



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA

Departamento de Termodinámica Aplicada

Síntesis y caracterización de membranas híbridas
organo-inorgánicas para su uso en pilas de combustible.

Autor: Francisco J. Fernández Carretero

Director: Dr. Vicente Compañ Moreno

Septiembre-2008

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Termodinámica Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia.

INDICE

INDICE.....	5
Abstract.....	9
Resumen	11
Resum	13
Agradecimientos	15
Publicaciones	17
Artículos	17
Capítulos de Libro	17
Contribuciones a Congresos	17
Glosario.....	21
1. INTRODUCCIÓN	23
1.1 GENERALIDADES	23
1.2. MEMBRANAS DE CAMBIO IÓNICO	24
1.2.1 MEMBRANAS HOMOGÉNEAS.....	25
1.2.2 MEMBRANAS HETEROGÉNEAS.....	30
1.2.3 MEMBRANAS POLÍMERO/ÁCIDO	32
1.2.4 MEMBRANAS PREPARADAS POR MEZCLAS DE POLÍMEROS	33
.....	33
1.3. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS	33
1.4 REFERENCIAS	35
2. EXPERIMENTAL.....	37
2.1 MATERIALES	37
2.1.1. DESCRIPCIÓN DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS.....	37
2.1.1.1. NAFION 117	37
2.1.1.2. SEBS.....	37
2.1.2. CARGAS INORGÁNICAS.....	39
2.1.2.1. SÍLICA GEL AMORFA.....	39
2.1.2.2. SBA-15	40
2.1.2.3. SEPIOLITA	40
2.1.3. REFERENCIAS	41
2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	43
2.2.1. PREPARACIÓN DE SILICATOS FENIL SULFONADOS.....	43
2.2.1.1. ORGANOFUNCIONALIZACIÓN DE LAS CARGAS INORGÁNICAS.....	43
2.2.1.2. MATERIALES FUNCIONALIZADOS	43
2.2.1.2.1. PREPARACIÓN DE POLISILOXANO- ϕ	44
2.2.1.2.2. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ	44
2.2.1.2.1. PREPARACIÓN DE SBA 15	44
2.2.1.3.2. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ POR ANCLAJE	45
2.2.1.3.3. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ POR SINTESIS	45
2.2.1.3. PREPARACIÓN DE SEPIOLITA- ϕ	45
2.2.1.4. SULFONACIÓN DE LOS CARGAS	45
2.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	47
2.2.2.1. MATERIALES.....	47
2.2.2.2. CÁLCULOS PREVIOS.....	47
2.2.2.2.1. MEMBRANA SIN CARGAS	47

2.2.2.2. MEMBRANA CON CARGAS	48
2.2.2.3. PREPARACIÓN DE Nafion 117	49
2.2.2.4. PREPARACIÓN DE Nafion 117 HÍBRIDA	49
2.2.2.5. SULFONACIÓN DEL SEBS.....	50
2.2.2.5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	51
2.2.2.5.1.1. CÁLCULOS PREVIOS.....	51
2.2.2.6. PREPARACIÓN DE SEBS.....	52
2.2.2.7. PREPARACIÓN DE SEBS HÍBRIDO	52
2.2.3. REFERENCIAS	53
2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	55
2.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL	55
2.3.1.1. CARGAS INORGÁNICAS.....	55
2.3.1.2. MEMBRANAS.....	55
2.3.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	55
2.3.2.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS CARGAS SULFONADAS.....	55
2.3.2.1.1. VALORACIÓN CON NaOH	55
2.3.2.1.2. VALORACIÓN CON KCl.....	55
2.3.2.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS MEMBRANAS	56
2.3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	56
2.3.3.1. CARGAS	56
2.3.3.2. MEMBRANAS.....	56
2.3.4. ADSORCIÓN DE N ₂ EN CONDICIONES ISOTERMAS	56
2.3.5. ABSORCIÓN DE AGUA	56
2.3.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	57
2.3.7. ANÁLISIS DINAMO-MECANICO (DMA).....	57
2.3.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	57
2.3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	57
2.3.10. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA	57
2.3.10.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	57
2.3.10.2. CONDUCTIVIDAD EN CORRIENTE CONTINUA	57
2.3.11. PERMEABILIDAD AL OXIGENO	58
2.3.12. POLARIZACIÓN EN MONOCELDA.....	60
2.3.12. REFERENCIAS	63
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS CARGAS	65
3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL	65
3.1.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	65
3.1.2.1. PRESENCIA DE SURFACTANTE EN LA SBA-15.....	67
3.1.3. SELECCIÓN DE CARGAS PARA LAS MEMBRANAS.....	67
3.1.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	68
3.1.4.1. SILICA GEL.....	68
3.1.4.2. SBA-15	69
3.1.4.3. SEPIOLITA	70
3.1.5. ADSORCIÓN ISOTERMA DE NITRÓGENO	72
3.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	74
3.1.7. REFERENCIAS	76

