 Metodología experimental.....	20
2.3.1.1 Método de impregnación	20
2.3.1.2 Caracterización morfológica y de superficie de HNT y HNT impregnados con PWA	20
2.4 Membrana nano-compuesta.....	20
2.4.1 Metodología experimental.....	21
2.4.1.1 Preparación de la membrana	21
2.4.1.2 Caracterización superficial de las membranas nanocompuestas.....	21
2.4.1.3 Caracterización térmica	21
2.4.1.4 Medición propiedades de retención e hinchamiento de agua	21
2.4.1.5 Medición de las propiedades de transporte iónico	22
2.4.1.6 Medición de la permeabilidad al hidrógeno.....	24
2.5 Resultados y Discusión	25
2.5.1 Elección del grado de sulfonación.....	25
2.5.1.1. Síntesis y cinética de sulfonación del PEEK.....	25
2.5.1.2 Caracterización de retención, hinchamiento y comportamiento mecánico de diferentes grados de sulfonación	27
2.5.2 Impregnación de HNT con PWA	30
2.5.2.1 Análisis morfológico por microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	30
2.5.3 Membranas nano-compuestas.....	31
2.5.3.1 Análisis superficial por microscopio electrónico de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD).....	31
2.5.3.2 Análisis térmico gravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	33
2.5.3.3 Propiedades de retención e hinchamiento de agua	34
2.5.3.4 Propiedades de transporte iónico	35
2.5.3.5 Permeabilidad al hidrógeno	37
2.6 Conclusiones.....	39
<hr/>	
CAPÍTULO 3. Evaluación de las Membranas Nanocompuestas Sintetizadas en Aplicaciones de Sistemas de Compresión Electroquímica de Hidrógeno	41
3.1 Introducción.....	41
3.2 Evaluación de las membranas en CEH	42
3.2.1 Metodología experimental.....	42
3.2.1.1 Preparación de la tinta catalítica.....	42
3.2.1.2 Preparación los electrodos	42
3.2.1.3 Ensamble electrodo-membrana en celda electroquímica	43

3.2.1.4 Proceso de acondicionamiento y evaluación electroquímico del MEA ...	43
3.2.1.5 Evaluación del sistema de CEH.....	44
3.2.1.6 Perfiles energéticos de las diferentes membranas.....	45
3.5 Resultados y discusión.....	45
3.5.1 Acondicionamiento electroquímico del MEA	45
3.5.2 Evaluación en compresor electroquímico de hidrógeno	48
3.5.2.1 Sistema de CEH $\Delta P = 0$ bar	48
3.5.2.2 Sistema de CEH $\Delta P_{\text{máx.}} = 5$ bar	49
3.5.2.3 Ajuste matemático a $\Delta P_{\text{máx.}} = 100$ bar.....	53
3.6 Conclusiones.....	55
CONCLUSIONES GENERALES	58
PERSPECTIVAS	60
PRODUCTOS CIENTÍFICOS	61
REFERENCIAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS GENERALES Y DESCRIPCIÓN DE UN SISTEMA DE COMPRESIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO (CEH)

Tabla 1. 1 Propiedades físicas y termodinámicas de algunos combustibles.	4
Figura 1. 1 Procesos que ocurren en un ensamble membrana-electrodo en un compresor electroquímico de hidrógeno.....	7
Figura 1. 2 Deformación del MEA por efecto del H ₂ comprimido en el compartimiento catódico.....	9
Figura 1. 3 Representación de ensamble membrana electrodo (MEA, siglas en Inglés).	10
Figura 1. 4 Representación de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas en una MIP.	12
Figura 1. 5 Iones Eigen y Zundel formados durante el proceso de mecanismo Grotthuss.	12
Figura 1. 6 Tipos de mecanismos de transporte del protón en el canal del electrolito polimérico.....	13
Figura 1. 7 Estructura química del ionómero Nafion [®] y morfología del canal y clúster iónico de la membrana.....	14
Figura 1. 8 Estructura química del PBI.	14
Figura 1. 9 Estructura química del SPEEK.	15
Figura 1. 10 Cuadro sinóptico de membranas compuestas más reportadas en la literatura.	16

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE MEMBRANAS SPEEK NANO-COMPUESTAS

Tabla 2. 1 Propiedades de adsorción y comportamiento mecánico en función del <i>GS</i>	29
Tabla 2. 2 Propiedades iónicas de las membranas sintetizadas a T=25 °C y 100 %HR.....	37
Figura 2. 1 Medición de conductividad protónica en una membrana por el método de las cuatro puntas.	23
Figura 2. 2 Proceso de síntesis del polímero SPEEK	25
Figura 2. 3 Cinética de sulfonación del polímero PEEK a T=50 °C.....	27
Figura 2. 4 Mediciones de a) hinchamiento de agua (área y volumen) y b) Retención de agua (WUp) a diferentes temperaturas.....	28
Figura 2. 5 Comportamiento mecánico del polímero SPEEK en función del grado de sulfonación a 25 °C y 20% HR.	29
Figura 2. 6 Análisis SEM-EDS a) nanotubos de haloisita y b) nanotubos de haloisita impregnados con ácido fosfotúngstico.....	30
Figura 2. 7 Análisis SEM de sección transversal a las membranas: a) S70, b) S70/HNT15 y c) S70/ (PWA/HNT30)15	31
Figura 2. 8 Difractograma de rayos X de a las membranas: ----S70, ---S70/HNT15, ----S70/ (0.3PWA + 0.7HNT)15 e inorgánicos: ---HNT y ----0.3PWA + 0.7HNT.....	32
Figura 2. 9 Análisis térmicos de membranas compuestas a) análisis termo gravimétrico y b) Calorimetría diferencial de barrido.....	33

Figura 2. 10 Mediciones de a) hinchamiento de agua (área y volumen) y b) Retención de agua (WUp) a diferentes temperaturas en las membranas compuestas sintetizadas.	35
Figura 2. 11 Mediciones de conductividad protónica a) Comportamiento al acondicionamiento, b) Conductividad protónica promedio a T=30 °C y 100 %HR y c) concentración protónica a diferentes temperaturas.	36
Figura 2. 12 Retro-difusión de hidrógeno a diferentes relaciones de presión entre cátodo y ánodo a T= 30 °C en condiciones de 100 % HR.	38
Figura 2. 13 Resumen de propiedades necesarias para un buen desempeño en CEH.	39

CAPÍTULO 3. EVALUACIÓN DE LAS MEMBRANAS NANOCOMPUESTAS SINTETIZADAS EN APLICACIONES DE SISTEMAS DE COMPRESIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO

Tabla 3. 1 Propiedades iónicas de las membranas sintetizadas a T=25 °C y 100 %HR.....	46
Tabla 3. 2 Cambio en la pendiente de la curva de descarga de la celda.	48
Tabla 3. 3 Extrapolación de los datos de energía de consumo.	55
Figura 3. 1 Esquematación de componentes de un CEH.	43
Figura 3. 2 Estación de prueba.....	44
Figura 3. 3 Acondicionamiento electroquímico de los MEA con las membranas sintetizadas a) S70 , b) S70/HNT15 y c) S70/(0.3PWA+0.7HNT3)15 con flujos estequiométricos de H ₂ / Aire (1.5: 2), P _{abs.} = 3 bar y 100 %HR.	47
Figura 3. 4 Curvas de polarización del CEH del compresor evaluado a ΔP= 0 bar 49	49
Figura 3. 5 Curvas de polarización del CEH del compresor evaluado a β = 1 hasta 6 (ΔP=1 hasta 5 bar) a T=30°C, 100%HR para: a) S70 , b) S70/HNT15 y c) S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15	50
Figura 3. 6 Curvas E vs β a j̄ = 0.05 A·cm ⁻² T=30°C, 100%HR y cálculo de la eficiencia de voltaje (η _v).	51
Figura 3. 7 Perfiles de consumo energético del CEH evaluado a β = 1 hasta 6 (ΔP=1 hasta 5 bar) a T=30°C, 100%HR a: a) j̄=0.05 A cm ⁻² , b) j̄=0.1 A cm ⁻² y c) j̄ =0.4 A cm ⁻²	52
Figura 3. 8 Perfiles de consumo energético del CEH extrapolados hasta β =100 (ΔP=99 bar) a T=30°C, 100%HR a: a) j̄=0.05 A cm ⁻² , b) j̄=0.1 A cm ⁻² y c) j̄=0.4 A cm ⁻²	54

LISTA DE ABREVIATURAS

- **CEH** Compresor Electroquímico de Hidrógeno
- **MIP** Membrana de Intercambio Protónico
- **SPEEK** Poliéter-éter cetona sulfonado [Sulfonated Poly(Ether-Ether Ketone)]
- **PEEK** Poliéter-éter cetona [Poly(Ether-Ether Ketone)]
- **CCMIP** Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico
- **H₂** Hidrógeno molecular
- **H⁺** Protón
- **e⁻** Electrón
- **Pt** Platino
- **O₂** Oxígeno molecular
- **HNT** Nanotubos de haloisita (Halloysite NanoTube)
- **PWA** Ácido fosfotúngstico (PhosphoWolframic Acid)
- **0.3PWA+0.7 HNT** HNT impregnados de PWA
- **SEM** Microscopio Electrónico de Barrido (Scanning Electronic Microscopy)
- **EDS** Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
- **XRD** Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction)
- **DSC** Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry)
- **TGA** Análisis Termo Gravimétrico (Thermal Gravimetric Analyses)
- **HHV** Valor de Calentamiento Alto (Higher Heating Value)
- **LHV** Valor de Calentamiento Bajo (Lower Heating Value)
- **H₃O⁺** Ion Hidronio
- **GS** Grado de Sulfonación
- **W_{Up}** Retención de agua (Water Uptake)
- **ΔA** Hinchamiento medido en el área (Area Swelling)
- **ΔV** Hinchamiento medido en el volumen (Volume Swelling)
- **MEA** Ensamble membrana electrodo (Membrane Electrode Assembly)
- **IEC** Capacidad de Intercambio Iónico (Ion Exchange Capacity)
- **σ_{H⁺}** Conductividad protónica

- **HR** Humedad Relativa
- $\beta = P_C/P_A$ Relaciones de presión entre cátodo y ánodo
- n_{SPEEK} Moles del monómero SPEEK
- m_{PEEK} Moles del monómero PEEK
- σ_{rm} Resistencia mecánica de las membranas
- ε Elongación a la ruptura de las membranas
- t_{rx} Tiempo reacción
- T_g Temperatura de transición vítrea de las membranas
- $\mu_{eftva.,H^+}$ Movilidad efectiva del protón en la membrana
- **[H⁺]** Concentración analítica del protón en la membrana
- **S70** Membrana SPEEK al 70 % de GS
- **S70/HNT15** Membrana S70 con 15 % de HNT
- **S70/(0.3PWA +0.7HNT)15** Membrana S70 con 15% de (0.3PWA+0.7HNT)
- $H_2 permeabilidad$ Coeficiente de permeabilidad de hidrógeno en las membranas
- **Bar** Unidad de medida de presión en Bares
- **CuK α_1** Fuente de emisión de rayos X
- $E_{consumo}$ Energía de consumo del CEH
- P_{CEH} Densidad de potencia demandada por el CEH
- \dot{m}_{H_2} Flujo másico de hidrógeno en comprimido en el CEH
- **OCV** Potencial a circuito abierto del sistema (Open Circuit Voltage)
- W_{max} Densidad Potencia máxima en acondicionamiento CCMIP
- j_{lim} Densidad de corriente limite
- j Densidad de corriente aplicada en CEH
- ΔE Diferencia de potencial en el sistema
- E° Potencial estándar de una reacción
- V_{celda} Voltaje de celda
- V_{Nernst} Voltaje teórico o voltaje de Nernst
- η_V Eficiencia voltaica

INTRODUCCIÓN GENERAL Y JUSTIFICACIÓN

Introducción

El creciente incremento de CO₂ (gas responsable del efecto invernadero) principal producto de la ignición de combustibles fósiles, ha llevado a replantearse las formas de obtención de energía a partir de dichos combustible [1]. Por tal motivo la Secretaría de Energía (SENER) en su Estrategia Nacional de Energía 2013-2027 (ENE) propone mejorar la eficiencia energética y cubrir la creciente demanda de energía incentivando otras áreas de energía como lo son las energías renovables, ya que actualmente en el país se genera cerca del 50 % de la energía eléctrica a partir de plantas de ciclos combinados “ciclos combinados” con base en gas natural.

Las Celdas de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP), son dispositivos que aprovechan el potencial electroquímico de especies químicas con electroactividad para realizar un trabajo eléctrico [2]. Estos dispositivos muestran numerosas ventajas como: alta densidad de potencia, alta eficiencia de conversión energética, rápido arranque, baja sensibilidad a la orientación y amigables con el medio ambiente [3].

Normalmente, las CCMIP son alimentadas con H₂ como combustible por la parte anódica (oxidado a través de catalizadores como el Pt, obteniendo H⁺ y e⁻) y O₂ se introduce en el compartimiento catódico (donde es reducido para producir H₂O, reacción limitante). Los protones viajan hacia el cátodo a través de un electrolito polimérico (Membrana de Intercambio Protónico, MIP), mientras que los electrones viajan mediante un circuito externo [4].

Uno de los principales problemas en estos dispositivos, radica en la fuente de alimentación de H₂, ya que, esta molécula no se encuentra libre en la tierra, siempre la encontraremos combinada formando otras moléculas como agua o hidrocarburos, de manera que es necesario generarla, almacenarla y posteriormente distribuirla [5]. Aunque la molécula de hidrógeno posee mayor contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible conocido, la densidad energética volumétrica específica es hasta 12 veces más baja en comparación con la gasolina [6]. Por lo que se requiere comprimir el hidrógeno a altas presiones, mejorando así su densidad energética volumétrica específica.

En este sentido, un compresor mecánico resulta factible para aplicaciones de alta y baja potencia. Sin embargo, para aplicaciones de baja potencia resulta más eficiente un Compresor Electroquímico de Hidrógeno (CEH), debido a que las pérdidas de energía

irreversible ($\mathcal{R}\mathcal{R}$, pérdidas de potencia) decrecen con la densidad de corriente aplicada [7]. Un CEH es una extrapolación del concepto de celda de combustible, ya que su principio de operación es similar al de una CCMIP, pero a diferencia de esta, en el compresor solo se alimenta H_2 en el compartimento anódico, donde es oxidado. Mientras que en el cátodo este es reducido nuevamente, resultando en un aumento de presión constante [8]. Este hidrógeno presurizado tiene un límite de compresión, dictaminado principalmente por el balance de las propiedades de la MIP [9]:

- i) La fuerza que ejerce el hidrógeno presurizado en el compartimiento catódico, donde influyen las propiedades mecánicas de la membrana.
- ii) La permeabilidad de la membrana, es decir; la resistencia al paso de hidrógeno en su forma molecular de cátodo a ánodo.
- iii) La conductividad protónica de la membrana, dictaminando la velocidad máxima de transporte de protones, compensando de este modo la pérdida de hidrógeno por cualquier fuga.

En los sistemas donde se hace uso de una Membrana de intercambio Protónico, como los aquí descritos, también se les puede llamar sistemas con Tecnología de MIP. Habitualmente, la membrana de Nafion[®] de DuPont basada en ácido perfluorosulfónico, es la más usada debido a su excelente conductividad protónica y su buena estabilidad química. Sin embargo, también se encuentran otro tipo de membranas como la poliéter-éter cetona sulfonado (SPEEK, por sus siglas en inglés), el cual es un polímero compuesto de anillos aromáticos que ofrece buena estabilidad térmica (100-120 °C), conductividad protónica equiparables a Nafion[®] (dependiendo del grado de sulfonación) o incluso superiores, baja permeabilidad debido a que sus canales son más estrechos y mayor estabilidad mecánica [10]. Sin embargo, regularmente el polímero puede llegar a disolverse con el aumento del grado de sulfonación y la temperatura de trabajo, por lo que usualmente se trabaja con membranas SPEEK sulfonado en un rango de 50-65 %, lo que hace que el polímero posea una baja conductividad protónica.

