



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA



**“Desarrollo de membranas de
intercambio protónico de compositos
orgánicos/inorgánicos”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. Alejandra Alvarez López

PARA OBTENER EL GRADO DE:

Doctorado en Electroquímica

Enero, 2012.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

M. en EQ. Alejandra Alvarez López

DIRIGIDA POR

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar

Presidente

Firma

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

Secretario

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade

Vocal

Firma

Dra. Janet Ledesma García

Vocal

Firma

Dr. Alejandro Alatorre Ordaz

Vocal

Firma

RESUMEN

Este trabajo presenta la preparación de membranas compuestas basadas en materiales orgánicos/inorgánicos. Los materiales inorgánicos fueron sintetizados por la técnica de sol-gel y caracterizados por técnicas fisicoquímicas. El tamaño de partícula de los materiales de sílice se encuentran en el rango de 3-7 nm fue estimado por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno; además mostraron altas áreas superficiales. Los materiales inorgánicos se utilizaron para la modificación de la matriz del polímero Nafion® y obtener las membranas compuestas.

Las membranas compuestas fueron preparadas usando un 3% (w/w) de los materiales orgánicos/inorgánicos por el método del Doctor-Blade. Las membranas compuestas fueron caracterizadas para determinar la influencia de la morfología y la distribución de los materiales de sílice en las propiedades fisicoquímicas de las mismas. Alta conductividad protónica fue observada para todas las membranas compuestas con valores de 0.144 Scm^{-1} , 0.143 Scm^{-1} , 0.136 S cm^{-1} , 0.114 Scm^{-1} , 0.103 Scm^{-1} , 0.090 S cm^{-1} y 0.078 S cm^{-1} a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100% HR para las membranas N115, NZrO_2 , NSBA-15, NSBA-16, NDendrimer, NSBA15-SH y NSiO_2 respectivamente.

Por otro lado, una celda de combustible de 5 cm^2 operada con H_2 y O_2 fue ensamblada con las diferentes membranas compuestas con materiales orgánicos/inorgánicos. A una temperatura de celda 100°C , las membranas compuestas que contienen sílice tubular y esférica mostraron el rendimiento más alto con una corriente límite de 1250 mA cm^{-2} (NSBA-15 y NSBA-16) y 1300 mA cm^{-2} (NSBA15-SH); al aumentar la temperatura de celda a 120°C la membranas compuestas NSBA-15 y NSBA-16 mostraron el mejor desempeño, debido a las propiedades de sílice que es capaz de retener el agua dentro de la matriz del polímero, reduciendo el fenómeno de hinchamiento de la membrana lo que incrementa la estabilización y el desempeño de la celda de combustible a temperaturas altas.

Por último, las membranas compositas también se caracterizaron y evaluaron en celda de combustible de metanol directo. La membrana composita NSBA-15 mostro menor valor de permeabilidad de metanol de $5.57E-07 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ contra la membrana Nafion® 115 $1.78 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Las membranas compositas SBA-15 y SBA-16 mostraron mejor rendimiento en celda de combustible a una temperatura de 100°C con una densidad de corriente límite de 900 mA cm^{-2} y una densidad de potencia máxima de 78 y 52 mW cm^{-2} respectivamente.

ABSTRACT

This work presents the preparation of membrane composites based on organic materials / inorganic. Inorganic materials were synthesized by the sol-gel technique and characterized by physicochemical techniques. The particle size of silica materials are in the range of 3-7 nm was estimated by adsorption-desorption isotherms of nitrogen, also showed high surface areas. The inorganic materials were used for the modification of the polymer matrix Nafion membranes ® in order to obtain the composite membranes.

The composite membranes were prepared by using 3 % (w/w) of the organic/inorganic materials by Doctor-Blade method. They were characterized in order to determinate the influence of morfology amd silica material distribution on the physicochemical properties. High protonic conductivity was observed for all composite membranes, showing values of 0.144 Scm⁻¹, 0.143 Scm⁻¹, 0.136 S cm⁻¹, 0.114 Scm⁻¹, 0.103 Scm⁻¹, 0.090 S cm⁻¹ y 0.078 S cm⁻¹ at 80 C of temperatura and 100 % of relative humidity, for the membranes N115, NZrO₂, NSBA-15, NSBA-16, NDendrimero, NSBA15-SH y NSiO₂ respectively.