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS NAFION Y NAFION HÍBRIDAS	77
3.2.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	77
3.2.2. ABSORCIÓN DE AGUA	77
3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	77
3.2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	80
3.2.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	82
3.2.6. ANÁLISIS MECANO-DINÁMICO (DMA).....	84
3.2.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	86
3.2.8. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA	90
3.2.8.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	90
3.2.9 PERMEABILIDAD AL OXIGENO	96
3.2.9.1. MEDIDA DE LA TRANSMISIBILIDAD Y PERMEABILIDAD APARENTE.....	98
3.2.10 REFERENCIAS	99
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS sSEBS Y sSEBS HÍBRIDAS	101
3.3.1. ABSORCIÓN DE AGUA Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO	101
3.3.2. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO (SEM).....	101
3.3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	104
3.3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	106
3.3.5. ANÁLISIS MECANO-DINÁMICO (DMA).....	107
3.3.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	110
3.3.7. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA	113
3.3.7.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.....	113
3.3.7.2 CORRIENTE CONTINUA	117
3.3.8. REFERENCIAS	118
4. ENSAYOS DE POLARIZACIÓN EN MONOCELDA	119
4.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTROCATALIZADOR (MEA'S).....	119
4.2. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA MEA.....	121
4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN: TENSIÓN-INTENSIDAD Y POTENCIA-INTENSIDAD.....	125
4.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN SOBRE LAS MEA'S.....	131
4.5. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES	135
4.6. REFERENCIAS	141
5. CONCLUSIONES	143
5.1. CARGAS	143
5.2. MEMBRANAS.....	144

Abstract

The present work describes the synthesis and characterization of a series of hybrid organo-inorganic ion exchange membranes for its use in fuel cells. Membranes were cast from dispersions of inorganic fillers in sulfonated polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene solutions and Nafion solutions. Silica gel, SBA-15 and sepiolite, all of them functionalized with phenylsulfonic acid groups, were used as fillers.

Sepiolite and silica gel were functionalized by grafting of the phenyl ring to the solid. SBA-15 was prepared by sol-gel reaction. Functionalization was done by two methods. First one consisted in incorporation of phenyl at the synthesis while the second one consisted on grafting of the phenyl ring to the prepared solid. Fillers were sulfonated under an SO_3 atmosphere.

SEBS was sulfonated using acetyl sulphate as sulfonation agent. After sulfonation, SEBS was dissolved in a THF/Ethanol mixture. To prepare Nafion membranes, a commercial 5% in low molecular weight alcohols solution was employed.

Fillers were characterized first by ionic exchange capacity and elementary analysis. By this way, appropriate fillers were chosen. Adsorption analysis and thermogravimetric analysis were done to the selected fillers. Particle size was obtained using SEM.

Membranes were characterized by water uptake, ion exchange capacity, SEM, TGA, DSC, DMA, FTIR and proton conductivity measurement using impedance spectroscopy.