Otra alternativa para mejorar las propiedades en electrolitos poliméricos, es la síntesis de membranas compuestas, es decir mezclas físicas o químicas de polímero con otros compuestos, ya sea orgánicos o inorgánicos, tales como: Quitosano, Alcohol polivinílico, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , etc. [11]. Existen también, otros compuestos inorgánicos que mejoran considerablemente las propiedades mecánicas del polímero, como los nanotubos de haloisita (HNT, por sus siglas en inglés), la cual es una arcilla con microestructura tubular

con una estequiometría $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [12]. Como se mencionó, una propiedad igualmente importante para el CEH es la velocidad de transporte de H^+ , directamente relacionada con la conductividad protónica, si bien los nanotubos de haloisita ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de la membrana, no mejora en gran medida la conductividad protónica. En trabajos anteriores [13], se ha probado el uso de heteropoliácidos como el ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - PWA, siglas en Inglés) en membranas a base de SPEEK, mejorando considerablemente la conductividad protónica de la membrana [14].

Con base en lo anterior descrito, el principal objetivo de este trabajo de investigación, es contribuir en la síntesis de nuevas membranas de intercambio protónico, que tenga un potencial uso en un sistema de compresión electroquímica de hidrógeno. Ésta síntesis se abordara mediante la modificación de la matriz polimérica (SPEEK) con HNT impregnados con PWA. Bajo este contexto, en el primer capítulo de este trabajo, se exponen las características principales de la tecnología de MIP y su uso extrapolado hacía un sistema de CEH. En el segundo capítulo, se presenta la metodología de síntesis y la caracterización fisicoquímica de las membranas sintetizadas. Finalmente, en el tercer capítulo, se presenta la evaluación de las membranas sintetizadas en un sistema de compresión de hidrógeno real.

Justificación

La presión máxima alcanzada al comprimir hidrógeno en un sistema electroquímico de tecnología MIP, está determinada en gran medida por las propiedades del electrolito polimérico utilizado; comúnmente Nafion[®]. No obstante, este polímero presenta una alta permeabilidad de hidrógeno ($1 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), limitando el sistema cuando la cantidad de combustible comprimido aumenta; además de tener un alto costo en el mercado. Por esta razón, surge la necesidad de buscar un polímero alternativo al Nafion[®], como el SPEEK, que además de tener baja permeabilidad al hidrógeno, presente buena conductividad protónica, resistencia mecánica y que sea térmicamente estable.

Hipótesis

El polímero SPEEK presenta baja permeabilidad al hidrógeno y puede ser empleado como una MIP alternativa, para su uso en sistemas de CEH. Sin embargo, su conductividad protónica, resistencia mecánica y estabilidad térmica son bajas, por lo que, la modificación de la matriz polimérica, ayudará a obtener una membrana

mecánicamente estable por la incorporación de HNT y favorecerá la conductividad protónica de la misma al impregnar los HNT con PWA; de esta manera obteniendo una membrana con propiedades superiores en comparación de una membrana SPEEK sin modificar.

Objetivo General

Sintetizar membranas poliméricas con mayor estabilidad mecánica, transporte protónico y baja permeabilidad al hidrógeno a partir de SPEEK compuestas con HNT impregnados de PWA, para su potencial uso en CEH

Objetivos específicos

1. Modificar el polímero (PEEK) a través de la reacción de sulfonación y evaluar el grado de sulfonación
2. Impregnar los nanotubos de haloisita (HNT) con ácido fosfotúngstico (PWA).
3. Incorporar los compuestos inorgánicos dentro de la matriz polimérica.
4. Caracterizar fisicoquímicamente los compuestos inorgánicos modificados y sin modificar mediante técnicas como: SEM-EDS, XRD,
5. Caracterizar fisicoquímicamente las membranas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), Espectroscopia de rayos X de Energía Dispersiva (EDS, siglas en inglés), Difracción de Rayos-X (XRD, siglas en inglés), Análisis Termo Gravimétrico (TGA, siglas en inglés), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, siglas en inglés), Determinar propiedades de hinchamiento, retención, transporte iónico y permeabilidad al hidrógeno.
6. Evaluar el desempeño de las membranas sintetizadas mediante curvas de polarización y perfiles de energía consumo, en un sistema de compresión electroquímica de hidrógeno, por lo que se realizó una colaboración con el Dr. Fabio V. Matera en las instalaciones del CNR -ITAE, “**Istituto di Tecnologie Avanzate per l’Energia Nicola Giordano**”, Messina, Sicilia, Italia.

CAPÍTULO 1

Fundamentos Generales y Descripción de un Sistema de Compresión Electroquímica de Hidrógeno (CEH)

CAPÍTULO 1. Fundamentos Generales y Descripción de un Sistema de Compresión Electroquímica de Hidrógeno (CEH)

1.1 Introducción

El hidrógeno es una de los elementos más abundantes en todo el universo, sin embargo, esta molécula no se encuentra libre en la tierra, siempre la encontraremos combinada formando otras moléculas como agua o hidrocarburos, por lo que hay que generarla, almacenarla y posteriormente distribuirla [5]. Es por ello, que el H_2 es considerado como un vector energético, ya que, es necesario invertir energía en su generación para su posterior liberación. Esta energía puede provenir de fuentes de energía renovables como la energía solar, eólica, geotérmica etc. Aunque, la molécula de hidrógeno posee un alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible conocido, la densidad energética volumétrica específica baja en comparación con la gasolina [6], esto quiere decir que, un kilogramo de H_2 ocupa un gran volumen, por lo que es necesario; producirlo, purificarlo (de ser necesario), comprimirlo, almacenarlo y distribuirlo.

1.2 Hidrógeno como portador de energía

Existe una creciente necesidad a nivel mundial de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la explotación de fuentes energía no renovable. En vista de esto, durante los últimos años el cambio climático se ha hecho cada vez más evidente, se requiere la utilización de fuentes de energía renovables como la energía solar, eólica, hidroeléctrica etc.; así como el uso de combustibles alternativos en el campo del transporte. En este contexto de tecnologías avanzadas en la conversión de energía, desde 1990 existe un gran interés de la comunidad científica e industrial de una posible “economía de hidrógeno” global basada en la hipótesis de que el H_2 puede desempeñar un papel como portador de energía, en particular, como un innovador combustible en el campo de la industria de la automoción, que en un escenario a largo plazo, pueda reemplazar mezclas líquidas convencionales derivadas del petróleo en automóviles de pasajeros [6].

1.2.1 Métodos de producción de hidrógeno

Una de las características atractivas del hidrógeno como portador de energía, es que puede obtenerse de prácticamente cualquier fuente de energía. Este tema ha sido tratado profusamente en la literatura [5]. Así que nos limitaremos a proporcionar una

breve descripción de algunas rutas que conducen a la producción de hidrógeno mediante energías renovables.

a) Proceso Térmico

Este proceso requiere de energía térmica para promover reacciones químicas que H_2 como producto directo. Estos procesos térmicos, pueden aprovechar diversas fuentes reactantes que contengan átomos de hidrógeno en su estructura como hidrocarburos, biomasa o agua [6]. Aunque, también se puede lograr el rompimiento de las moléculas de agua a altas temperaturas de 2500 K y presiones de 1 bar [15].

b) Proceso Fotolítico

La energía solar puede ser aprovechada para obtener el hidrógeno mediante distintas técnicas, como lo son a partir de: Calor (termoquímica), Luz (fotosíntesis, foto electroquímica o fotocatalisis) o por electrolisis a partir de una celda solar. Aunque la manera más eficiente de romper una molécula de agua es mediante luz solar, ya que, no hay ineficiencias por pérdidas asociadas con transformaciones térmicas o con conversiones de energía solar a energía eléctrica en el caso de la electrolisis [16].

c) Proceso Microbiano

Los microorganismos habitualmente trabajan en condiciones suaves utilizando biomasa o aguas residuales como fuente de alimentación. Usualmente, la producción de hidrógeno a través de microorganismos es llevada a cabo por enzimas como: hidrogenasa, Fe-hidrogenasa o NiFe-hidrogenasa. Estas se encuentran contenidas dentro de las células microbianas, lo cual da pie a utilizar procesos biológicos (por ejemplo la fermentación oscura o biofotólisis del agua) para la bioproducción de hidrógeno por medio de alguna ruta metabólica de ciertas especies microbianas [17].

d) Proceso Electrolítico

Este proceso involucra energía eléctrica, para romper la molécula de agua en sus componentes principales (electrolisis del agua), obteniendo H_2 y O_2 . Este proceso se puede realizar mediante tecnología tipo MIP en medio ácido o por ruta alcalina la cual es preferida debido a que el reactor queda protegido a la corrosión en medios básicos. Para llevar a cabo este proceso se requiere aplicar un potencial superior a 1.229 V para que ocurran las reacciones. Esta tecnología en particular es considerada un proceso clave

para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de agua y fuentes de energía renovable [18].

1.2.2 Sistemas de almacenamiento de hidrógeno

El almacenamiento es un punto crucial para un combustible, principalmente hablando de hidrógeno y de una economía a base de este para sistemas vehiculares por ejemplo. Y como se ha mencionado anteriormente, este combustible tiene una baja densidad energética volumétrica y gravimétrica. En la **Tabla 1.1**, se muestran propiedades físicas y termodinámicas de algunos combustibles utilizados en vehículos con parados con H₂ comprimido a diferentes presiones y en estado líquido [6].

Tabla 1. 1 Propiedades físicas y termodinámicas de algunos combustibles.

Propiedades	Gasolina	Diésel	Hidrógeno		
			Gas	Gas	Líquido
			350 bar	700 bar	
HHV (KJ/Kg)	47.5	44.8	141.9	141.9	141.9
LHV (KJ/Kg)	44.5	42.5	120	120	120
Densidad (Kg/m ³)	737	820-950	23.5	39.5	70.8
Densidad energética (MJ/L)	34.2	37.3	2.9	5.6	10.1

En la **Tabla 1.1**, se puede apreciar que, aunque el hidrógeno posee hasta 3 veces más energía por unidad de masa en comparación con la gasolina, la densidad energética y gravimétrica es inferior en el hidrógeno, ni en estado líquido este combustible supera a los combustibles convencionales. Por eso durante los últimos años se han estudiado métodos de almacenamiento eficientes, a continuación se exponen brevemente algunos de estos métodos:

1.2.2.1 Materiales solidos

Este método utiliza materiales sólidos para el almacenamiento de hidrógeno, principalmente se utilizan hidruros metálicos que puedan absorber el hidrógeno para su posterior liberación [19], aunque también existen otros materiales capaces de adsorber este combustible, tales como, zeolitas (naturales o sintetizadas) o estructuras a base de carbón, como los nanotubos de carbono o los fullerenos [20].

1.2.2.2 Líquido criogénico

Este método es costoso, ya que necesita una gran cantidad de energía para disminuir la temperatura, y no es amigable con el medio ambiente, ya que existen grandes emisiones de CO₂ (gas de efecto invernadero). No obstante, es el método más utilizado para grandes cantidades de hidrógeno y para grandes procesos industriales, como en el reformado de gasolinas que utiliza PEMEX en su proceso. Por otro lado, es posible mezclar este método con materiales sólidos, de esta manera almacenando por crioadsorción de hidrógeno, permitiendo así, una mayor cantidad de hidrógeno y una forma segura de transportarlo [21].

1.2.2.3 Gas altamente comprimido

La compresión de gas en cilindros es una tecnología confiable y bien establecida con presión máxima de 200 bars, esta tecnología es ampliamente utilizada por las industrias para almacenamiento en tanques de hidrógeno y/o gas natural. No obstante, el consumo energético necesario aplicado al compresor para alcanzar altos valores de compresión no debe demeritarse; ya que en la compresión ideal (proceso isotérmico) puede ser calculado el trabajo con la **Ecuación 1.1**.

$$L = \Delta G = RTZ \ln \frac{p}{p_0} \quad \text{Ecu. 1.1}$$

En donde ΔG es la variación de la energía libre de Gibbs (correspondiente al trabajo ideal útil L), R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura en Kelvin (K), Z es el factor de compresibilidad y p/p_0 es el valor de relación de presión final entre inicial. Por ejemplo, la energía de consumo para $p/p_0 = 700$, representa 10 % del LHV de H₂, sin embargo en un sistema real este valor aumenta significativamente debido a irreversibilidades causadas por procesos no isotérmicos (pérdida de energía por calor).

1.3 Tecnología de Membrana de Intercambio Protónico

Esta tecnología es aquella que utiliza electrolitos poliméricos como conductor de protones, los electrolizadores ácidos, las celdas de combustible y los compresores electroquímicos de hidrógeno, por nombrar algunos. Estos dispositivos, están regidos por principios de termodinámica-electroquímica, por lo que es importante tener estos conceptos en cuenta al realizar experimentación.

1.3.1 Conceptos básicos de Termo-electroquímica

En las celdas electroquímicas ocurren procesos de óxido-reducción (reacciones *redox*), definidos como una reacción, en la cual un átomo de alguna especie involucrada tiene un cambio en su estado de oxidación. Si en una reacción existe una transferencia de electrones, una reacción de oxidación corresponderá a una pérdida de electrones, mientras que, la reducción implicará una ganancia de estos. De este modo, una reacción *redox* puede ser utilizada en un sistema electroquímico, el cual convierta la energía química de los compuestos en energía eléctrica (celda galvánica) o viceversa (celda electrolítica) [3]. Desde este punto de vista, cualquier reacción *redox* es acompañada por un cambio en la energía libre Gibbs a presión y temperatura de trabajo. Ahora bien, cuando la reacción se lleva a cabo electroquímicamente, el transporte de cargas eléctricas debido a una diferencia de potencial total se asocia con un trabajo eléctrico, que viene dado por la **Ecuación 1.2** [6]:

$$W_{Electrico} = q\Delta E \quad \text{Ecu. 1.2}$$

Donde ΔE es la diferencia de potencial entre cátodo y ánodo ($E_C - E_A$), y q es la carga total transportada, la cual se expresa como el producto del número de moles de electrones transferidos obtenidos a partir del balance de la reacción en cuestión por la constante de Faraday (F , la cantidad de carga en un mol de electrones).

$$q = nF \quad \text{Ecu. 1.3}$$

Por otro lado, la termodinámica fundamental define los cambios de energía libre de una reacción como:

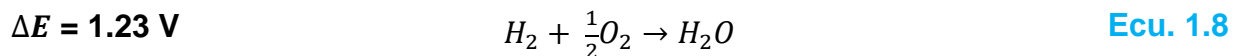
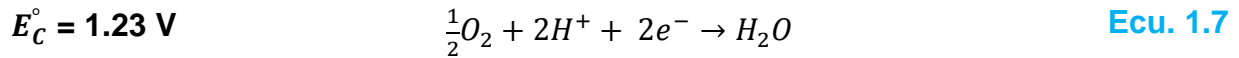
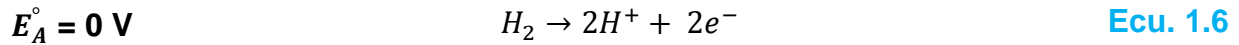
$$-\Delta G = W_{rev} - P\Delta V \quad \text{Ecu. 1.4}$$

Donde $-\Delta G$ es definido como el trabajo reversible total de una reacción (W_{rev}), menos cualquier posible trabajo asociado a cambios de volumen en la reacción del sistema ($P\Delta V$, trabajo de expansión). Ya que, en una reacción electroquímica no están involucrados trabajos de expansión ni de ningún otro tipo, y si el sistema electroquímico es reversible, es decir no tiene pérdidas y toda la energía libre puede convertirse en energía eléctrica, por lo que la **Ecuación 1.4** queda de la siguiente forma:

$$\Delta G = -nF\Delta Eeq \quad \text{Ecu. 1.5}$$

De donde es posible calcular el potencial de celda de equilibrio (ΔE_{eq}) para cualquier reacción redox a una temperatura dada.

Tomemos como ejemplo oxígeno-agua en condiciones ácidas (**Ecuación 1.6**), contra la referencia del par H_2/H^+ (**Ecuación 1.7**). Ambas semi-reacciones pueden ser escritas como oxidación de hidrógeno en el ánodo, y reducción de oxígeno en el cátodo dando como reacción total (**Ecuación 1.8**) [3]:



Esta es una reacción espontánea en el sentido que lo indica la flecha, dado que $\Delta G = -237.2 \text{ kJ/mol}$, indicando que hay energía libre para realizar un trabajo eléctrico. Este es el principio de operación termo-electroquímico de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico. Por otro lado, en un compresor electroquímico de hidrógeno es diferente, puesto que la reacción no es espontánea.