By other side, a 5 cm² fuel cell operated with H₂ and O₂ was assembly with the organic/inorganic materials composite membranes. A cell temperature 100 C the composite membranes that contain cylindric and esferic silica, showed the higher performance with 1 250 mA cm⁻² (NSBA-15 y NSBA-16) and 1300 mA cm⁻² (NSBA15-SH) as limit current density; when the cell temperatura is increase to 120 °C, the composite membranes NSBA-15 and NSBA-16 showed the best performance because the silica retain water in the polymer matrix, reducing the membrane swelling, increasing the stabilization and performance of the fuel cell at high temperature.

Finally, the composite membranes were characterized and evaluated at methanol direct fuel cell. The composite membrane NSBA-15 showed the lower methanol permeability of 5.57E-07 cm²s⁻¹ compared with Nafion® membrane of 115 1.78 cm²s⁻¹. The composite membranes SBA-15 and SBA-16 showed the best

performance at the fuel cell operating to 100 C with 900 mA cm⁻² of limit current density and a maximum power density of 78 and 52 mW cm⁻² respectively.



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

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por siempre estar a mi lado.

A los doctores Luis Godínez, José de Jesús Pérez, Raúl Ortega, René Antaño, Luis Antonio Frade, Janet Ledesma, Rufino Nava gracias por su apoyo, enseñanzas y por ser parte de mi formación.

Dr. Gerardo Arriaga mi asesor gracias por su apoyo, confianza y por darme la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo simplemente gracias.

A todos y cada uno con los que tuve la dicha de compartir mi estadía en CIDETEQ y que me ofrecieron su amistad: Abigail, Isabel, Daniel, Chacón, Arturo, Lety, Erika Espinoza y mi entrañable amigo Axel.

A los chicos del laboratorio y de la sala de estudiantes: Héctor (Durango), Andrés, Servando, Carlos, Cuara, Alondra, Julio, Diana, Minerva, Jeny, Paloma gracias por todos esos días.

Los compañeros nuevos de la UTC gracias por todo su apoyo, en especial a Eli, Guillermo, Lupillo, Pablo y Selene gracias por confiar en mí.

A mis amigos Diana, Lydía, Alondra, Karen, Carmen, Ulises, Jocsan, Carlos, Alex, Julio, Cuara, Roxana, Locks, Dayanee, Rodo y Tere gracias por estar siempre con nosotros apoyándonos.

Gracias a mi familia, por el apoyo que me ofrecieron para concluir esta etapa, simplemente gracias a mi Padre, a mis hermanos Bere, Irma, Ana, Eduardo y Juan Carlos, a mis sobrinas Caro, María Fernanda, Gael, Naysín, Anitzia, Mildreth y Yajaira, a mis cuñados Ulises, Enrique, Alex y Sarita. Los quiero mucho.

A los maestros Chela y Carlos gracias por todo su apoyo.

A mi familia chiquita que la adoro y por ser el motor de mi vida, gracias por la paciencia y por estar siempre conmigo. LOS QUIERO MUCHO.

Arándy gracias mi niña por llegar a mi vida y llenarla de ternura,

América gracias bebe por sacar siempre lo mejor de mí y por tus sonrisas todas las mañanas,

Aarón no tengo palabras para agradecer todo este tiempo a mi lado (11 años) y sobretodo tu apoyo incondicional todos los días, que te puedo decir que no sepa ya, eres mi razón de ser y por tí siempre querer ser mejor en todos los sentidos gracias por ser mi amigo, mi cómplice y mi esposo. TE AMO.