From microstructural analysis was determined that sepiolite gives better reinforcement properties to the polymeric matrix. This behaviour is due to its lower particle size that allows better filler-matrix interaction.

The conductivity measurements showed that fillers incorporation doesn't affect the conductivity compared to the pristine polymer. This is due to fillers sulfonation. Sulfonated SEBS has better conductivity than Nafion.

In the last chapter, single cell test of the membranes is described. Run test were performed under O_2/H_2 atmosphere varying temperature and pressure.

Resumen

El presente trabajo describe la síntesis y caracterización de una serie de membranas híbridas organo-inorgánicas de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible. Las membranas se prepararon por casting a partir de dispersiones de una serie de cargas inorgánicas fenil sulfonadas en disoluciones de Nafion, por una parte y poli estiren-etilen/butilen estireno (SEBS) sulfonado. Como cargas se emplearon sílica gel, SBA-15 y sepiolita, todas ellas funcionalizadas con grupos de ácido fenilsulfónico.

La sepiolita y la sílica gel se funcionalizaron anclando el grupo fenilo, al sólido. Se preparó la SBA-15 mediante una reacción sol-gel. Se funcionalizó mediante dos técnicas. El primer método consistió en funcionalizar en la síntesis y el segundo en funcionalizar la SBA-15 ya preparada al igual que las otras cargas. Se llevó a cabo una sulfonación heterogénea empleando una atmósfera de SO_3 como agente sulfonante.

El SEBS se sulfonó en disolución utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante. Posteriormente se preparó una disolución con el polímero sulfonado en THF/Etanol. Para las membranas Nafion se empleó una disolución comercial al 5% en alcoholes de bajo peso molecular.

Se han caracterizado en primer lugar las cargas inorgánicas mediante medida de la capacidad de intercambio iónico y análisis elemental. De esta manera se seleccionaron las cargas a incorporar en las membranas. Con las cargas definitivas se ha hecho un ensayo de adsorción isoterma de N_2 con el fin de obtener la superficie específica, un análisis termogravimétrico y se utilizó el SEM para determinar el tamaño de partícula,

Las membranas se han caracterizado mediante absorción de agua, capacidad de intercambio iónico, SEM, TGA, DSC, DMA, FTIR y medida de la conductividad protónica por espectroscopía de impedancia.

Del análisis microestructural se determinó que la sepiolita es la carga que proporciona mejores propiedades mecánicas a las membranas debido a su menor tamaño de partícula que permite una mejor interacción carga-matriz.

En cuanto a conductividad, se observa que la incorporación de las cargas no disminuye en gran medida la conductividad respecto del polímero sin cargas. Esto se debe a la sulfonación de las cargas. En cuanto al SEBS sulfonado se han obtenido valores de conductividad en algunos casos superiores al Nafion.

En el último capítulo se describe el ensayo en monocelda de las membranas preparadas. Se hicieron los ensayos en una monocelda de O_2/H_2 , variando la temperatura y la presión.

Resum

El present treball descriu la síntesi i caracterització d'una sèrie de membranes híbrides organo-inorgàniques d'intercanvi iònic per a ser utilitzades en piles de combustible. Les membranes van ser preparades per càsting partint de dispersions d'una sèrie de càrregues inorgàniques fenil sulfonades en dissolucions de Nafion per una banda y de poli estiren-etilen/butilen estireno (SEBS) sulfonat. Com a càrregues s'empraren sílica gel, SBA-15 i sepiolita totes elles funcionalitzades amb grups de àcid fenil sulfònic.

La sepiolita i la sílica gel es van funcionalitzar ancorant el grup fenil al sòlid. La SBA-15 es va preparar mitjançant reacció sol-gel. Va ser funcionalitzada emprant dues tècniques. El primer mètode va consistir a funcionalitzar durant la síntesi mentre que el segon va consistir a funcionalitzar la SBA-15 ja preparada. Es va dur a terme una sulfonació heterogènia utilitzant una atmosfera de SO_3 com agent sulfonant.