1.3.2 Compresor electroquímico de hidrógeno

Como se ha mencionado anteriormente, esta tecnología utiliza membrana de intercambio protónico para transportar los protones que son producidos en el ánodo

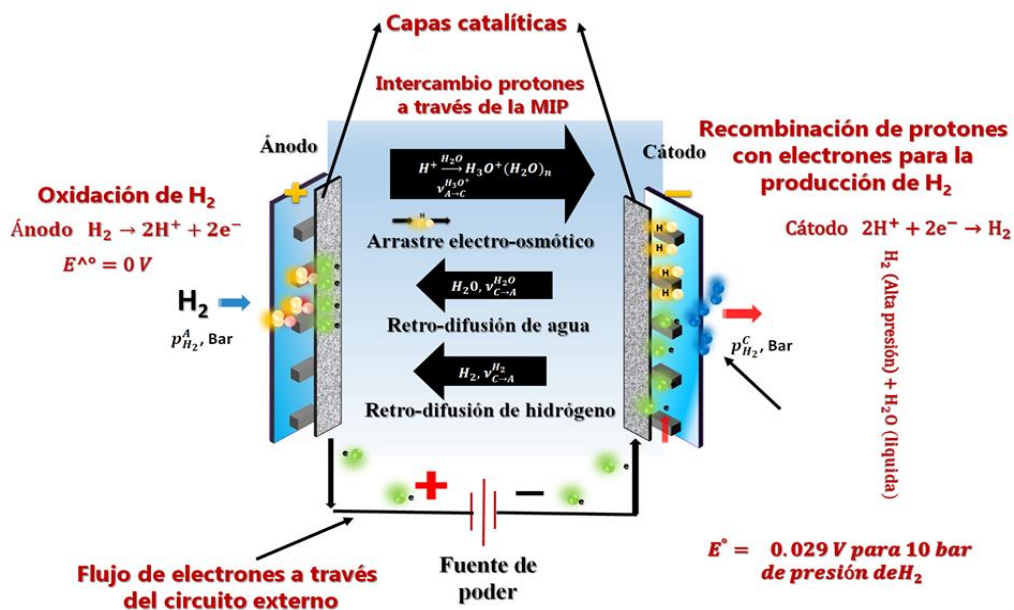


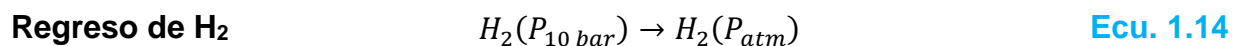
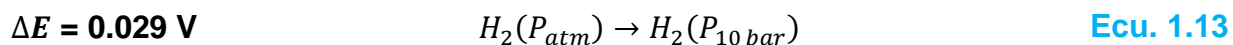
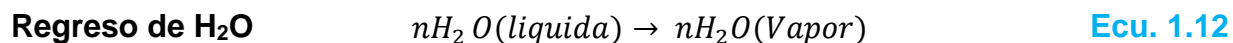
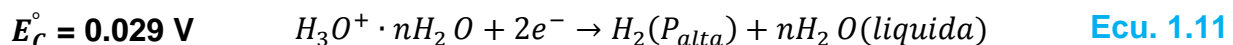
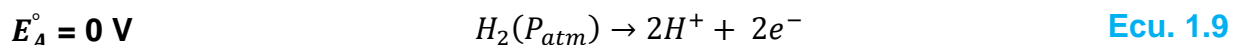
Figura 1. 1 Procesos que ocurren en un ensamble membrana-electrodo en un compresor electroquímico de hidrógeno.

mediante oxidación del H₂, reacción electro-catalizada a través de Pt. A diferencia de una celda de combustible, en la que se introduce un oxidante (O₂ o aire) al cátodo, en este sistema no se introduce ninguna especie química. Por lo que, mediante la aplicación de un voltaje o corriente externa, es posible oxidar el hidrógeno en el compartimiento anódico y posteriormente se reducen los H⁺ en el ánodo (Catalizado por Pt), obteniendo como reacción total H₂ a alta presión (**Ecuación 1.13**) [22]. En la **Figura 1.1**, se esquematiza la operación del CEH en la cual interfieren diferentes fenómenos de transporte en la membrana:

1°) Arrastre electro-osmótico: cuando el hidrógeno es oxidado a H⁺ (y electrones los cuales viajan al cátodo mediante un circuito externo) **Ecuación 1.9**, estos son solvatados por moléculas de agua (proveniente de la humectación los gases antes de la entrada a la celda) formando el ion H₃O⁺ dando origen a iones complejos con el agua (**Ecuación 1.10**) [23].

2°) Retro-difusión de agua: se refiere al agua que regresa de cátodo a ánodo, pues cuando los protones cruzan al cátodo estos llegan hidratados (**Ecuación 1.11**). Cuando los H⁺ son reducidos, el agua se condensa por efecto del aumento de presión, este mismo efecto de aumento de presión provoca el fenómeno de retro-difusión (**Ecuación 1.12**) [8].

3°) Retro-difusión o permeabilidad de hidrógeno: es la cantidad de moléculas de H₂ que regresan de cátodo a ánodo (**Ecuación 1.14**). Esto representa un problema en el sistema de CEH, puesto que esta propiedad en membrana, es una de las que dictamina la presión máxima de compresión en el sistema, ya que, la permeabilidad incrementa con el aumento de presión [7].



En la **Ecuación 1.13** se muestra que; para comprimir hidrógeno en un solo paso desde presión atmosférica (o presión de hidrógeno en el ánodo, p_A), hasta 10 bar, o la

presión que se requiera comprimir en el cátodo, la cual denominaremos p_c , es necesario aplicar una diferencia de potencial termodinámico de 29 mV a 298 K, este valor se obtiene a partir de la ecuación de Nernst (**Ecuación 1.15**) [24]:

$$\Delta E = E_{H_2/H^+}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_c}{p_a} \quad \text{Ecu. 1.15}$$

A este potencial, las reacciones oxidación y reducción de hidrógeno (**Ecuación 1.9-1.11**) se llevan a cabo a muy bajas densidades de corriente (cercanas al potencial termodinámico), por lo que, es necesario aplicar pequeñas cantidades de energía eléctrica para poder presurizar hidrógeno. Por otro lado, es necesario aplicar densidades de corriente altas en situaciones prácticas para recuperar los costos de inversión. Por lo tanto, se requiere incrementar la energía eléctrica con el aumento de la densidad de corriente para así vencer las sobretensiones de los electrodos, los cuales están asociadas con las reacciones de las **Ecuaciones 1.9 y 1.11**, y la resistencia eléctrica de la **MIP**. Dado que la cinética de los procesos de transferencia de carga en las interfaces **Pt-MIP** es alta, el consumo de energía eléctrica de la celda se debe principalmente a la caída óhmica dentro de la **MIP** durante la operación [22]. Además, de resistencias eléctricas debidas a pérdidas de contacto eléctrico con el ensamblaje membrana electrodo (**MEA** por sus siglas en inglés) al aumentar la presión (**Figura 1.2**).

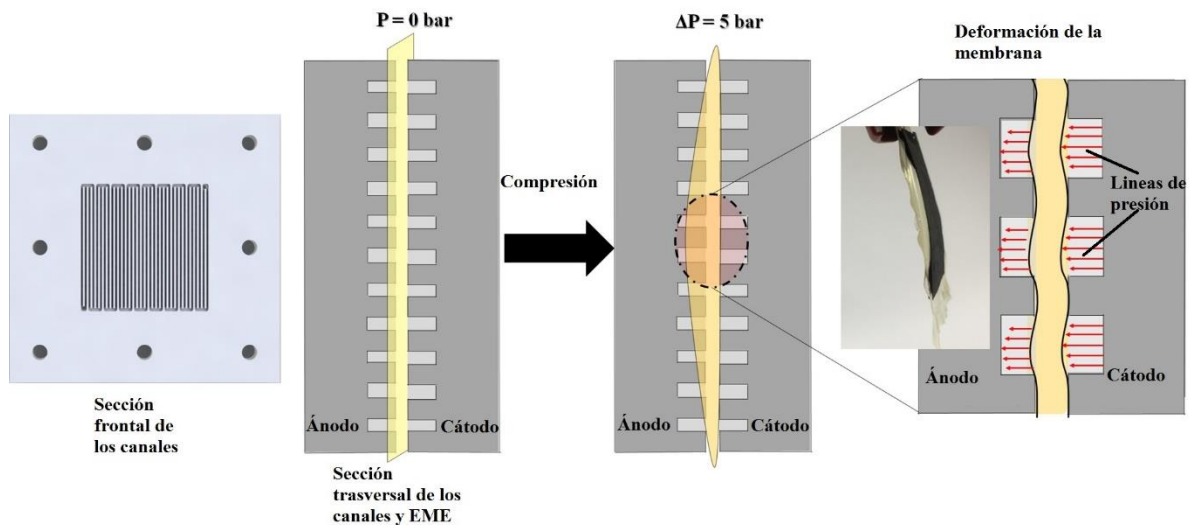


Figura 1. 2. Deformación del MEA por efecto del H₂ comprimido en el compartimiento catódico.

1.3.3 Ensamble Membrana Electrodo

Este ensamblé se refiere al montaje de catalizadores y membrana, **Figura 1.3**. Este consiste en colocar la membrana entre dos capas catalíticas, estas capas contienen el electrocatalizador, permitiendo que se efectúen las reacciones correspondientes [25].

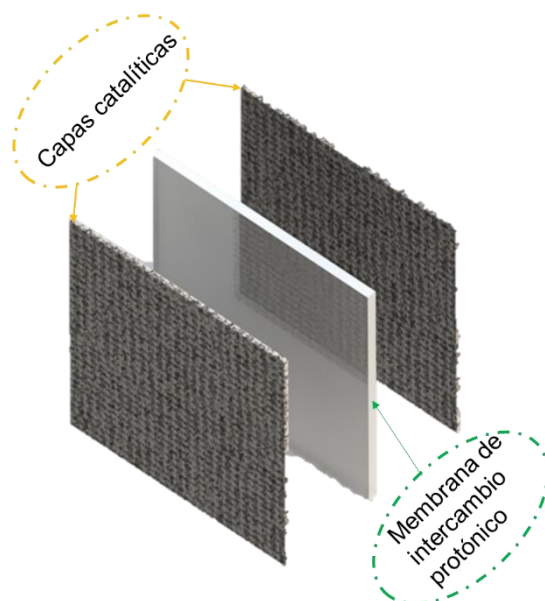


Figura 1. 3 Representación de ensamble membrana electrodo (MEA, siglas en Inglés).

Dentro de los componentes del **MEA** se encuentra también las capas difusoras de gases, la cual sirve para distribuir los gases uniformemente puesto que, hay dos formas de colocar las membranas entre las capas catalíticas, la primera es depositando directamente la capa sobre la membrana por ambos lados, y la segunda es depositándola sobre la parte hidrofóbica de las capas difusoras para posteriormente colocar la membrana entre dos capas difusoras con el catalizador en contacto con la membrana.

1.3.3.1 Capas difusoras de gases:

Las capas difusoras de gases son indispensables para sistemas que utilizan tecnología a base de **MIP**, debido a que aseguran una gestión eficaz del agua y distribución del gas para cumplir con el alto rendimiento, confiabilidad y durabilidad de la celda. Desde una perspectiva de gestión del agua, capas difusoras de gas es un componente crítico, ya que permite el transporte de gas hacia la capa de catalizador y ayuda al vapor de agua a llegar hacia la membrana y aumentar su conductividad iónica,

al mismo tiempo que permite el transporte capilar de líquido lejos de los electrodos para evitar graves pérdidas de rendimiento causadas por las inundaciones [26].

1.3.3.2 Electro-catalizadores:

Son nano partículas del orden de 2-10 nm, regularmente de **Pt**, aunque existen otros metales nobles, también existen otras tres categorías fuertemente investigadas basadas en metales no nobles: **(I)** aleaciones, **(II)** compuestos de metales de transición, y **(III)** nanomateriales carbonosos. Para aplicaciones prácticas, basados en la actividad electrocatalítica y estabilidad electroquímica, resulta preferible sintetizar electrocatalizadores a base de compuestos de metales de transición MX (donde M: Mo, W, Ni, Co, etc y X: S, Se, P, C, N, etc.) estos para la reacción de evolución de hidrógeno [27]. Para la reacción de evolución de oxígeno existen otros catalizadores [28], sin embargo como en el **CEH** no interviene esta reacción se ha dejado de lado estos electrocatalizadores.

1.3.3.3 Membrana de intercambio protónico:

La MIP como se ha visto es un componente importante para los procesos que ocurren en la celda electroquímica, ya que permite mantener ambos compartimientos (anódico y catódico) separados, esto es importante tanto en sistemas de **CCMIP** ya que impide que los gases se mezclen, en sistemas de **CEH** permite que exista una diferencia de presión. Por otro, en el sistema de compresión es la que dictamina la presión máxima de compresión en el compartimiento catódico.

Este polímero puede y debe transportar protones gracias a grupos aniónicos que se encuentran en alguna parte de la cadena principal del polímero, normalmente este es un grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), el cual se encuentra unido iónicamente al protón, esto permite que existan dos fases dentro de la matriz polimérica, una fase hidrofóbica y otra hidrofílica tal y como se muestra en la **Figura 1.4** [3].

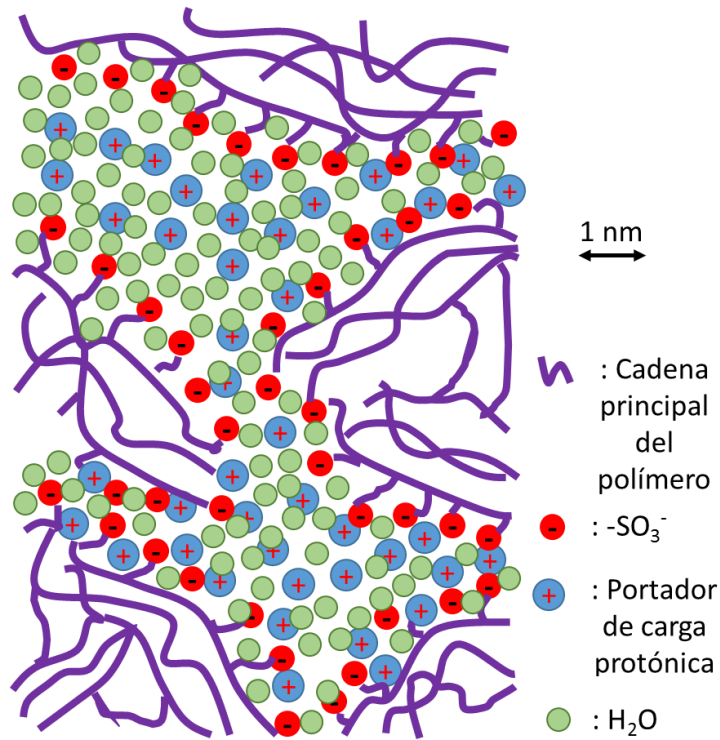


Figura 1. 4 Representación de las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas en una **MIP**.

Anteriormente, se mencionó que cuando el gas hidrógeno es oxidado a protones, estos son inmediatamente solvatados por moléculas de agua formando así el ion hidronio, inclusive este ion continúa hidratándose tal y como aparece en la Ecuación 1.10. Formando iones complejos con moléculas de agua tales como H_5O_2^+ (ion Zundel) o H_9O_4^+ (ion Eigen), **Figura 1.5**. Estas estructuras presentan un periodo de vida corto [29]. El transporte de protones que toma lugar en los canales iónicos del polímero puede ser llevado a cabo mediante dos mecanismos de transporte protónico ilustrado en la **Figura 1.6**.