Y por último a la persona que le dedico todo lo que soy a mi madre que ya no está conmigo físicamente pero que en mi corazón estará por siempre, gracias por ser la mejor madre, por darme siempre los mejores consejos y por enseñarme a ser mejor cada día. Te amo y te extraño mucho. Que tiempos aquellos cuando estabas a nuestro lado.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN CONGRESOS

ABREVIATURAS

ANTECEDENTES GENERALES 1

JUSTIFICACIÓN 10

HIPÓTESIS 12

OBJETIVOS

Objetivo General 13

Objetivos Específicos 13

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 14

CAPITULO I

“Síntesis y caracterización fisicoquímica de los materiales orgánicos e inorgánicos”

I.1. Introducción 17

I.2. Experimental 21

I.2.1. Síntesis de los óxidos metálicos 21

I.2.1.1. Síntesis del óxido de silicio (SiO_2) 21

I.2.1.2. Síntesis de la sílice hexagonal mesoporosa SBA-15 22

I.2.1.3. Modificación de la superficie de la SBA-15 con grupos mercaptanos 24

I.2.1.4. Síntesis de la SBA-16 25

I.2.1.5. Síntesis del ZrO_2 26

I.2.2. Caracterización fisicoquímica de los óxidos metálicos 26

I.2.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K 26

I.2.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM) 27

I.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) 27

I.2.2.4. Difracción de rayos-X (DRX) 27

I.2.2.5. Espectrofotometría de infrarrojo con transformada de

Fourier (FT-IR)	27
I.3. Resultados	27
I.3.1. Óxidos de silicio	27
I.3.2. Óxidos de circonio	35
I.3.3. Dendrímeros PAMAM	37
I.4. Conclusiones preliminares	42
I.5. Referencias	43

CAPITULO II

“Preparación y Caracterización de Membranas Compósitas”

II.1. Introducción	47
II.2. Experimental	54
II.2.1. Preparación de las membranas compósitas	54
II.2.2. Caracterización fisicoquímica de las membranas compósitas	55
II.2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	55
II.2.2.2. Difracción de rayos-X (DRX)	56
II.2.2.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)	56
II.2.2.4. Espectroscopía RAMAN	56
II.2.2.5. Capacidad de intercambio iónico	56
II.2.2.6. Retención de agua	57
II.2.2.7. Conductividad protónica	58
II.2.2.8. Concentración protónica y movilidad efectiva del protón	59
II.3. Resultados	60
II.3.1. Membranas compósitas basadas en sílice micro y mesoestructuradas	60
II.3.1.1. Propiedades fisicoquímicas de las membranas compósitas	60
II.3.1.2. Caracterización electroquímica de las membranas compósitas	70

II.3.2. Membranas compósitas basadas en óxido de circonio	75
II.3.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las membranas compósitas	75
II.3.2.2. Caracterización electroquímica de las membranas compósitas	82
II.3.3. Membranas compósitas basadas en dendrímero PAMAM	85
II.3.3.1. Propiedades fisicoquímicas de las membranas compósitas	85
II.3.3.2. Caracterización electroquímica de las membranas compósitas	91
II.4. Conclusiones preliminares	95
II.5. Referencias	96

CAPITULO III

“Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones – H₂”

III.1. Introducción	100
III.2. Experimental	108
III.2.1. Preparación de electrodos y ensamble membrana-electrodo (MEA)	108
III.2.2. Caracterización electroquímica en celda de combustible tipo PEM	109
III.3. Resultados	109
III.3.1. Comportamiento electroquímico de las membranas compósitas basadas en sílice	109
III.3.2. Comportamiento electroquímico de las membranas compósitas basadas en óxidos de circonio	114
III.3.3. Comportamiento electroquímico de las membranas compósitas a base de Dendrímero PAMAM	117
III.4. Conclusiones	121
III.5. Referencias	124