Es va sulfonar l'SEBS en dissolució utilitzant sulfat d'acetil com a agent sulfonant. Posteriorment es va preparar una dissolució amb el polímer sulfonat en THF/etanol. Per preparar les membranes Nafion es va utilitzar una dissolució comercial al 5% en alcohols de baix pes molecular.

S'han caracteritzat, en primer lloc, les càrregues mitjançant determinació de la capacitat de canvi iònic i anàlisi elemental. Així es van seleccionar les càrregues a incorporar a les membranes. Amb les càrregues seleccionades s'ha fet un assaig d'adsorció isoterma de N_2 amb la fi d'obtindre la superfície específica, un anàlisi termogravimètric i, amb el SEM, es va determinar el tamany de partícula.

Les membranes s'han caracteritzat mitjançant absorció d'aigua, capacitat de canvi iònic, SEM, TGA, DSC, DMA, FTIR i mesura de la conductivitat protònica per espectroscòpia d'impedàncies.

Del anàlisi microestructural es va determinar que la sepiolita proporciona millors propietats mecàniques a les membranes degut al seu menor tamany de partícula que permet una millor interacció càrrega-matriu.

En quant a la conductivitat, s'observa que la incorporació de les càrregues no disminueix en gran mesura la conductivitat respecte al polímer original. Allò es debut a la sulfonació de les càrregues. En quant al SEBS sulfonat, s'han obtingut valors de conductivitat en alguns casos superiors al Nafion.

A l'últim capítol es descriu el assaig en monocelda de les membranes preparades. Es van fer els assajos en una monocelda d' O_2/H_2 , variant la temperatura i la pressió.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Vicente Compañ, mi director de tesis, que me diera la oportunidad de realizar esta tesis introduciéndome en el mundo de las membranas. Con su inestimable ayuda este trabajo ha llegado a buen puerto.

A los Dres. José Luis Acosta, Carmen del Río del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) y Félix Sánchez del Instituto de Química Orgánica General (CSIC). Sin su trabajo esta tesis no habría visto la luz.

A los profesores del Grupo de Caracterización de Propiedades de Nuevos Materiales Dr. Ricardo Díaz, Dra. M^a Jesús Sanchís, Dr. Enrique Sánchez, Prof. José Vte. Lidón y Dr. Abel García. Al Dr. Evaristo Riande del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC).

Al Departamento de Termodinámica Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia y al Instituto de Tecnología Eléctrica.

A la gente del grupo de materiales compuestos electroactivos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC) M^aCarmen Ojeda, Dr., Enrique Morales, Pilar, Amparo y a los del Instituto de Química Orgánica General (CSIC), Jose, Susana, Marta y a los de Polímeros, Virginia, Olga, Vero y al resto de gente de ambos centros, que tanto me ayudaron y tan agradable hicieron mi estancia.

A los Dres. Manuel Monleón, Gloria Gallego, Angel Serrano y al resto del personal del centro de Biomateriales por la ayuda y las ideas con el casting.

A los Dres. Santiago Luis e Isabel Burguete de la Universidad Jaime I de Castellón por los espectros de IR y el análisis.

Al Dr. Omar Solorza y a Karina del CINVESTAV del IPN, Depto. de Química, México D.F., México, por los ensayos en monocelda.

Al Dr. Luis A. Villaescusa del departamento de Química de la UPV por la ayuda prestada y las ideas que me dio para seguir con la tesis.

Al Dr. Paco Segovia del departamento de materiales de la UPV por la ayuda a la hora de analizar de las imágenes del SEM.

A mis compañeros en esta larga cruzada. Pili, si no es por ti, no habría empezado aquí, Marta el lanzamiento de objetos no volverá a ser igual, Gustavo biedronko, Alex, ¿terminarán algún día Bellas Artes?, Sergio llegaste al final pero también has aportado a esta tesis, Ali que aunque no sea del laboratorio, ha sido una más y has padecido las tesis de todos.