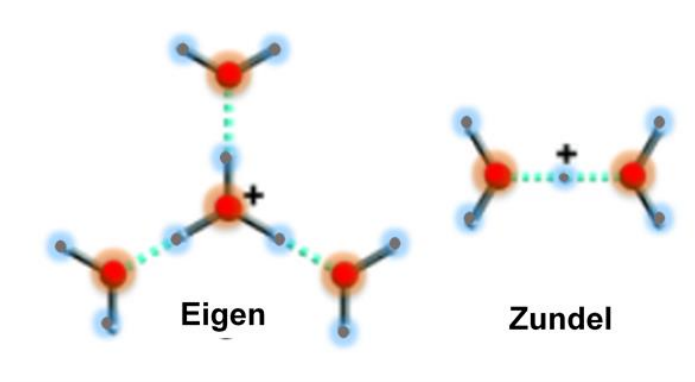


Figura 1. 5 Iones Eigen y Zundel formados durante el proceso de mecanismo Grotthuss.

El mecanismo Grotthuss propone que el transporte de protones se lleva a cabo mediante saltos entre iones hidratados, es decir, que existe una alta formación y ruptura de puentes de hidrógeno generando así translocación de protones en los iones Zundel y Eigen, formándose entre cada rompimiento de enlaces. El mecanismo vehicular dice que el movimiento de los protones ocurre a través de transportadores en movimiento, como por ejemplo, el H_2O la que a su vez forma iones H_3O^+ , en este mecanismo, ambas especies se mueven por difusión a velocidades similares, por lo que la conductividad protónica es determinada por el coeficiente de difusión de los vehículos (agua) [3].

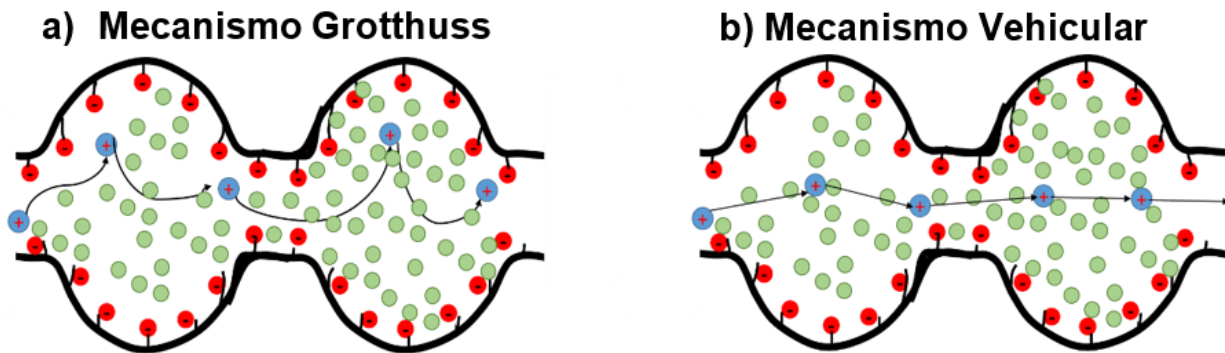


Figura 1. 6 Tipos de mecanismos de transporte del protón en el canal del electrolito polimérico.

Estos son los mecanismos de transporte en las membranas, y de esta manera están conformadas, regiones hidrofóbicas/hidrofílicas que permiten mantener los compartimientos separados y que existan canales en donde hay transporte iónico. Cabe resaltar que, diferentes **MIP** que se expondrán a continuación

1.4 Tipos de membranas

Existen diferentes electrolitos poliméricos de intercambio catiónico o aniónico (según sea la tecnología que se utilice) que se han desarrollado durante los últimos años, a continuación se describen algunas matrices poliméricas de intercambio protónico más utilizadas en sistemas de tecnología **MIP**.

1.4.1 Nafion®

En la **Figura 1.7**, se muestra la estructura química, tamaño y forma de canales de una membrana a base de Nafion®. La estructura química de este polímero es a base de cadenas de carbón fluoronado (esqueleto de teflón), con grupos finales de ácido perfluorosulfónico. Cuenta con dos cavidades para el transporte de protones, una son

micelas invertidas, las cuales tienen grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ en la periferia del clúster de 4 nm de diámetro aproximadamente, estas cavidades están comunicadas por canales cilíndricos de 1 nm de ancho (aunque la forma de los canales es más realista en la **Figura 1.4**). Además, el esqueleto de $-\text{CF}_2-$ proporciona rigidez, estabilidad química y aumenta la acidez de los grupos sulfónico terminales [30].

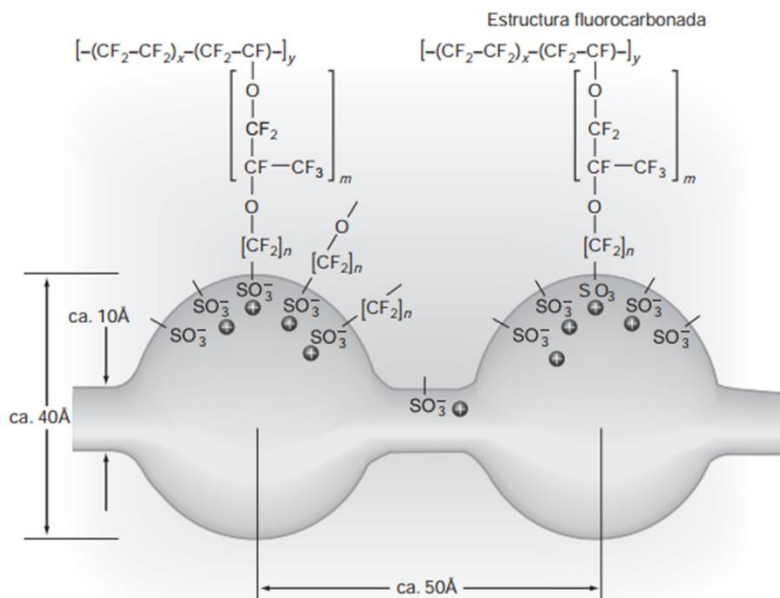


Figura 1.7 Estructura química del ionómero Nafion® y morfología del canal y clúster iónico de la membrana.

1.4.2 Polibenzimidazol

Las membranas de intercambio protónico a base de polibenzimidazoles (PBI, ver **Figura 1.8**), sintetizadas a partir bis-o-diaminas y dicarboxilatos aromáticos. Esta molécula tiene una excelente estabilidad térmica y mecánica, ya que no se ha observado ganancia o pérdida de peso de PBI en sistemas $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ o $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ a $T=200\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo en condiciones oxidantes a $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ inicia la degradación del polímero, por lo que a estas condiciones el anillo imidazol a la hidrolisis generando productos que son oxidados fácilmente. Esta molécula puede ser modificada con diferentes ácidos para hacerla más conductora de protones, o modificarla químicamente para agregar grupos sulfónico [31].

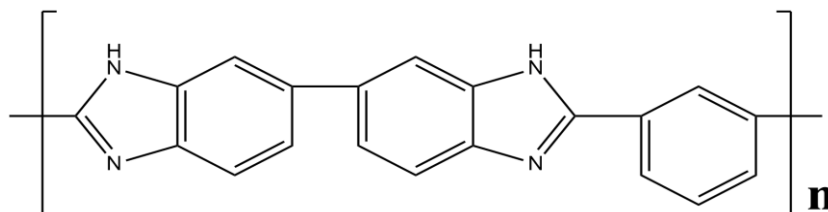


Figura 1.8 Estructura química del PBI.

1.4.3 Poli éter-éter-cetona sulfonado (SPEEK)

Este polímero pertenece a la familia de los no fluorados, está hecho de unidades de cetona y éter. En lo particular el polímero sulfonado **PEEK** (poliéter-éter cetona) comúnmente abreviado como **SPEEK**, el polímero son obtenidos al mezclar el polímero PEEK en ácido sulfúrico concentrado, inmediatamente comienza una primer sustitución de un hidrógeno del grupo arilo que se encuentra entre los grupos éter (-O-Ar-O-) por el grupo -SO₃H, logrando así la modificación química de la matriz polimérica (**Figura 1.9**), obteniendo un co-polimero formado por PEEK (cadena hidrofóbica, **m**) y SPEEK (cadena hidrofílica, **n**).

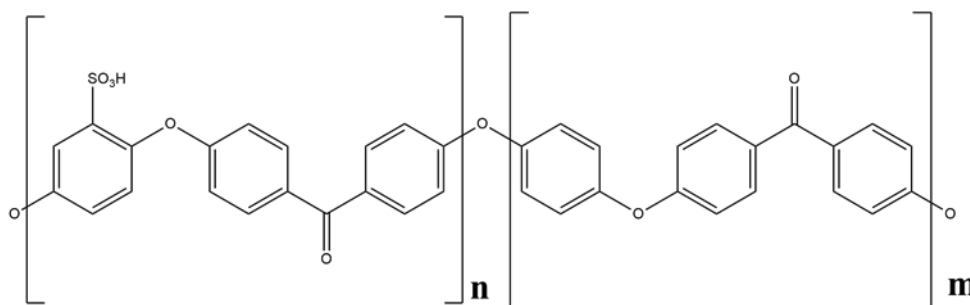


Figura 1. 9 Estructura química del SPEEK.

Esta matriz se puede sintetizar con diferentes grados de sulfonación (**GS**, **Ecuación.1.16**), es decir, con diferentes unidades repetitivas de **n**, por lo que el grado de sulfonación será el número de moles repetitivas de SPEEK (**n**) entre el número total de monómeros(monómeros sin sulfonar, PEEK= **m** y monómeros sulfonado, SPEEK) que conforman la cadena (**m + n**) [32].

$$GS = \frac{n_{SPEEK}}{(m_{PEEK} + n_{SPEEK})} \quad \text{Ecu. 1.16}$$

1.5 Membranas compuestas

El apelativo general de membrana compuesta (membrana composita) se refiere a la definición de la International Unit for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a las membranas que poseen capas químicas o estructuralmente diferentes. Quedan excluidas, por tanto, las membranas híbridas, las membranas heterogéneas, las membranas órgano-inorgánicas, etc. En este trabajo, se optó por integrar todos esos tipos de membranas dentro del concepto de membranas compuestas apelando a la composición de diferentes elementos que al combinarse dan lugar a un nuevo material

con propiedades diferentes a las de los elementos de partida. Por lo tanto, una definición más pertinente de membrana compuesta sería la de “una membrana que no está formada por un único material sino que es el resultado de la combinación de diferentes tipos de materiales en un único producto final”. Se puede decir que las membranas compuestas están formadas por materiales compuestos que intentan aprovechar las ventajas de los materiales individuales corrigiendo los posibles defectos [33].

En la **Figura 1.10**, se resumen los compuestos orgánicos e inorgánicos incorporados a matrices poliméricas más ampliamente reportados en la literatura. Dentro de estos dos amplios grupos destacan los óxidos metálicos, esto debido a que ayudan a mantener la membrana hidratada a altas temperaturas incluso en condiciones de baja humedad relativa [34]. Por otra parte, los heteropoliácidos también destacan, pues estos al ser incorporados a la matriz polimérica proveen de protones extra aumentando de este modo la conductividad protónica del polímero, haciéndolo así menos resistivo [35].

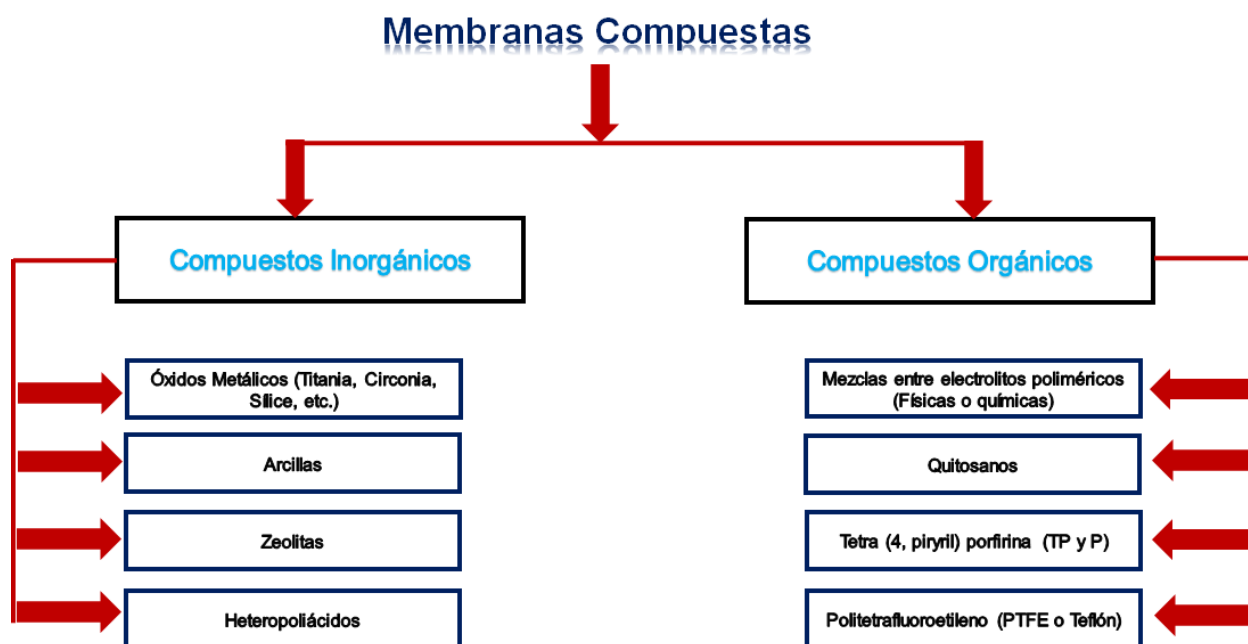


Figura 1. 10 Cuadro sinóptico de membranas compuestas más reportadas en la literatura.

Con base en lo anterior descrito, el principal objetivo de este trabajo de investigación, es contribuir en la síntesis de nuevas membranas de intercambio protónico, que tenga un potencial uso en un sistema de compresión electroquímica de hidrógeno. Ésta síntesis se abordara mediante la modificación de la matriz polimérica (SPEEK) con HNT impregnados con PWA.

CAPÍTULO 2

Síntesis y Caracterización Físicoquímica de Membranas SPEEK Nano-compuestas

CAPÍTULO 2. Síntesis y Caracterización Físicoquímica de Membranas SPEEK Nano-compuestas

2.1 Introducción

El compresor electroquímico de hidrógeno (CEH) ofrece una solución eficiente para almacenamiento, purificación y recirculación de hidrógeno utilizado en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP) o en tecnologías de reformado de gas natural para obtener hidrógeno de alta pureza [9].

Anteriormente se ha descrito los componentes fundamentales del compresor y su funcionamiento (Apartado 1.3.2), en donde, se plantea que un punto importante y débil del sistema CEH es la MIP de la que dependerá la eficiencia energética y de compresión. En este sentido, la membrana Nafion® de DuPont a base de ácido perfluorosulfónico es ampliamente utilizada debido a su excelente conductividad de protones y su alta estabilidad química, siempre que la membrana funcione al 100% de humedad relativa (HR). Otra alternativa utilizada como electrolito sólido es la poliéter éter cetona sulfatada (SPEEK), que es un polímero aromático que ofrece estabilidad térmica, conductividad del protón comparable a Nafion® (según sea el grado de sulfonación, GS) o incluso mayor, baja permeabilidad (debido a sus canales son más estrechos) y una mayor estabilidad mecánica [10].

Para la síntesis de membranas compuestas, es posible mejorar las propiedades con una selección estricta de materiales, por ejemplo, a altas temperaturas, la membrana se deshidrata debido a la evaporación del agua. El transporte de protones será limitado si no hay suficiente cantidad de agua, por lo que modificar las membranas agregando compuestos inorgánicos que permitan la retención de agua dentro de la matriz del polímero, ejemplos de estos compuestos son SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 [34],[36] o algunas arcillas como Nanotubos Haloisita (HNT) pertenecientes al grupo de la caolinita [12], que mantienen las membranas hidratadas a temperaturas relativamente altas (entre 90°C y 120°C).

Como se discutió anteriormente, una propiedad igualmente importante para CEH es la tasa de transporte H^+ , y esto está directamente relacionado con la conductividad protónica. En este sentido, los nanotubos de haloisita tienen la habilidad de mejorar las propiedades mecánicas de la membrana, sin embargo, no mejora en gran medida la conductividad protónica. Por lo que, algunos autores han probado heteropoliácidos como

el ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$, PWA) en membranas basadas en SPEEK, mejorando considerablemente la conductividad del protón de la membrana [13].