CAPITULO IV	
“Celdas de Combustible de Metanol Directo”	
IV.1. Introducción	125
IV.2. Experimental	133
IV.2.1. Mediciones de la permeabilidad de metanol	133
IV.2.2. Preparación de electrodos y ensamble membrana-electrodo (MEA) y caracterización en DMFC	136
IV.3. Resultados	137
IV.3.1. Membranas compósitas basada en sílice	137
IV.3.2. Membranas compósitas con óxido de circonio	143
IV.3.3. Membranas compósitas modificadas con dendrímero PAMAM	147
IV.4. Conclusiones Preliminares	152
IV.5. Referencias	153
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	155
ANEXOS	156

CAPITULO I

Figura I.1. Diagrama de síntesis del óxido de silicio.	22
Figura I.2. Diagrama de síntesis de la sílice mesoporosa SBA-15.	23
Figura I.3. Diagrama de la SBA-15 modificada con grupos mercaptanos.	24
Figura I.4. Diagrama de síntesis de la sílice mesoporosa SBA-16.	25
Figura I.5. Diagrama de síntesis de los óxidos de circonio.	26
Figura I.6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales inorgánicos.	28
Figura I.7. Distribución de tamaño de poro de los materiales inorgánicos determinados por las isotermas de adsorción-desorción de N ₂ .	29
Figura I.8. Micrografías de SEM de los materiales inorgánicos: (a) SiO ₂ ; (b) SBA-15; (c) SBA15-SH; (d) SBA-16.	30
Figura I.9. Imágenes de TEM de los materiales inorgánicos: (a) SiO ₂ ; (b) SBA-15; (c) SBA15-SH; (d) SBA-16.	31
Figura I.10. Patrones de difracción de rayos X de los diferentes materiales de sílice.	32
Figura I.11. Patrones de difracción de rayos X a bajos ángulos de los materiales de sílice mesoporosos; (a) SBA-15 y (b) SBA-16.	33
Figura I.12. Espectros de FT-IR de los óxidos inorgánicos.	34
Figura I.13. (a) Espectro de FT-IR de la sílice SBA15-SH funcionalizada en presencia de peróxido de hidrógeno; (b) Análisis termogravimétrico de la SBA15-SH.	34
Figura I.14. Micrografías de SEM del óxido de circonio a diferentes aumentos.	35
Figura I.15. Difractograma del polvo de óxido de circonio.	36
Figura I.16. Espectro de Infrarrojo del óxido de circonio.	37
Figura I.17. Estructura tridimensional de los polímeros dendríticos.	38

Figura I.18. Inclusión de especies provenientes del medio en las cavidades internas de una molécula dendrítica. 39

Figura I.19. Diferentes generaciones de dendrímeros. 39

CAPITULO II

Figura II.1. Clasificación de las membranas en función de los criterios naturaleza, estructura y tipo de transporte que realizan. 49

Figura II.2. Métodos de preparación de membranas poliméricas. 52

Figura II.3. Filmografo para la deposición de capas finas de polímero. 53

Figura II.4. Método de preparación y tratamiento químico de las membranas compósitas. 55

Figura II.5. Esquema para la determinación de la capacidad de intercambio iónico. 57

Figura II.6. Esquema para la determinación de la capacidad de retención de agua. 58

Figura II.7. Celda comercial de conductividad con 4 electrodos. 59

Figura II.8. Micrografías de SEM y mapeo EDXS de las membranas compósitas. 61

Figura II.9. Patrones de difracción de rayos X de la superficie de la membrana N115 y de las membranas compósitas. 62

Figura II.10. Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de la membrana N115 y de las membranas compósitas. 63

Figura II.11. Espectros de Raman de las membranas compósitas. 65

Figura II.12. Retención de Agua de las membranas compósitas a diferentes temperaturas. 67

Figura II.13. Parámetros de volumen, retención de agua, área e incremento de tamaño de las membranas compósitas comparadas con la membrana comercial N115 a diferentes temperaturas, a) 30, b) 80 y c) 100°C. 68