Y muy en especial quiero agradecerte Aurora que me dieras el empujón para empezar, que me aguantaras todo este tiempo y aun más, que me dieras la patada para terminar. Me debes una vela.

Y a Eolo por desestresarme cuando más lo necesitaba.

Agradecer a mi familia por apoyarme con mis “caprichos”. Gracias mama.

Y no me gustaría terminar sin agradecer a toda la gente que me ha recordado la buena vida que me he pegado estos años. Gracias por hacerme ver en los momentos difíciles que investigar es jugar y resulta divertido.

Por último, pedir disculpas si me dejo a alguien. Tiene mi agradecimiento igual aunque no salga en esta lista.

Publicaciones

Este trabajo ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

Artículos

PEMFC performance of MEAs with hybrid Nafion® and SEBS membranes
Francisco J. Fernández-Carretero, Karina Suarez, Omar Solorza, Evaristo Riande, Vicente Compañ. (Enviado)

Preparation and characterization of hybrid membranes based on Nafion© using partially sulfonated inorganic fillers.
F. J. Fernández-Carretero, E. Riande García, V. Compañ-Moreno. (Enviado a Journal of Membrane Science)

Influence of polyaniline intercalations on the conductivity and permselectivity of perfluorinated cation-exchange membranes. V. Compañ, E. Riande, F.J. Fernandez-Carretero, N.P. Berezina and A.A.-R. Sytcheva. Journal of Membrane Science 318, Issues 1-2, 2008,255-263

Electrochemical Properties of ion-exchange membranes based on sulfonated EPDM-polypropylene.
Compañ Moreno, Vicente; Fernández Carretero, Francisco José; Riande, Evaristo; Linares, Amelia; Acosta, José Luis. Journal of the electrochemical society 154, 159-164 (2007)

Hybrid ion-exchange membranes for fuel cells and separation processes.
Compañ Moreno, Vicente; Fernández Carretero, Francisco José; Riande, Evaristo. Journal of Power Sources 173,68-76,(2007)
Capítulos de libro:

Capítulos de Libro

Estudio de diferentes alternativas como membranas de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible. Fernández Carretero, Francisco José; Quijano López, Alfredo; Compañ Moreno, Vicente; Riande, Evaristo
Libro: La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y Química. Año 2006 (125-140)
Ed:Real Sociedad Española de Física

Membranas Poliméricas para Pilas de Combustible. Fernández Carretero, Francisco José; Compañ Moreno, Vicente; Riande, Evaristo
Libro: Energías Renovables Biológicas-Hidrógeno-Pilas de Combustible
Ed: Tecnológico De Estudios Superiores de Ecatepec
ISBN 978-968-5441-11-7

Contribuciones a Congresos

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, J.L. Acosta, F. Sánchez, A. Quijano

Título: Síntesis y caracterización de membranas poliméricas de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible.

Congreso: II Workshop Red Nacional de Pilas de Combustible, Baterías Avanzadas e Hidrógeno, 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, R. Herrera, E. Riande, A. Quijano

Título: Proton transport in ionomeric membranes based on poly ether sulphones

Congreso: World Polymer Congress. Macro 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, J. L. Acosta, F. Sánchez, E. Riande, A. Quijano

Título: Síntesis de membranas híbridas de intercambio iónico basadas en SEBS y Nafion

Congreso: World Polymer Congress. Macro 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, J. L. Acosta, F. Sánchez, E. Riande, A. Quijano

Título: Síntesis de membranas híbridas de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible

Congreso: II Jornadas Iberoamericanas de pilas de combustible e hidrógeno, 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, E. Riande, R. Díaz-Calleja, A. Quijano

Título: ionomer characterization for use in fuel cells

Congreso: XXIII Summer School on Membranes, 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, E. Riande, N. Berezina, R. Kubaisy, N.A. Kononenko