Por lo tanto, en este segundo capítulo, se describe y discute la síntesis de las membranas compuestas SPEEK, SPEEK/ (PWA/HNT30)15 y SPEEK/ HNT15, las cuales se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas y de retención de agua.

2.2 Elección del grado de sulfonación del polímero

En esta sección se indica la síntesis de SPEEK mediante la reacción de sulfonación del polímero poliéter-éter-cetona (PEEK) y la elección del grado de sulfonación en función de las propiedades mecánicas.

2.2.1 Metodología experimental

El polímero se obtuvo con PEEK en polvo de Victrex® grado PF450, y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , pureza $\geq 98\%$) y dimetilacetamida (DMAc, $CH_3CON(CH_3)_2$ grado farmacéutico) ambos de Sigma Aldrich, hidróxido de sodio (NaOH, pureza $\geq 98\%$) de J.T. Baker, y agua desionizada 18 M Ω .

2.2.1.1 Síntesis de sulfonación de PEEK

La reacción de sulfonación es una sustitución electrófila llevada a cabo disolviendo 5 g de PEEK en 100 ml de H_2SO_4 concentrado. La solución se mantuvo bajo agitación magnética vigorosa a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$; de esta solución se extrajeron alícuotas cada media hora para obtener diferentes grados de sulfonación, la reacción se detuvo mediante la precipitación del polímero en agua desionizada fría ($T \approx 4\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente, se elimina el exceso de ácido lavando con agua desionizada hasta alcanzar un $pH \geq 6$. Después, se eliminó el exceso de agua en la matriz polimérica por acción de temperatura a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante $t = 12\text{ h}$, seguido de otro proceso térmico a $T = 120\text{ }^\circ\text{C}$ durante $t = 2\text{ h}$ para estabilizar el polímero [37] El grado de sulfonación (**GS**) se determinó por valoración ácido-base [38].

2.2.1.2 Caracterización mecánica de las membranas sintetizadas con diferentes grados de sulfonación

Las muestras se equilibraron a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 20% de HR durante 5 días antes de cortarse en forma de hueso para las pruebas de tracción. Se utilizó un comprobador de tracción eléctrico CMT4104 (SANS, Shernzhen, China) para medir el comportamiento de tensión

y deformación de la muestra a 25 °C y 20% de HR con una velocidad de deformación de 2 mm min⁻¹, según ASTM-D-882-02 [39]. Se analizaron al menos cinco especímenes para determinar el promedio.

2.3 Impregnación de HNT con PWA

Se explica cómo se llevó a cabo la impregnación de los **HNT** (Nanotubos de haloisita) con **PWA** (ácido fosfotúngstico) y su caracterización morfológica y de superficie.

2.3.1 Metodología experimental

Se utilizaron nanotubos de Haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **HNT**) Sigma Aldrich, ácido fosfotúngstico (PWA, $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) Merck y agua desionizada 18 M Ω .

2.3.1.1 Método de impregnación

Los **HNT** fueron impregnados con **PWA** (w/w 7: 3 respectivamente). Para lo que fue necesario secar los **HNT** durante $t = 24$ h a $T = 80$ ° C, luego se tomó una cantidad apropiada de nanotubos para dispersarlos vía baño ultrasónico en una solución de agua / PWA a temperatura ambiente durante $t = 24$ h, seguido de una evaporación lenta en $T = 50$ ° C [40]. Este compuesto inorgánico impregnado se denominó **0.3PWA+0.7HNT**.

2.3.1.2 Caracterización morfológica y de superficie de HNT y HNT impregnados con PWA

Los compuestos inorgánicos impregnados y sin impregnar (denominados **0.3PWA+0.7HNT** y **HNT**, respectivamente) se caracterizaron por análisis de difracción de rayos X en polvo (DRX) usando un difractómetro automático de rayos X marca Philips (modelo PW3710) con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.541$ Å) en el intervalo de $5^\circ < 2\theta < 100^\circ$. La morfología y microestructura de **0.3PWA+0.7HNT** y **HNT**, fueron investigados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, en un microscopio JEOL, modelo JSM-6060 LV) y el mapeo superficial con espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, detector BrukerXFlash 6110).

2.4 Membrana nano-compuesta

En este apartado se describe y caracteriza las membranas nano-compuestas obtenidas a partir de la incorporación de los compuestos inorgánicos en el polímero SPEEK con el grado de sulfonación con mayor resistencia mecánica.

2.4.1 Metodología experimental

En esta sección fueron utilizados los reactivos de la sección 2.2.1 y 2.3.1

2.4.1.1 Preparación de la membrana

En la literatura se ha reportado que, para reforzar mecánicamente membranas hechas a base de SPEEK con nanotubos de haloisita, la concentración óptima de estos debe ser 15% (p / p, HNT respecto al peso total de la membrana), por lo que todas las membranas se prepararon en este porcentaje [12]. El polímero fue disuelto en dimetilacetamida (DMAc) hasta obtener una solución homogénea. Por otro lado, los compuestos inorgánicos fueron dispersados en DMAc en un baño ultrasonido a temperatura ambiente. Después, estos fueron añadidos a la solución del polímero y se homogeneizaron mediante agitación magnética a $T = 80^{\circ}\text{C}$. Al obtener una viscosidad apropiada, la membrana se obtiene al estratificar la solución en el filmógrafo por evaporación del solvente a $T = 80^{\circ}\text{C}$ por un periodo de tres horas [36].

2.4.1.2 Caracterización superficial de las membranas nanocompuestas

La morfología de las membranas nanocompuestas modificadas con **0.3PWA+0.7HNT** y **HNT** se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, en un microscopio JEOL, modelo JSM-6060 LV). El análisis de XRD se realizó de forma similar a los análisis empleados en los compuestos inorgánicos incorporados a la matriz como se menciona en la Sección 2.3.1.2

2.4.1.3 Caracterización térmica

El análisis termo gravimétrico (TGA, por sus siglas en Inglés) se realizó con un 2950 TGA HR V5.5TA en atmosfera de aire después de la variación del porcentaje de pérdida de peso, realizado entre 25°C y 700°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ el cual tiene incorporado un calorímetro diferencial de barrido (DSC, siglas en Inglés).

2.4.1.4 Medición propiedades de retención e hinchamiento de agua

Las mediciones fueron evaluadas por triplicado para evitar errores de medición en los experimentos. La retención de agua (Water Uptake en Inglés, W_{Up}) se calculó por diferencia entre la masa húmeda y la masa seca de las muestras, la metodología utilizada

para realizar las pruebas está detallada por A. Saccà et. [36]. Todas las muestras se evaluaron desde T_{ambiente} = temperatura ambiente hasta los 80 ° C. Las muestras evaluadas a T_{ambiente} se mantuvieron durante $t = 24$ h inmersas en agua, mientras que las membranas evaluadas a $T = 50, 60, 70$ y 80 ° C se mantuvieron en agua durante $t = 2$ h. La siguiente fórmula fue usada para calcular la retención de agua [41]:

$$W_{Up}(\%) = \left| \frac{m_h - m_s}{m_s} \right| * 100 \quad \text{Ecu. 2.1}$$

Donde m_h y m_s y representan la masa húmeda y masa seca, respectivamente. La hinchazón (área y volumen, ΔA y ΔV , respectivamente) se evaluaron mediante las siguientes ecuaciones [42][43]:

$$\Delta A(\%) = \left| \frac{A_h - A_s}{A_s} \right| * 100 \quad \text{Ecu. 2.2}$$

$$\Delta V(\%) = \left| \frac{V_h - V_s}{V_s} \right| * 100 \quad \text{Ecu. 2.3}$$

Donde A_h , V_h y A_s , V_s representan el área y volumen húmedo y seco, respectivamente

2.4.1.5 Medición de las propiedades de transporte iónico

A continuación se describen las técnicas utilizadas para medir las propiedades de transporte iónico en las matrices poliméricas más relevantes para sistemas de CEH:

Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC, por sus siglas en inglés) se determinó mediante titulación potenciométrica ácido-base, para lo que fue necesario sumergir la muestra (membrana activada de masa conocida) a evaluar en solución de NaCl 1 N. Esto se realiza con el objetivo de intercambiar los iones Na^+ por los H^+ de los grupos $-\text{SO}_3^-$, dando como resultado una disminución del pH en el seno de la solución, cuando la lectura de pH es estable se da inicio a la titulación con una solución valorada de NaOH 0.01 N, utilizando la ecu. 1.19 es posible conocer la IEC del polímero, y por ende los meq- $\text{SO}_3\text{H/g}$ de polímero seco [44]:

$$IEC (\text{meq}_{\text{SO}_3\text{H}}/\text{g}) = \frac{V * [\text{NaOH}]}{m_s} \quad \text{Ecu. 2.4}$$

En donde IEC es la capacidad de intercambio iónico del polímero evaluado en mili equivalente de grupo SO_3H por gramo de polímero seco, V es el volumen agregado del titulante en el punto de equilibrio de la titulación ácido-base en mL, $[NaOH]$ es la concentración del titulante utilizado (NaOH) en N y m_s es la masa del polímero seco en gramos

Conductividad protónica (σ_{H^+})

La conductividad protónica de las muestras fue determinada usando el método de cuatro puntas en la dirección longitudinal (**Figura 2.1**) en una celda de conductividad comercial (Bekktech). La celda se alimentó con un flujo constante de hidrógeno y se conectó a PGSTAT Autolab 302 Potenciostato / Galvanostato equipado con un refuerzo de 20 A (Metrohm®). La conductividad se determinó a $T =$ temperatura ambiente y 100% de HR con la siguiente fórmula [36]:

$$\sigma_{H^+}(S/cm) = \frac{L}{RWT} \quad \text{Ecu. 2.5}$$

En dónde σ_{H^+} es la conductividad protónica de la membrana evaluada en S/cm, L es la distancia entre los electrodos de Pt donde se mide el voltaje, R es la resistencia del polímero en Ω , W es el ancho de la muestra en cm y T es el espesor de la membrana en cm.

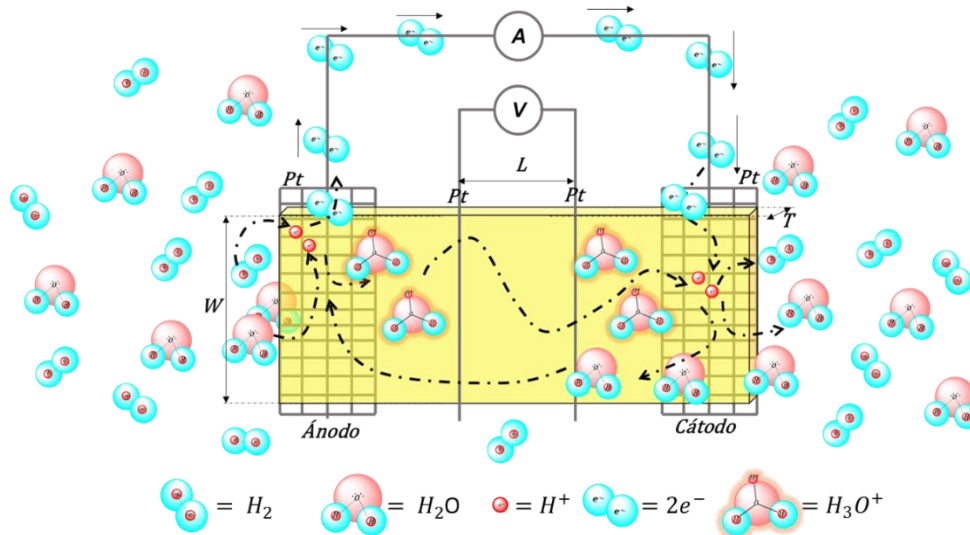


Figura 2. 1 Medición de conductividad protónica en una membrana por el método de las cuatro puntas.

Concentración del protón $[H^+]$ y movilidad efectiva ($\mu_{effva., H^+}$)

La concentración de protones se calculó mediante la siguiente ecuación [45]:

$$[H^+](\text{mol/L}) = \frac{IEC * m_s}{(V_s + \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}})} \quad \text{Ecu. 2.6}$$

En donde $[H^+]$ es la concentración analítica de protones en el polímero, IEC es la capacidad de intercambio iónico del material, m_s es la masa seca del polímero, V_s es el volumen seco del polímero, m_{H_2O} es la masa de agua contenida en el polímero y ρ_{H_2O} es la densidad del agua a la temperatura de trabajo. Por otro lado, la movilidad efectiva del protón a través de los canales iónicos de la membrana está definida por la ecuación 1.23 [46]:

$$\mu_{efectiva, H^+} (\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}) = \frac{1000 \cdot \sigma_{H^+}}{(F * [H^+])} \quad \text{Ecu. 2.7}$$

Por lo que, $\mu_{efectiva, H^+}$ por definición es la velocidad de transporte de las especies bajo un campo eléctrico aplicado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, σ_{H^+} es la conductividad protónica de la membrana a la temperatura de trabajo en S cm^{-1} obtenida a partir de la ecuación 1.20, $[H^+]$ es la concentración analítica del protón en mol L^{-1} , y F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

2.4.1.6 Medición de la permeabilidad al hidrógeno

Antes de llevar a cabo las pruebas de permeabilidad al hidrógeno, es necesario preparar, ensamblar y acondicionar electrodos y membrana en la celda electroquímica, este proceso es descrito detalladamente en el capítulo 3 apartado 3.2.

Las mediciones de retro difusión o permeabilidad al hidrógeno en las diferentes membranas sintetizadas se llevaron a cabo por cronoamperometría, para esto fue necesario alimentar el compartimiento catódico con un flujo de H_2 puro totalmente hidratado (100% HR) a $260 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ a diferentes valores de presión (desde 1 hasta 6 bar absolutos), mientras que en el compartimiento anódico fue alimentado con un flujo de N_2 a $100 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ y 100% HR a presión atmosférica, la diferencia de potencial a la cual fue realizada la técnica fue $E = 400 \text{ mV}$ hasta que el proceso fuera controlado por difusión. La corriente de difusión se utiliza para el cálculo de permeabilidad en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ a través de la ley de Faraday [36]:

$$\frac{dn}{dt} = H_2 \text{ permeabilidad} = \frac{j_{lim}}{zF} \quad \text{Ecu. 2.8}$$

En donde dn/dt es la velocidad de electrolisis del hidrógeno que permea de un compartimento a otro en $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$, j_{lim} es la densidad de corriente obtenida cuando el proceso es controlado por difusión en A cm^{-2} , z son los moles de electrones transferidos durante el proceso, para este caso $z=2$ y F es la constante de Faraday.

2.5 Resultados y Discusión

2.5.1 Elección del grado de sulfonación

Se realizó un estudio de las propiedades de retención e hinchamiento por agua y de propiedades mecánicas para elegir el grado de sulfonación del polímero, a partir del cual se preparan las membranas compuestas con los inorgánicos descritos en la sección 2.3 discutidos y caracterizados en la sección 2.5.2.