Figura II.14. Moléculas de agua por grupos sulfonados (λ) de las membranas compósitas comparadas con la membrana comercial N115 a

diferentes temperaturas.	69
Figura II.15. Conductividad protónica de las membranas compósitas a 75 % HR en función de la temperatura.	72
Figura II.16. Conductividad protónica de las membranas compósitas a 100 % HR en función de la temperatura.	73
Figura II.17. (a) Concentración de protones y (b) movilidad efectiva del protón en función de la temperatura.	75
Figura II.18. Micrografías de SEM y mapeo EDXS de las membranas compósitas.	76
Figura II.19. Patrones de difracción de rayos X de la superficie de la membrana N115 y de la membrana compósita NZrO ₂ .	77
Figura II.20. Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de la membrana N115 y de la membrana compósita NZrO ₂ .	78
Figura II.21. Espectros de Raman de las membranas compósitas.	79
Figura II.22. Parámetros de volumen, retención de agua, área e incremento de tamaño de la membrana compósita comparada con la membrana comercial N115 a diferentes temperaturas, a) 30, b) 80 y c) 100°C.	80
Figura II.23. Moléculas de agua por grupos sulfonados (λ) de la membrana compósita comparada con la membrana comercial N115 a diferentes temperaturas.	81
Figura II.24. Conductividad protónica de las membranas en función de la temperatura a dos diferentes humedades relativas a) 75 % HR, b) 100 % HR.	83
Figura II.25. (a) Concentración de protones y (b) movilidad efectiva del protón en función de la temperatura de las membranas compósitas.	84
Figura II.26. Micrografías de SEM y mapeo EDXS de la membrana modificada (NDendrímtero) y sin modificar.	85
Figura II.27. Patrones de difracción de rayos X de la superficie de las membranas.	86
Figura II.28. Espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de la membrana N115 y de la membrana compósita NDendrímtero.	87

Figura II.29. Espectros de micro-Raman de las membranas compósitas.	88
Figura II.30. Parámetros de volumen, retención de agua, área e incremento de tamaño de la membrana compósita comparada con la membrana comercial N115 a diferentes temperaturas, a) 30, b) 80 y c) 100°C.	90
Figura II.31. Moléculas de agua por grupos sulfonados (λ) de la membrana compósita (NDendrímtero) comparada con la membrana comercial N115 a diferentes temperaturas.	91
Figura II.32. Conductividad protónica de las membranas en función de la temperatura a dos diferentes humedades relativas a) 75 % HR, b) 100 % HR.	92
Figura II.33. (a) Concentración de protones y (b) movilidad efectiva del protón en función de la temperatura.	94
CAPITULO III	
Figura III.1. Componentes principales de una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones.	101
Figura III.2. Celda de combustible de membrana intercambiadora de protones.	102
Figura III.3. Curva de polarización teórica de una celda de combustible.	104
Figura III.4. Método de preparación de electrodos.	108
Figura III.5. Curvas de polarización de las membranas compósitas comparadas con la membrana comercial N115 a $T_{\text{cell}} = 80^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad relativa.	110
Figura III.6. Curvas de polarización de las membranas compósitas comparadas con la membrana comercial N115 a $T_{\text{cell}} = 100^{\circ}\text{C}$ y 100 % de humedad relativa.	111
Figura III.7. Curvas de polarización de las membranas compósitas comparadas con la membrana comercial N115 a $T_{\text{cell}} = 120^{\circ}\text{C}$ y 75 % de humedad relativa.	112
Figura III.8. Curvas de polarización a 120°C, 75% HR; a) antes y b) después de la prueba de cronoamperometría de 2 horas de duración.	114

Figura III.9. Curvas de polarización de las membranas compósita NZrO ₂ comparada con la membrana comercial N115 a 80 °C.	115
Figura III.10. Curvas de polarización de la membrana NZrO ₂ comparada con la membrana comercial Nafion® 115 a 100 °C.	116
Figura III.11. Curvas de polarización de las membranas N115 y NZrO ₂ a una temperatura de celda de 120°C.	117
Figura III.12. Curvas de Polarización de las membranas compósita comparada con la membrana comercial a 80 °C.	119
Figura III.13. Comparación entre la densidad de potencia y densidad de corriente de las membranas N115 y NDendrímtero; (a) 100°C, (b) 120°C.	120