Título: Comparative study of transport properties of perfluorinated sulfocationic membrane (MF-4SC) and composites incorporating polyaniline (PAni/MF-4SC)

Congreso: 4th International Scientific Conference Kinetics and Mechanisms of Crystallisation, 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, J.L. Acosta, F. Sánchez, A. Quijano

Título: Synthesis of hybrid ionic exchange membranes based on SEBS and Nafion

Congreso: 4th International conference on polymer modification, degradation and stabilization. Modest 2006

Autores: F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, E. Riande, A. Quijano

Título: Estudio de diferentes alternativas como membrana de intercambio iónico para su uso en pilas de combustible

Congreso: X Encuentro del grupo especializado de termodinámica de la Real Sociedad Española de Física. Termo 2006

Autores: : F. J. Fernández Carretero, A. Quijano, V. Compañ, E. Riande

Título: Caracterización de membranas híbridas organo-inorgánicas mediante la incorporación de materiales inorgánicos fenil sulfonados para su uso en pilas de combustible

Congreso: Conappice 2006

Autores: : F. J. Fernández Carretero, V. Compañ, E. Riande

Título: Caracterización de membranas híbridas de intercambio iónico para su uso como polielectrolito en ensamblajes membrana /electrodo de PEMFC.

Congreso: 6º Congreso Iberoamericano De Ciencia Y Tecnología De Membranas, 2007

Glosario

SEBS: Poli estirén etilén/butilén estireno

sSEBS: Poli estirén etilén/butilén estireno sulfonado

THF: Tetrahidrofurano

SEM: Microscopía electrónica de barrido

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DMA: Análisis dinamo-mecánico

TGA: Análisis termogravimétrico

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Las primeras membranas comerciales para aplicaciones industriales se desarrollaron en Alemania poco después de la segunda guerra mundial. Eran membranas porosas de nitrato de celulosa y acetato de celulosa que se usaban en microfiltración y ultrafiltración a escala de laboratorio. En los años posteriores la tecnología evolucionó rápidamente, permitiendo la aplicación industrial de fenómenos conocidos, muchos años antes, como la diálisis, electrodiálisis, etc. El salto tecnológico en el desarrollo de membranas fue posible, en gran medida, gracias al desarrollo de membranas asimétricas. Estas membranas consisten en una capa densa muy fina que, situada en la parte superior, controla el transporte a través de una capa porosa inferior que sirve únicamente de soporte. En la actualidad las membranas artificiales se emplean en una amplia gama de procesos industriales. Una de las aplicaciones que más interés está suscitando últimamente es el empleo de membranas de intercambio iónico para sistemas de generación eléctrica.

Los estudios de transporte en membranas revisten gran interés, interés que se inicia en la década de 1960 en que Loeb, en California, demostró la utilidad de membranas de celulosa para desalar agua bajo elevados gradientes de presión. Este proceso se denomina ósmosis inversa. La síntesis de membranas a base de materiales poliméricos con gran estabilidad química, mecánica y térmica (poliimididas, polisulfonas, etc.) propició la desalación por ósmosis inversa de agua a precios competitivos para uso familiar e industrial, desbancando el proceso de destilación flash utilizado tradicionalmente.

En las décadas de los ochenta también se puso de manifiesto la utilidad de la tecnología de membranas para la separación de gases, un proceso hasta entonces reservado a la industria criogénica. Hoy en día se utilizan membranas para obtener atmósferas oxidantes y reductoras a partir del aire, desodorización y de-humidificación del gas natural, separación de gases ligeros (helio, hidrógeno y dióxido de carbono) del gas natural, separación de propano de propeno, etano de etileno, etc. Las membranas utilizadas están constituidas por polímeros rígidos con sustituyentes voluminosos y combinan una gran selectividad con elevada permeabilidad. Las elevadas temperaturas de transición vítrea de estos materiales reducen considerablemente los procesos de envejecimiento que disminuyen las prestaciones de las membranas poliméricas. Finalmente los procesos de pervaporación a través de membranas permiten la separación de los componentes de azeótropos.