2.5.1.1. Síntesis y cinética de sulfonación del PEEK

En la **Figura 2.2 (a)** se muestra la mezcla reactante PEEK con H_2SO_4 concentrado a $T=50^\circ\text{C}$, de la cual se extrajeron alícuotas cada 30 minutos con el propósito de conocer

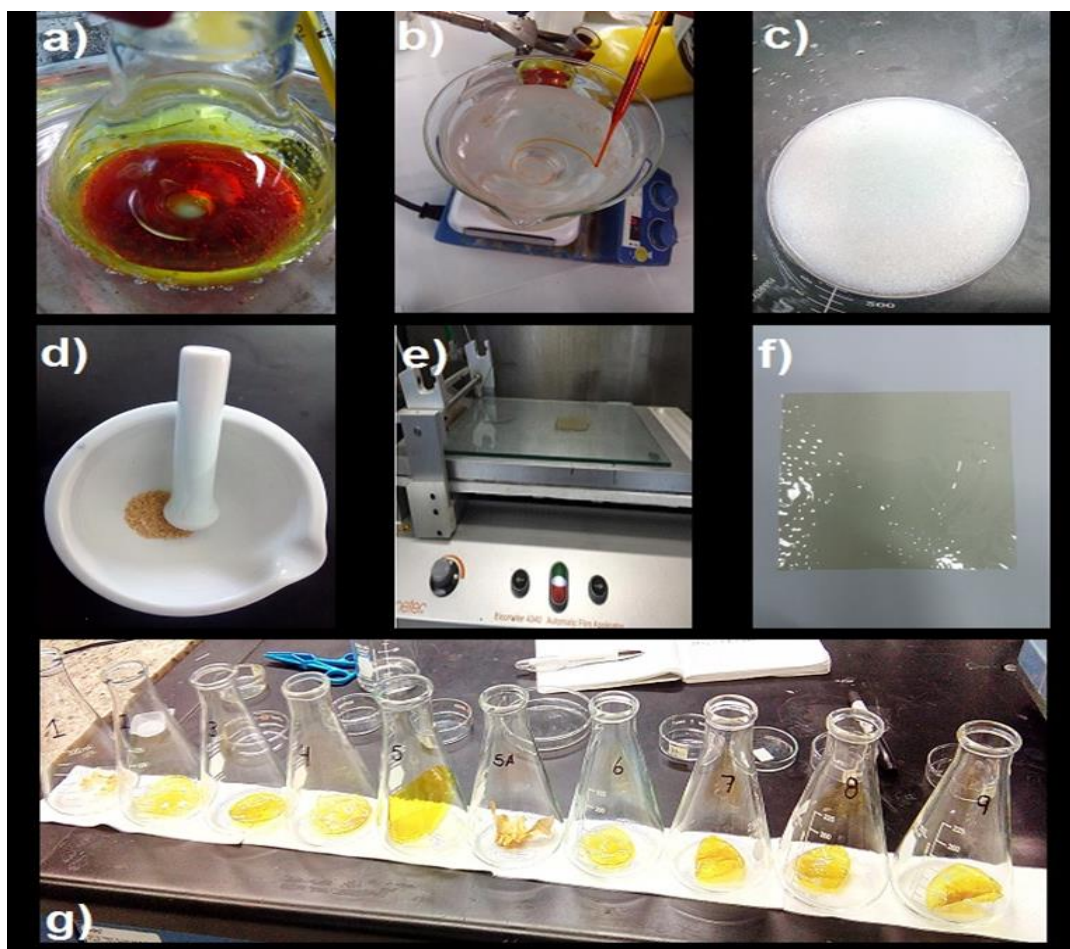


Figura 2. 2 Proceso de síntesis del polímero SPEEK

la cinética de la reacción, debido a que en la literatura se reportan diversos tiempos y temperaturas para obtener determinado grado de sulfonación (**GS**) [47][48]. Posterior a la extracción de la alícuota se sigue la metodología anteriormente descrita en 2.2.1.1. En la **Figura 2.2 (b-d)** se observa el polímero durante los procesos de lavado, triturado y tratamiento térmico donde es estabilizado. Luego, el polvo obtenido (**Figura 2.2 (d)**) fue disuelto en DMAc en una relación 10% w/w, para posteriormente estratificarlo en un filmógrafo a $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por $t= 3\text{ h}$ (**Figura 2.2 (e)**) y controlar el espesor y obtener una membrana homogénea, la cual se retira del filmógrafo al agregar agua desionizada (**Figura 2.2 (f)**). En la **Figura 2.2 (g)** es posible observar 9 membranas secas (secado a $T= 80^{\circ}\text{C}$ por $t= 24\text{ h}$) resultado de las alícuotas extraídas cada media hora, las cuales han sido activadas mediante un proceso de limpieza química que consistió en sumergir cada una de ellas en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 1\ \text{M}$ a $T= 50^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, eliminando restos de solvente o iones que obstruyan los grupos activos del polímero, seguido de un baño de agua desionizada a $T= 50^{\circ}\text{C}$ por una hora.

El grado de sulfonación de cada una de las membranas se calculó a partir de la IEC (capacidad de intercambio iónico) de estas. Puesto que en la **Ecuación 1.16** se definió el concepto de grado de sulfonación, se sabe que el número de moles de unidades SPEEK (n) contenido en 1 g del co-polímero sulfonado es:

$$n_{\text{SPEEK}} = 0.001 \cdot \text{IEC} \quad \text{Ecu. 2.9}$$

El número de moles de PEEK (m) contenidos en un gramo de SPEEK será:

$$m_{\text{PEEK}} = \frac{1 - 0.001 \cdot \text{IEC} \cdot \text{PM}_{\text{SPEEK}}}{P \cdot M_{\text{PEEK}}} \quad \text{Ecu. 2.10}$$

En $\text{PM}_{\text{SPEEK}}= 369.35\ \text{g/mol}$ (peso molecular del monómero n) y $P \cdot M_{\text{PEEK}}= 288.29\ \text{g/mol}$ (peso molecular del monómero m) son los pesos moleculares de las unidades SPEEK y PEEK respectivamente. Sustituyendo las **Ecuación. 2.9** y **2.10** en la **Ecuación. 1.16** [$\text{GS} = n_{\text{SPEEK}}/(m_{\text{PEEK}} + n_{\text{SPEEK}})$] se tiene que:

$$\text{GS} = \frac{\text{IEC} \cdot P \cdot M_{\text{PEEK}}}{1000 - \text{IEC}(P \cdot M_{\text{SPEEK}} - P \cdot M_{\text{PEEK}})} \quad \text{Ecu. 2.11}$$

Obteniendo de este modo el **GS** en función de la capacidad de intercambio iónico que la membrana presente, calculada como se indica en el apartado 2.4.1.5.

En la **Figura 2.3** se muestran los datos experimentales y un ajuste matemático con una $r^2= 0.968$ correspondiente a una cinética de orden 2 [32]. Con este tratamiento de datos se obtuvo la **Ecuación. 2.12** experimental, la cual permite calcular el tiempo de reacción necesario para determinado GS a una temperatura de 50°C.

$$-\ln|1 - GS| = 0.39075t_{rx} + 0.14872 \quad \text{Ecu. 2.12}$$

En donde GS es el grado de sulfonación y t_{rx} es el tiempo de reacción en horas, de la que se puede deducir que:

$$t_{rx} = -\frac{0.14872 + \ln|1 - GS|}{0.39075} \quad \text{Ecu. 2.13}$$

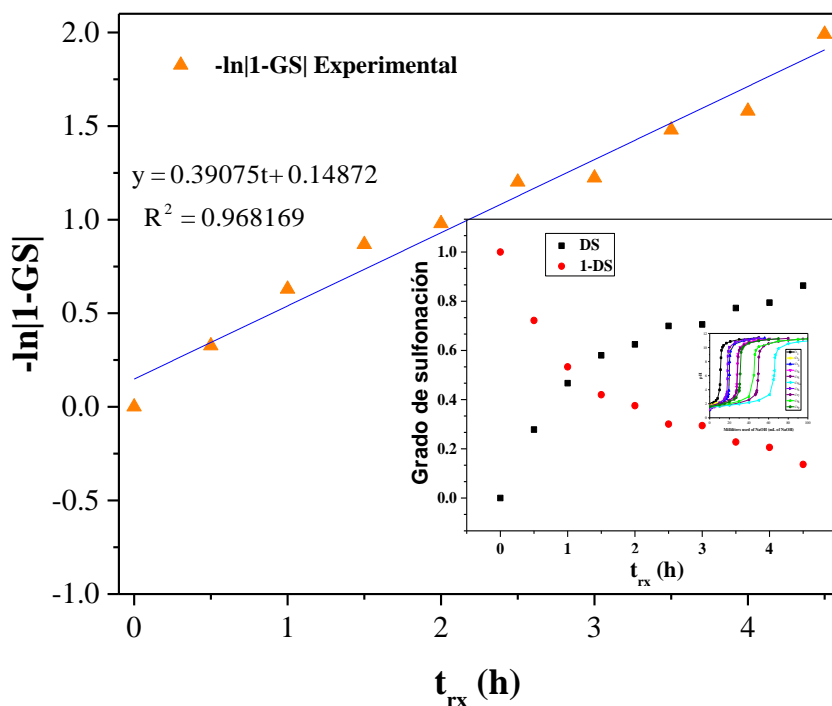


Figura 2.3 Cinética de sulfonación del polímero PEEK a T=50 °C.

Posteriormente se realizaron pruebas de retención de agua, hinchamiento y comportamiento mecánico en función del GS .

2.5.1.2 Caracterización de retención, hinchamiento y comportamiento mecánico de diferentes grados de sulfonación

Se sabe que el GS es directamente proporcional a la conductividad protónica de la membrana, lo que significa que un polímeros con GS alto (i.e., $GS \geq 65\%$) tienen conductividades altas (cercanas al Nafion®). Por otro lado, este aumento de grupos

sulfónico en la membrana implica que sea susceptible a disolverse en agua función de la temperatura del sistema [49]. Con la finalidad de conocer las propiedades adsorbentes del polímero, se sintetizaron y evaluaron cuatro membranas con diferente grado de sulfonación ($GS = 53, 65, 77$ y 94% $-SO_3H$). Los resultados de ΔA , ΔV y WU_p de las membranas sintetizadas se muestran en la **Figura 2.4**. En la **Figura 2.4 (a)**, se observa que los valores de ΔA y ΔV de las membranas, aumentan paulatinamente en función de la temperatura y el grado de sulfonación, sin embargo, las membranas con un $GS = 77\%$ y 94% , presentan un cambio radical de las propiedades de hinchamiento en $T = 70^\circ C$ y $60^\circ C$, respectivamente. Esto implica que el proceso de solubilización del polímero ha comenzado, véase la **Tabla 2.1**. Por otro lado, en la **Figura 2.4 (b)**, es posible ver un comportamiento similar para WU_p , ya que, el aumento del GS del polímero se traduce a una menos resistencia a la solubilización con el incremento de la temperatura del sistema.

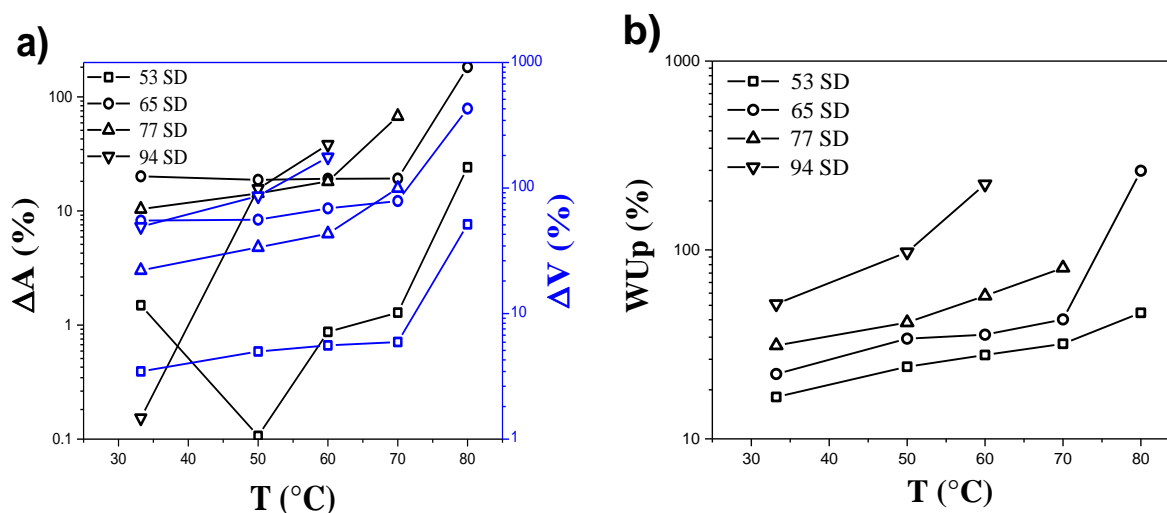


Figura 2.4 Mediciones de a) hinchamiento de agua (área y volumen) y b) Retención de agua (WU_p) a diferentes temperaturas.

Otra propiedad importante para MIP utilizada en CEH es la resistencia mecánica; debido a la diferencia de presión ejercida de cátodo a ánodo cuando tienen lugar procesos de oxidación/ reducción de H_2 descritos con anterioridad. En este contexto, se realizaron pruebas de tensión en las películas de polímero a partir de las cuales se obtuvieron los valores de resistencia mecánica y elongación a la ruptura. En la **Figura 2.5**, se observa el comportamiento de la resistencia mecánica y elongación en función del GS . En el caso de la resistencia mecánica (σ_{rm}), se observa un máximo de 29 MPa en $GS = 65\%-70\%$. Por otro lado, la elongación a la ruptura (ϵ) permanece constante ($\epsilon =$

10%) en un rango de $GS = 50\%$ a 80% , sin embargo, para $GS = 94\%$ este valor disminuye hasta ($\epsilon = 6.7\%$), lo que indica una menor elasticidad en la membrana con $GS \geq 80$. De este mismo gráfico, podemos deducir que las membranas con un $65 \leq GS \leq 70$ son candidatas potenciales para ser utilizados en un sistema de CEH, ya que en este intervalo exhiben los valores más altos de resistencia mecánica. Por otro lado, los valores de ΔA , ΔV y WUp aumentan constantemente. No obstante, a $T > 70^\circ C$ estas propiedades aumentan abruptamente, lo que puede asociarse con un proceso de solubilización, lo que limita su rango de temperatura de operación.

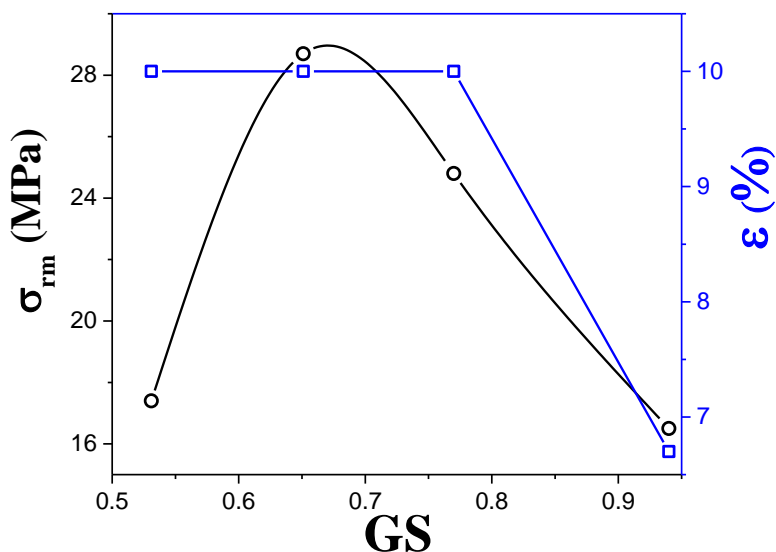


Figura 2.5 Comportamiento mecánico del polímero SPEEK en función del grado de sulfonación a $25^\circ C$ y 20% HR.

En la **Tabla 2.1**, se resumen las propiedades mecánicas y de adsorción de diferentes grados de sulfonación.

Tabla 2.1 Propiedades de adsorción y comportamiento mecánico en función del GS .

Membrana	T Solubilización ($^\circ C$)	IE (meqSO ₃ H/ g)	σ_{rm} (MPa)	ϵ (%)
SPEEK53	N/A	1.599	17.4	10
SPEEK65	N/A	1.906	28.7	10
SPEEK77	80	2.195	24.8	10
SPEEK94	70	2.578	16.5	6.7

2.5.2 Impregnación de HNT con PWA

En esta sección se presentan los resultados de impregnación de nanotubos de haloisita con ácido fosfotúngstico.

2.5.2.1 Análisis morfológico por microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

En la **Figura 2.6 (a-b)** se muestra un análisis morfológico de nanotubos de haloisita (HNT) y nanotubos de haloisita impregnados con ácido fosfotúngstico (**0.3PWA+0.7HNT**) mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), además de un mapeo a través de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva EDS.