CAPITULO IV

Figura IV.1. Esquema de la celda de combustible de metanol directo (DMFC).	126
Figura IV.2. Curvas de polarización y de potencia del Nafion 117 en metanol alimentado a concentraciones de 2 M (●), 4M (■), 8M (◆), y 16 M (▲). Condiciones experimentales de la DMFC, cátodo y celda a una temperatura de 80°C y ánodo a 25 °C, flujo de metanol 4mL min ⁻¹ .	128
Figura IV.3. Mecanismos de transporte molecular en la PEM para la DMFC.	132
Figura IV.4. Celda de permeación utilizada en la evaluación de permeabilidad de metanol para las membranas.	135
Figura IV.5. Representación esquemática de la celda de difusión de vidrio.	135
Figura IV.6. a) Celda de combustible comercial de 5 cm ² ; b) Estación de pruebas <i>Compucell Fuel Cell Test System</i> , para la evaluación de las membranas en metanol.	136
Figura IV.7. Cronoamperogramas resultantes de la oxidación de la permeación de metanol.	138
Figura IV.8. Curvas de permeabilidad de metanol de la membrana comercial N115 y las membranas compósitas a base de sílice a 25 °C.	139
Figura IV.9. Curvas de polarización y densidad de corriente para una celda de combustible de metanol directo empleando membranas compósitas	

basadas en diferentes sílices vs una membrana comercial a 80°C.	140
Figura IV.10. Perfiles de corriente-potencial y curvas de densidad de potencia de la DMFC, equipadas con diferentes membranas en presencia de oxígeno y metanol 2M, flujo de 8 mL min ⁻¹ a una temperatura de 100°C.	142
Figura IV.11. Cronoamperogramas resultantes de la oxidación de la permeación de metanol de la membrana compósita NZrO ₂ en comparación con la membrana comercial a 25 °C.	143
Figura IV.12. Curvas de permeabilidad de metanol de la membrana compósita comparada con la membrana comercial N115 a 25 °C.	144
Figura IV.13. Influencia del óxido de circonio en el desempeño de la DMFC en presencia de oxígeno y metanol 2M a 80°C.	145
Figura IV.14. Perfiles de corriente-potencial y curvas de densidad de potencia de la DMFC, equipadas con la membrana comercial N115 y la membrana compósita NZrO ₂ en presencia de oxígeno y metanol 2M, flujo de 8 mL min ⁻¹ a una temperatura de 100°C.	146
Figura IV.15. Cronoamperogramas de la oxidación de la permeación de metanol (a); Curvas de permeabilidad de metanol de la membrana compósita comparada con la membrana comercial N115 a 25 °C (b).	147
Figura IV.16. Comparación entre la densidad de potencia y densidad de corriente de las membranas N115 y NDendrímtero; (a) 80°C, (b) 100°C.	149

CAPITULO I

Tabla I.1. Propiedades texturales de los óxidos inorgánicos. 29

Tabla I.2. Parámetros estructurales de los dendrímeros PAMAM por generación. 40

CAPITULO II

Tabla II.1. Asignación de las bandas características de los espectros de infrarrojo ($800-2000\text{ cm}^{-1}$) y Raman ($200-2000\text{ cm}^{-1}$). 64

Tabla II.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de las membranas compósitas. 66

Tabla II.3. Valores de conductividad protónica a 30°C y 100% de humedad relativa. 70

Tabla II.4. Valores de capacidad de intercambio iónico y espesor de las membranas compósitas. 80

Tabla II.5. Valores de conductividad protónica a 30°C y 100% de humedad relativa. 82

Tabla II.6. Asignación de las bandas características de los espectros de infrarrojo y Raman. 88

Tabla II.7. Valores experimentales del intercambio iónico de las membranas. 89

Tabla II.8. Conductividad protónica a 30°C con 100% de humedad relativa. 91

CAPITULO III

Tabla III.1. Valores obtenidos a partir del desempeño de la celda combustible de hidrógeno. 121

CAPITULO IV

Tabla IV.1. Valores obtenidos a partir del desempeño de la celda 141
combustible de metanol directo.