Por otro lado, los polielectrolitos sintéticos centraron el interés de muchos investigadores por el potencial que ofrecían para separaciones iónicas en sus vertientes de resinas y membranas de cambio iónico¹. Las membranas se utilizaron en electrodiálisis para: a) desmineralización de disoluciones electrolíticas conteniendo únicamente solutos electrodiálizables, por ejemplo, desalación de aguas, y b) separación de un electrolito electrodiálizable de otro no electrodiálizable, por ejemplo, una proteína. El desarrollo y éxito de la ósmosis inversa en la desalación de aguas relegó un tanto el interés por la investigación en membranas de cambio iónico.

Hace unas cuatro décadas ya se propusieron las membranas de cambio protónico poliméricas (PEM), como polielectrolitos sólidos para pilas de combustible. Se destacaba como ventajas de estas membranas con respecto a las inorgánicas la facilidad de procesado, flexibilidad y buenas propiedades mecánicas². No es, sin embargo, hasta las últimas dos décadas en que las pilas de combustible se revelan como alternativa económicamente atractiva para la generación de electricidad con potencial uso en la tracción de coches eléctricos. Este hecho ha despertado de nuevo un gran interés por las membranas de cambio iónico. En la actualidad se está poniendo un gran énfasis en el desarrollo de membranas iónicas que reúnan dos propiedades en principio antagónicas: elevada conductividad y gran selectividad (o permselectividad) al transporte de protones a su través. Dado que las pilas de combustible del tipo PEMFC operan a temperaturas cercanas a los 100°C, las membranas deben exhibir, además, gran estabilidad química para su uso como pilas de combustible. Membranas de cambio iónico también pueden utilizarse como polielectrolitos en pilas secas.

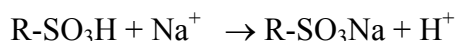
1.2. MEMBRANAS DE CAMBIO IÓNICO

En general, una membrana de cambio iónica polimérica está constituida por un polímero entrecruzado que tiene grupos iónicos fijos, de tipo ácido o básico, covalentemente anclados a las cadenas poliméricas. En el primer caso las membranas son negativas, o de cambio catiónico, porque en presencia de agua el grupo fijo se disocia en un componente aniónico covalentemente unido a la membrana y otro catiónico, libre. En el segundo caso, las membranas de cambio iónico son positivas o de tipo aniónico; la parte positiva del grupo fijo está covalentemente unida a la membrana y la parte básica es móvil. Mientras que membranas de tipo catiónico y aniónico se utilizan en muchos procesos de separación iónica, en el caso de pilas de combustible sólo se usan membranas de cambio catiónico dado que las membranas sólo actúan como electrolito a través del cual se difunden los protones producidos en la oxidación de combustible en el compartimento anódico. Por esta razón, en lo que sigue, nos ceñiremos a las membranas cambiadoras de catión o membranas negativas.

Según la naturaleza iónica de los grupos fijos, las membranas se clasifican en fuertes y débiles. Las membranas ácidas fuertes tienen en la mayoría de los casos grupos sulfónicos fijos ($-\text{SO}_3\text{H}$) cuyo aparente pK puede oscilar entre 0 y 1. Sin embargo, también se han desarrollado membranas de cambio protónico fuerte con grupos fosfónicos $-\text{PO}_3\text{H}_2$ fijos, donde $\text{pK}_1 = 2 - 3$ y $\text{pK}_2 = 7 - 8$. Las membranas ácidas con mayor pK , sintetizadas hasta la fecha, tienen grupos $-\text{CF}_2\text{SOOH}$ anclados en su estructura. En este caso, la gran electronegatividad de los átomos de flúor enlazados al carbono aumenta considerablemente la acidez del grupo fijo de tal forma que el pK puede alcanzar el valor de -6. Las membranas de cambio catiónico débil tiene como grupos fijos residuos de ácidos débiles del tipo $-\text{COOH}$, cuyo pK cae en el intervalo 4 - 6. Es de resaltar que el grupo $-\text{CF}_2\text{COOH}$ es fuerte ya que su aparente pK puede alcanzar un valor de 2 debido a la fuerte electronegatividad de los átomos de flúor unidos al carbono en posición en α con respecto al residuo ácido.