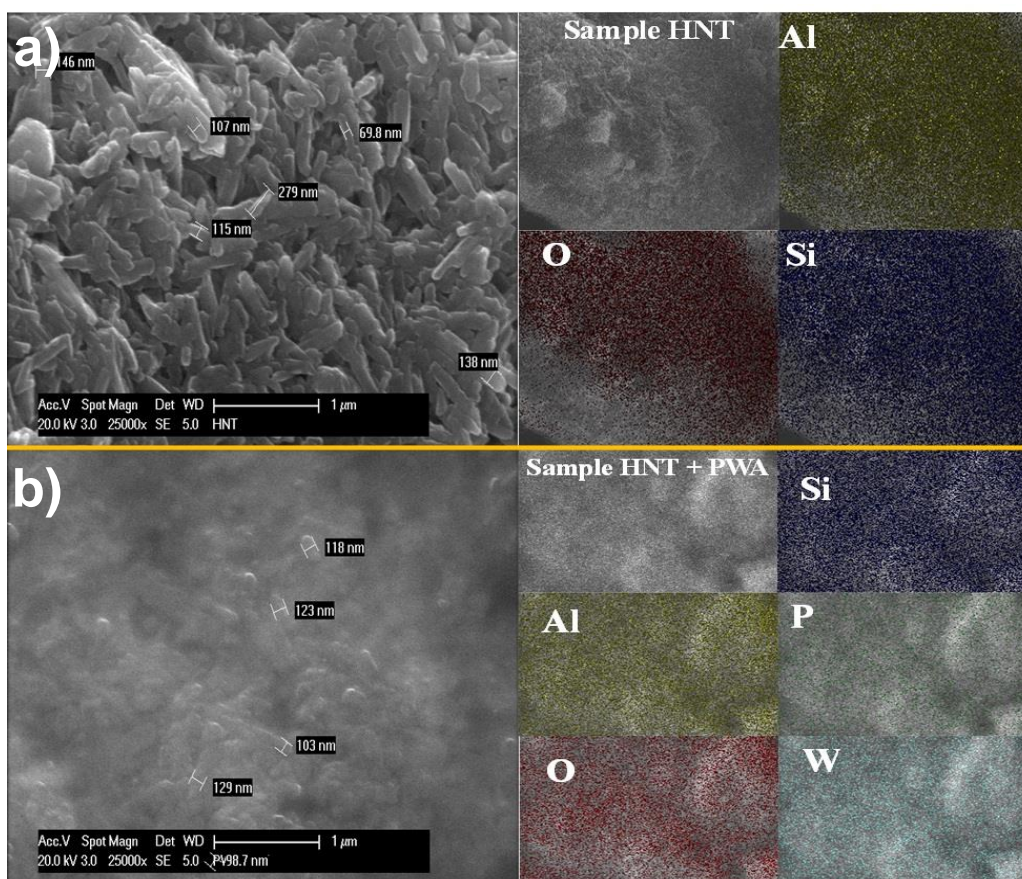


Figura 2.6 Análisis SEM-EDS a) nanotubos de haloisita y b) nanotubos de haloisita impregnados con ácido fosfotúngstico

A partir de estas micrografías, se encontró un diámetro exterior medio entre 70 y 140 nm y nanotubos de longitud de aproximadamente 1 y 3 μm, respectivamente, corroborando la estructura tubular del inorgánico [HNT, **Figura 2.6 (a)**]. Para el caso del compuesto inorgánico PWA / HNT30, el análisis SEM-EDS [**Figura 2.6 (b)**] muestra que el ácido fosfotúngstico (PWA) está uniformemente distribuido sobre los nanotubos, lo que

hace que los nanotubos estén funcionando como soporte para la recristalización del PWA, esto fue corroborado por la aparición de un pico en el análisis XRD a un valor de $2\theta = 8.012^\circ$ (Sección 2.5.3.1 **Figura 2.8**).

2.5.3 Membranas nano-compuestas

En este apartado se caracterizan las membranas sintetizadas para conocer su morfología, propiedades mecánicas, propiedades de hinchamiento

2.5.3.1 Análisis superficial por microscopio electrónico de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD)

En **Figura 2.7**, se muestran las micrografías de la sección transversal de las membranas sintetizadas. En la **Figura 2.7 (a)**, se aprecia el S70, mientras que en la **Figura 2.7 (b)**, es posible observar una dispersión homogénea de HNT debido a la rugosidad generada en el polímero. En la **Figura 2.7 (c)**, también es posible observar una dispersión homogénea del inorgánico (**0.3PWA+0.7HNT**). De acuerdo a este análisis, las membranas nanocompositas tienen perspectiva con potencial uso para un EHC, debido a que, la incorporación del filler mejora estabilidad mecánica y estructural de la membrana. Resultados que son corroborados con las pruebas de hinchamiento y retención de agua discutidas en la sección 3.2.

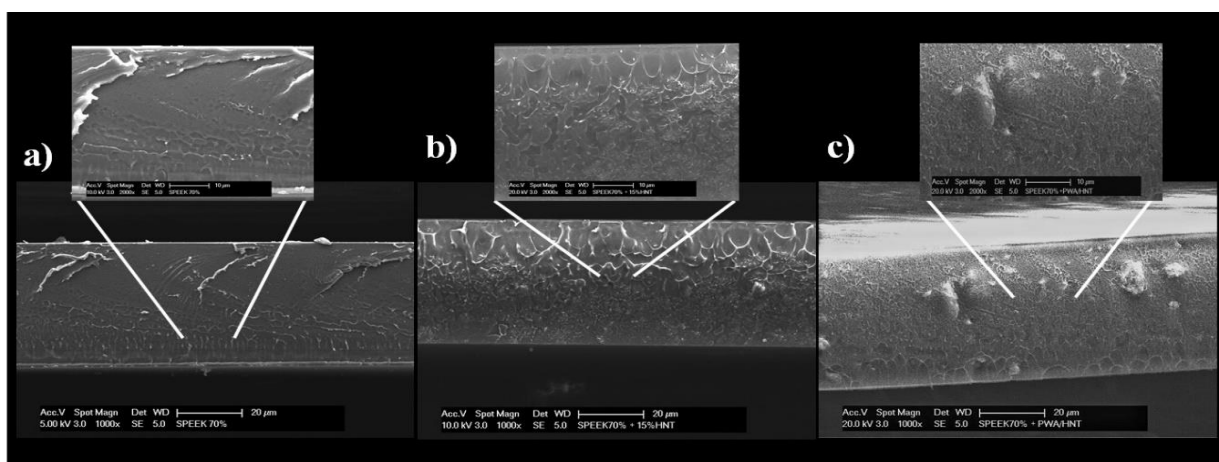


Figura 2.7 Análisis SEM de sección trasversal a las membranas: a) S70, b) S70/ HNT15 y c) S70/ (0.3PWA+0.7HNT)15

En la **Figura 2.8**, se muestra el XRD para los nanotubos en polvo y los nanotubos impregnados con muestras de PWA, además de las membranas **S70**, **S70/HNT15** y **S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15**. Yang et al [50] reportan que cuando la haloisita está deshidratada, tiene un espacio basal de 7 \AA , calculado a partir de la ley de Bragg:

Por otro lado, cuando **HNT** se hidrata o contiene una molécula entre capas, este valor puede cambiar al exhibir un nuevo pico ; por ejemplo, los mismos autores informan espacios basales de 11.2 Å cuando se incorpora dimetilsulfóxido y 10 Å cuando se agregan una mono capa de aminopropiltriétoxissilano (APTES) [51]. En nuestro caso, observamos en el difractograma un espacio basal de 7.41 Å para el inorgánico **HNT**, correspondiente a los HNT en su estado deshidratado, mientras que, para el inorgánico **0.3PWA+0.7HNT**, este valor cambia a 11 Å, lo que puede ser atribuido al **PWA** cristalizado en capas intermedias de nanotubos, aumentando así el espacio basal entre capas. Para el caso de las membranas se observa un pico ancho en $10^\circ < 2\theta < 30^\circ$, característico de los materiales amorfos, tal como lo es la matriz polimérica [52]; sin embargo, cuando las membranas compuestas son examinadas, aparecen los planos preferenciales (0 0 1), (1 1 0), (0 0 2) y (0 1 1) que corresponden a $2\theta = 11.93^\circ$, 20.44° , 24.95° y 26.73° característicos de los nanotubos de haloisita, lo que indica la presencia e incorporación de los inorgánico en la matriz. Cuando la membrana se modifica con nanotubos impregnados, la intensidad de los picos disminuye, debido al efecto que tiene la PWA cuando se incorpora a las subcapas de nanotubos.

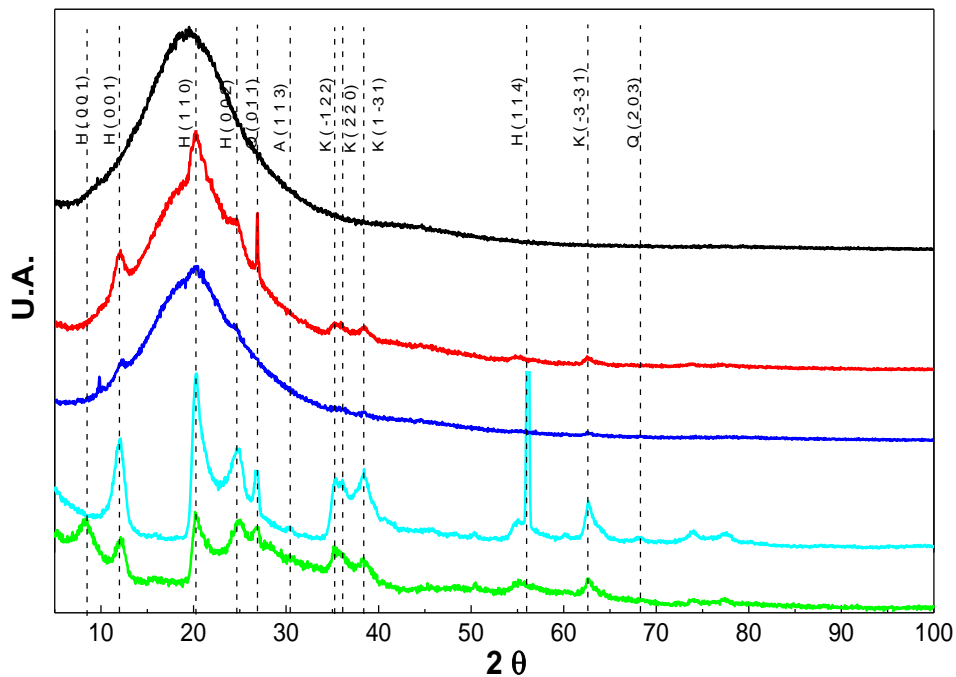


Figura 2. 8 Difractograma de rayos X de a las membranas: ----S70, ---S70/HNT15, ---S70/ (0.3PWA + 0.7HNT)15 e inorgánicos: ---HNT y ---0.3PWA + 0.7HNT

2.5.3.2 Análisis térmico gravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la **Figura 2.9 (a)** se muestra un análisis termo gravimétrico para membranas compuestas sintetizadas, donde se identifican tres zonas características de SPEEK [8]:

i) La primera zona se encuentra a $30\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, que está asociada con la evaporación del agua que contiene en el clúster iónico del polímero.

ii) La zona intermedia está asociada al proceso de desulfonación del polímero entre $T = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

iii) Finalmente, el proceso principal de pirolisis de la cadena principal del polímero tiene lugar a $500\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El zoom insertado en la **Figura 2.9 (a)**, permite apreciar el cambio de pendiente en la primera zona, este cambio es menos pronunciado para **S70/HNT15** en comparación con las otras dos membranas; este fenómeno está asociado con la pérdida de capacidad de las membranas para retener el agua debido a que los materiales inorgánicos pudieran bloquear grupos sulfónico. Mientras que para **S70/(0.3PWA + 0.7HNT30)15** este cambio de pendiente tiene un comportamiento similar a **S70**; lo cual puede estar asociado con el efecto del ácido fosfotúngstico en la matriz, puesto que este ácido aumenta la retención de agua. Por otro lado, la membrana **S70/(0.3PWA + 0.7HNT30)15** aumenta el contenido de agua en la membrana compuesta, pero no más de la muestra **S70**, ya que la membrana **S70/HNT15** que pudieran bloquear sitios activos para la adsorción de agua.

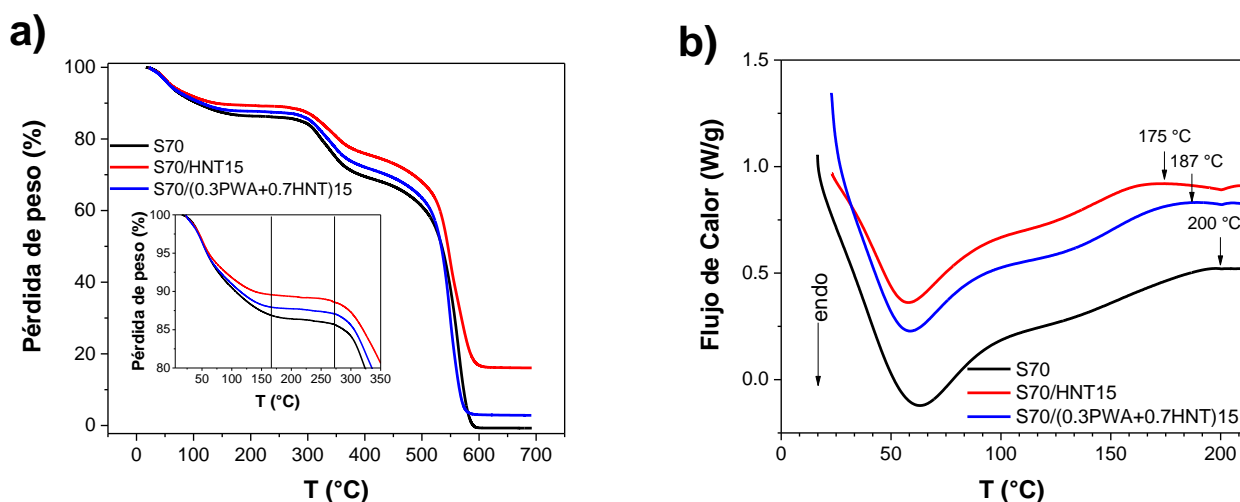


Figura 2.9 Análisis térmicos de membranas compuestas a) análisis termo gravimétrico y b) Calorimetría diferencial de barrido.

Por otro lado, el análisis DSC de las membranas sintetizadas se muestra en la **Figura 2.9 (b)**, donde se observó un primer pico alrededor de $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todas las muestras,

asociado a la pérdida de agua retenida en las membranas. La segunda onda ($T = 100^{\circ}\text{C}$ - 150°C) se debe a la influencia de los residuos de solvente restantes en el ionómero. Finalmente, se muestra una disminución en la temperatura de transición del vidrio de la membrana (T_g) para todas las curvas DSC. Además, T_g experimenta un ligero cambio hacia temperaturas más bajas con la incorporación de **HNT** y **0.3PWA + 0.7HNT**.

En la literatura, se ha reportado que el proceso termo mecánico óptimo para este polímero es $T = 120^{\circ}\text{C}$ durante $t = 16\text{ h}$ y $P = 300\text{ Kg}_f$, esto con el fin de lograr una reordenación de la cadena del polímero, dando al polímero una mejora en las propiedades mecánicas y estructurales [37]. El tratamiento no se lleva a cabo a la T_g , ya que aunque la desulfonación comienza a partir de $T = 260^{\circ}\text{C}$ (después de la T_g de cada uno de los diferentes polímeros), podría iniciar el proceso provocando una desulfonación parcial del polímero [53]. Los autores informan, que dejan el material a temperaturas relativamente bajas, pero durante un largo período de tiempo, es posible alcanzar parcialmente la transición vítrea del material. De acuerdo con la información anterior, las membranas fueron sometidas a un tratamiento térmico-mecánico a $T = 120^{\circ}\text{C}$, para lograr la transición vítrea y de esta manera mejorar las propiedades mecánicas y estructurales del polímero.