Tabla IV.2. Permeabilidad de metanol de las membranas compositas por la 150
técnica de cromatografía de líquidos.

Tabla IV.3. Permeabilidad de metanol de las membranas compositas por la 150
técnica electroquímica de cronoamperometría.

PUBLICACIONES

1.- A. Alvarez, C. Guzmán, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, "Influence of Silica Morphology in Composite Nafion Membranes Properties", *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 14725-14733.

2.- C. Guzmán , A. Alvarez , J. Ledesma-García , S.M. Duron – Torres , L.G. Arriaga, " Composite Membranes Based on SBA – 15 and SBA – 16 Evaluated at High Temperature and Low Relative Humidity Fuel Cell Conditions" *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4787-4797.

3.- C. Guzmán, A. Alvarez, O.E. Herrera, R. Nava, J. Ledesma-García, Luis A. Godínez, L.G. Arriaga, W. Mérida, "Water Transport in Composite Membranes Containing Silica: Temperature and Relative Humidity Effects", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 4648-4666.

4.- A. Alvarez, C. Guzmán, C. Peza-Ledesma, Luis A. Godínez, R. Nava, S.M. Duron-Torres, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, "Silica-based Composite Membranes for Methanol Fuel Cells Operating at High Temperature", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 14, 087-091 (2011).

5.- C. Guzman, A. Alvarez, Luis A. Godínez, O.E. Herrera, W. Merida, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, "Evaluation of a ZrO₂ Composite Membrane in PEM Fuel Cells Operating at High Temperature and Low Relative Humidity", *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 14, 093-098 (2011).

6.- A. Alvarez, C. Guzmán, A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, R. Pedicini, E. Passalacqua, R. Nava, R. Ornelas, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, "Composite membranes based on micro and mesostructured silica: A comparison of physicochemical and transport properties", *Journal of Power Sources* 196 (2011) 5394–5401.

ESTANCIA DE INVESTIGACION

Estancia de investigación en el CNR-ITAE Istituto di Tecnologie Avanzate per L'Energia "Nicola Giordano". Messina, Italia. Bajo la dirección de la Dra. Enza Passalacqua. Mayo 2010.

PARTICIPACION EN CONGRESOS

1.- XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, México, D.F., 30 de Mayo-3 de Junio 2011.

- ▶ "Preparación y Evaluación de membranas compósitas Nafion[®]/Dendrimero PAMAM para celdas de combustible tipo PEM", A. Alvarez, C. Guzmán, C. Peza-Ledesma, Luis. A. Godínez, L.G. Arriaga, J. Ledesma-García.
- ▶ "Acoplamiento de un electrodo dinámico de hidrógeno a una celda de combustible de intercambio protónico de H₂/O₂", C. Guzmán, A. Alvarez, L. G. Arriaga.

2. - 9th International Symposium on Advances in Electrochemical Science and Technology (ISAEST-9), Chennai, Tamil Nadu, India. 2 to 4 December 2010. "Influence of silica morphology on composite Nafion Membranes properties", A. Carbone, A. Saccà, I. Gatto, R. Pedicini, A. Alvarez, C. Guzmán, R. Nava, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga and E. Passalacqua. En las actividades.

3.- X Congreso Internacional de la sociedad mexicana del hidrogeno-energías renovables y IV Congreso Internacional de Uso Racional y Eficiente de la Energía. Toluca Edo. De México, Octubre 2010.

- ▶ “Membranas compósitas basadas en sílice para Celdas de Combustible de Metanol Directo a Altas Temperaturas”, A. Alvarez, C. Guzmán, L. A. Godínez, R. Nava, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga
- ▶ “Membranas compósitas de SBA-15 y SBA-16 para operación de celdas de combustible de H₂/O₂ en condiciones de alta temperatura y Baja humedad Relativa”, C. Guzmán, A. Alvarez, R. Nava, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga.
- ▶ “Preparación de membranas de intercambio protónico a partir de compósitos de Nafion con Moléculas Orgánicas e Inorgánicas”, J. Astiazarán, A. Alvares, R. Nava, L. G. Arriaga, J. Ledesma-García.

4.- 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nice, France, September 26th - October 1st 2010. “Study of Temperature and Relative Humidity Effects on Water Transport in Composite Membranes”, C. Guzmán, O.E. Herrera, A. Alvarez, Luis A. Godínez, R. Nava, C. Peza-Ledesma, L.G. Arriaga, S.M. Duron, W. Mérida, J. Ledesma-García.

5.- XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 3rd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Zacatecas México, Junio 2010.

- ▶ “Caracterización de Membranas Compósitas SiO₂, ZrO₂ y Dendrimeros PAMAM”, A. Alvarez, C. Guzmán, L. A. Godínez, R. Nava, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga.
- ▶ “Transporte de Agua en Membranas Compósitas SiO₂, ZrO₂: Efectos de la Temperatura”, C. Guzmán, A. Alvarez, O. E. Herrera, L. A. Godínez, R. Nava, J. Ledesma-García, W. Mérida, L. G. Arriaga.

6.- XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 2nd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society, Puerto Vallarta, Jalisco, Junio 2009. “Incorporación de SiO₂ y ZrO₂ en la estructura de una membrana tipo PEM

para electrolisis a alta temperatura”, A. Alvarez, J. Cruz, L. Ortíz-Frade, R. Nava, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga.

7.- 3rd Tri – National Workshop on Standards for Nanotechnologies, Centro Nacional de Metrologia, El Marques, Querétaro, México, Febrero 2009.

8.- VIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno, México D.F. Septiembre 2008.

ABREVIATURAS

PEMFC	Celda de Combustible de membrana de electrolito polimérico
PEM	Membrana polimérica de intercambio protónico
SO ₃ ⁻	Grupos sulfónicos
PE	Peso equivalente
DMFC	Celda de Combustible de metanol directo
CO	Monóxido de carbono
BET	Brunauer, Emmett y Teller
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
XRD	Difracción de rayos X
TEOS	Tetraetilortosilicato
SiO ₂	Oxido de silicio
SBA-15	Sílice hexagonal mesoporosa
SBA15-SH	Sílice hexagonal mesoporosa con grupos mercaptanos
SBA-16	Sílice cubica mesoporosa
ZrO ₂	Oxido de circonio
PrZr	Propóxido de circonio
EtOH	Etanol
PAMAM	Dendrimeros poliamidoamina
PAMAM	Dendrimeros poliamidoamina generación 4 con terminación
G4OH	hidroxilada
N115	Membrana comercial Nafion® 115
NSiO2	Membrana compo sita de silice
NSBA-15	Membrana compo sita de sílice hexagonal mesoporosa
NSBA15-SH	Membrana compo sita de sílice hexagonal mesoporosa con grupos mercaptanos
NSBA-16	Membrana compo sita de sílice cubica
NZrO2	Membrana compo sita de circonio

NDendrimero	Membrana compoſita de dendrimero
DMAc	Dimetilacetamida
IEC	Capacidad de intercambio iónico
WU	Retención de Agua
λ	Moléculas de agua por grupos sulfonados
σ	Conductividad protónica
$[H^+]$	Concentración protónica
μ_{eff, H^+}	Movilidad efectiva del protón
RAMAN	Espectroscopia RAMAN
MEA	Ensamble membrana-electrodo
PEMFC-H2	Celdas de Combustible de Hidrogeno

ANTECEDENTES

GENERALES

CAPITULO I

*Síntesis y caracterización fisicoquímicas de los materiales
orgánicos e inorgánicos*

CAPITULO II

Preparación y Caracterización de Membranas Compositas

CAPITULO III

Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones – H_2

CAPITULO IV

Celdas de Combustible de Metanol Directo

**CONCLUSIONES GENERALES
Y PERSPECTIVAS**

ANEXOS