2.5.3.3 Propiedades de retención e hinchamiento de agua

En la **Figura 2.10**, se muestran los resultados obtenidos para las diferentes membranas nanocompuestas. Es posible observar en la **Figura 2.10 (a-b)** que los compuestos inorgánicos añadidos a la matriz polimérica no influyen de forma importante en el ΔA , ΔV y WUp en $20^{\circ}\text{C} < T < 60^{\circ}\text{C}$, ya que en este rango de temperaturas las membranas nanocompuestas se comportan de igual manera que la membrana sin inorgánicos con una disminución en 10 % de los valores de la muestra en blanco, disminuyendo suavemente el hinchamiento y retención de agua. Sin embargo, cuando $T = 70^{\circ}\text{C}$ estos valores tienen un incremento abrupto en las muestras en blanco de igual manera ocurre con las membranas compuestas, pero no de forma tan pronunciada como la membrana sin modificar. Este acontecimiento puede indicar dos posibles fenómenos:

- i) A una posible interacción iónica entre **HNT** y el protón del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ del polímero, ya que los **HNT** tienen un IEC de 8 mili equivalentes por gramo, por lo que este compuesto pudiera atrapar H^+ de este modo existiría una interacción de cargas entre polímero y nanotubo, estos nanotubos cargados

a su vez podrían interactuar con los grupos éter de la matriz polimérica logrando una estructura más resistente a la solubilización.

- ii) El segundo fenómeno es que los nanotubos bloqueen los sitios activos del polímero, reduciendo dominio hidrofílico de en la interface hidrofóbico/hidrofílico disminuyendo de este modo la cantidad de agua para que se inicie con la solubilización.

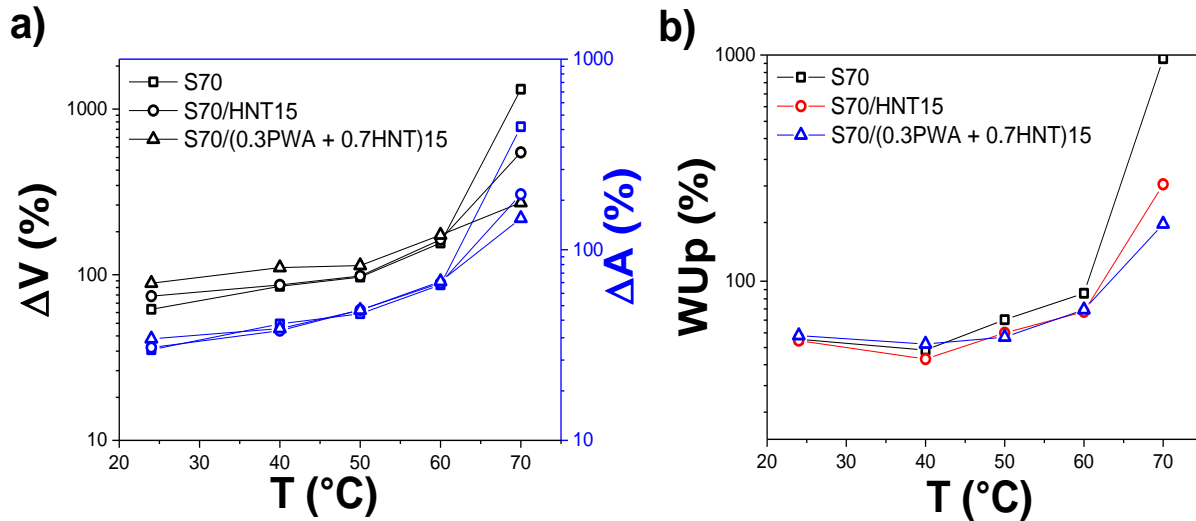


Figura 2. 10 Mediciones de a) hinchamiento de agua (área y volumen) y b) Retención de agua (WUp) a diferentes temperaturas en las membranas compuestas sintetizadas.

Para corroborar los fenómenos planteados con anterioridad, es necesario realizar un estudio más puntal y profundo acerca de la interacción entre compuesto inorgánico y matriz polimérica, como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, siglas en inglés), resonancia magnética nuclear (RMN), dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS, siglas en inglés) y dispersión de rayos X de amplio ángulo (WAXS, siglas en inglés).

2.5.3.4 Propiedades de transporte iónico

Por otro lado, las propiedades de transporte iónico influyen en el desempeño de dispositivos a base de tecnología MIP, en la **Figura 2.11 (a-b)**, se observa que la conductividad protónica del polímero, presenta una mejora con la incorporación de los inorgánico a la red polimérica a T= 25°C y 100 %HR, esto puede deberse a un disminución de la tortuosidad de los canales poliméricos, esto podría corroborar en parte el fenómeno **i)** planteado en el apartado anterior, puesto que los nanotubos son rectos y podrían servir de guía para que el canal iónico presente esta forma y con menor cantidad de canales sin salida. En la **Figura 2.11 (a)** se aprecia un aumento considerable en σ_{H^+}

en la primera prueba para las membranas modificadas, con un valor inicial de $\sigma_{H^+} = 0.0085 \text{ S/cm}$, 0.012 S/cm y 0.016 S/cm y valores finales de $\sigma_{H^+} = 0.012 \text{ S/cm}$, 0.024 S/cm y 0.026 S/cm para **S70**, **S70/HNT15** y **S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15**, respectivamente. En general y según los resultados, cuando los inorgánicos son incorporados a la red del polímero, las membranas presentan una pendiente positiva, aumentando el valor σ_{H^+} con cada punto, en contraste, la membrana S70 permanece constante partir del cuarto set. Añadido a esto, fue calculado un valor promedio de $\sigma_{H^+} = 0.01158$, 0.01967 y 0.02037 S/cm para **S70**, **S70/HNT15** y **S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15** [Figura 2.11 (b)], lo que indica que en promedio el transporte de protones mejora de ánodo a cátodo (conductividad protónica longitudinal), que se puede observar en el rendimiento de la celda, ya que el potencial a una densidad de corriente dada debería ser menor para las membranas modificadas.

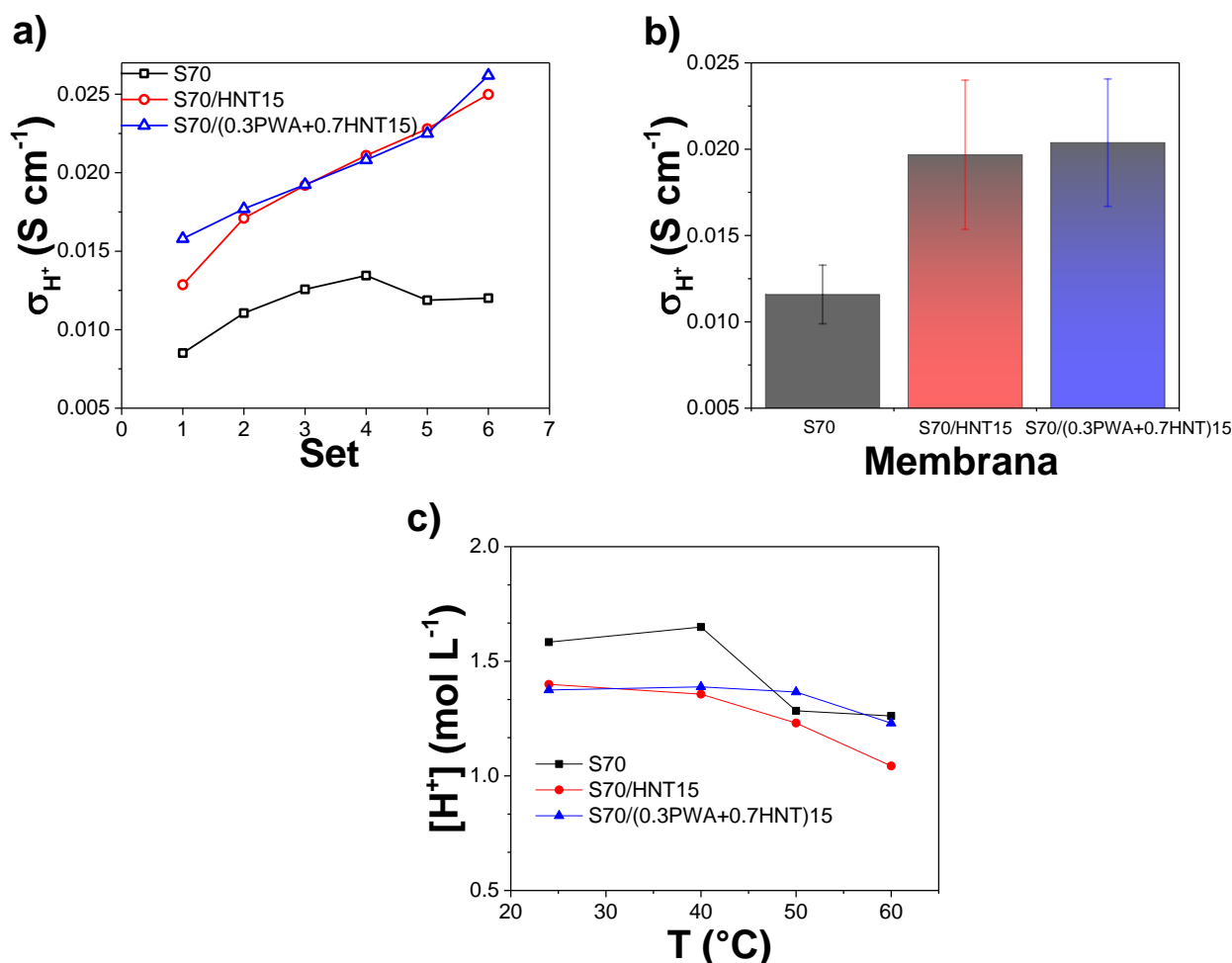


Figura 2. 11 Mediciones de conductividad protónica a) Comportamiento al acondicionamiento, b) Conductividad protónica promedio a $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100 \%HR y c) concentración protónica a diferentes temperaturas.

Adicionalmente, fue calculada la concentración analítica del protón ($[H^+]$) en las membranas a las temperaturas correspondientes a las pruebas de hinchamiento y retención de agua (excepto a $T=70$ °C, puesto que en este punto existe un cambio abrupto en las propiedades).

En la **Figura 2.11 (c)**, se muestra el comportamiento de la $[H^+]$, el cual disminuye con el aumento de la temperatura, recordando la **ecuación 2.7** la movilidad efectiva (μ_{eff, H^+}) es directamente proporcional a la σ_{H^+} e inversamente proporcional a la $[H^+]$, por lo tanto el aumento de la temperatura siempre beneficiara el transporte de protones.

La **Tabla 2.2** muestra las propiedades de las membranas sintetizadas. De acuerdo con estos valores, las propiedades de transporte iónico del polímero muestran una mejora, esto se verifica con los datos de la conductividad protónica, la cual incrementa con respecto a la membrana sin inorgánicos hasta en un 42 y 88 % para **S70/HNT15** y **S70/(0.3PWA+0.7HNT30)/15**, respectivamente. Por otro lado, la movilidad efectiva del protón dentro del canal iónico incrementa hasta en un orden de magnitud para las membranas modificadas en comparación con la membrana sin inorgánicos.

Tabla 2.2 Propiedades iónicas de las membranas sintetizadas a $T=25$ °C y 100 %HR.

Membrana	σ_{H^+} (S cm ⁻¹)	$[H^+]$ (mol L ⁻¹)	μ_{eff, H^+} (cm ² s ⁻¹ V ⁻¹)	IEC (meq ⁻ SO ₃ H/g)	W_{Up} (25 °C)
S70	0.01158	1.6	7.57×10^{-5}	1.96	48.4
S70/HNT15	0.01967	1.4	1.46×10^{-4}	1.61	47.7
S70/(0.3PWA+0.7HNT)15	0.02037	1.4	1.54×10^{-4}	1.78	57.5

2.5.3.5 Permeabilidad al hidrógeno

En la **Figura 2.12**, se muestra el comportamiento de retro-difusión de hidrógeno (H_2 *permeabilidad*) para las diferentes membranas sintetizadas, donde también se presenta un ajuste matemático lineal. A partir de este tratamiento de datos, se obtuvo el coeficiente de difusión para cada membrana en función del aumento de presión en la cámara catódica. Este coeficiente es la pendiente de la línea que describe el comportamiento, y se da en mol bar⁻¹s⁻¹cm⁻², que se refiere al contenido de moles H_2 que regresan de cátodo a ánodo por unidad de tiempo, área y presión alcanzada. Se muestra que el coeficiente de retro-difusión de la membrana **S70** es de 3.873×10^{-08} mol bar⁻¹s⁻¹cm⁻², mientras que para las membranas **S70/HNT15** y **S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15** es de 7.296×10^{-10} y

$9.103 \times 10^{-10} \text{ mol bar}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente. Es decir, la membrana **S70** tiene un H_2 permeabilidad dos órdenes de magnitud mayor en comparación con las membranas compuestas, lo que puede asociarse a que las cargas refuerzan mecánicamente la matriz polimérica evitando el paso de hidrógeno en su forma molecular desde el compartimento de alta presión al compartimento de baja presión. Este fenómeno (fenómeno **ii** descrito en el apartado 2.5.3.3) está relacionado con el efecto que tienen los inorgánicos al estar dentro del clúster iónico, bloqueando los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, lo que resulta en una disminución de la capacidad de intercambio iónico, tal y como se muestra en la **Tabla 2.2**.

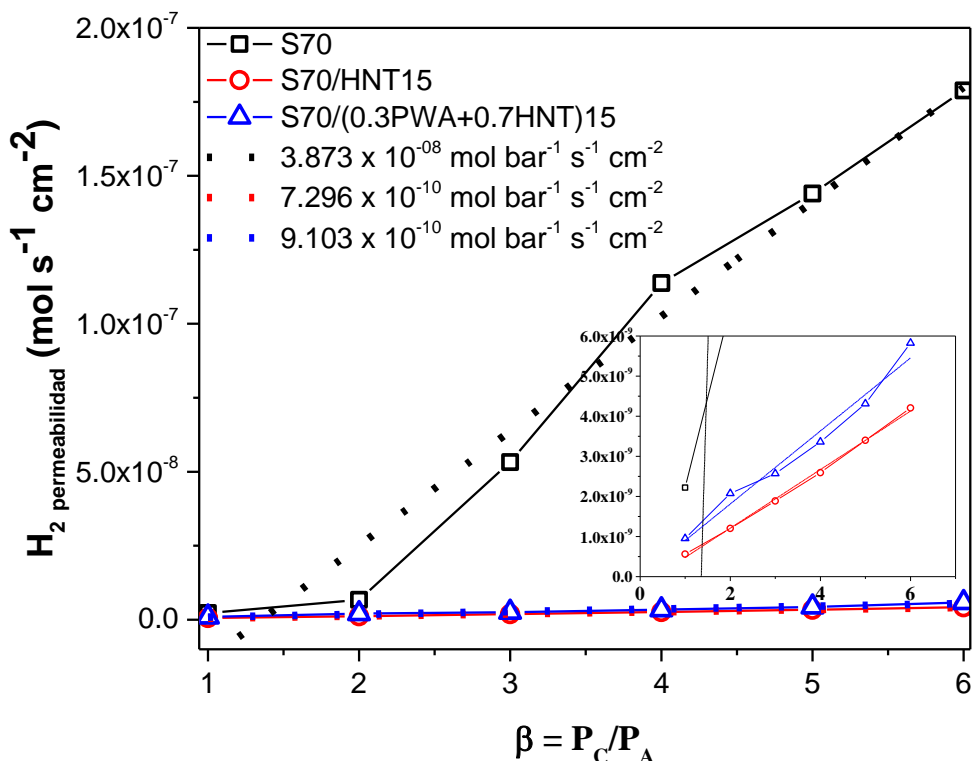


Figura 2. 12 Retro-difusión de hidrógeno a diferentes relaciones de presión entre cátodo y ánodo a $T=30^\circ\text{C}$ en condiciones de 100 % HR.

Por otro lado, la membrana **S70/(0.3PWA + 0.7HNT)15** y **S70/HNT15** exhiben un comportamiento y coeficientes de permeabilidad similares entre sí (zoom de la **Figura 2.12**), sin embargo, dada la naturaleza conductiva e hidrofílica de la **PWA** [13], este heteropoliácido proporciona al polímero la característica de un suave aumento en ambas propiedades, que se refleja en dos unidades adicionales del valor de permeabilidad en comparación de la membrana con **S70/HNT15**.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.