Desde un punto de vista práctico, las membranas de cambio iónico utilizadas como polielectrolitos en pilas de combustible deben reunir las siguientes características:

1) Capacidad de cambio iónico elevada. Esta propiedad se mide valorando los protones que se intercambian por otros cationes, por ejemplo iones sodio, en la reacción



2) Alta conductancia protónica. Esta es una de las principales propiedades que tienen que exhibir las membranas utilizadas como electrolitos en pilas de combustible.

3) Elevada permselectividad. Una membrana idealmente permselectiva es aquella en la que cada Faraday de corriente que pasa a su través transporta un equivalente de contraiones. Antes de continuar es conveniente señalar que se denominan coiones y contraiones, respectivamente, a los iones móviles del mismo y opuesto signo existentes en la fase de la membrana.

4) Baja electro-ósmosis. Por ejemplo, los protones u otros cationes que pasan del ánodo al cátodo en las pilas de combustible deben arrastrar poca agua.

5) Baja difusión libre de electrolito. Esta propiedad que es muy importante en procesos de separación, no lo es tanto en pilas de combustible.

6) Generalmente, las membranas de cambio iónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales de elevada estabilidad química.

7) Gran resistencia mecánica y elevada estabilidad dimensional.

8) Elevada estabilidad térmica. Esta característica es muy importante en pilas de combustible.

9) Baja permeabilidad al combustible

Muchas de estas propiedades enumeradas que optimizan el rendimiento de una membrana son mutuamente excluyentes. Por ejemplo, una elevada conductancia va en detrimento de la selectividad y de las propiedades mecánicas. Por consiguiente es necesario arbitrar soluciones de compromiso que optimicen las propiedades de las membranas iónicas^{3,4,5}. Junto a la elevada conductividad protónica ($\sigma > 0.1 \text{ S/cm}$ a 80°C), la estabilidad mecánica y térmica son las propiedades más importantes en pilas de combustible. Es importante señalar que a temperaturas elevadas ($> 150^\circ\text{C}$) el platino tolera la presencia de alrededor del 1% de CO en el combustible.

Por razones que se discutirán más tarde relacionadas con fenómenos osmóticos, las membranas de cambio iónico hinchaban en medio acuoso, un proceso, que si es excesivo, puede afectar negativamente las propiedades mecánicas. Para evitarlo, las membranas de intercambio iónico se entrecruzan. Los puntos de entrecruzamiento disminuyen el tamaño molecular de las cadenas elásticas y, por ende, el grado de hinchamiento. Aunque el entrecruzamiento reduce la conductancia del polielectrolito, no siempre afecta muy negativamente a la permselectividad puesto que también disminuye el tamaño de los volúmenes internos que no están bajo la influencia de las cargas fijas. Dicho de otro modo, la densidad de entrecruzamiento óptima resulta de un compromiso entre una aceptable resistencia al transporte, permselectividad y propiedades mecánicas. Así pues lo más interesante es que las membranas combinen una excelente selectividad y una baja resistencia al transporte, alta resistencia física y larga vida media en las condiciones de uso.

1.2.1 MEMBRANAS HOMOGÉNEAS

Las primeras membranas de cambio iónico se desarrollaron en la década de los años 30 del pasado siglo por dispersión de resinas de cambio iónico en un polímero que actuaba como aglutinante. Estas membranas son de tipo heterogéneo. Las membranas homogéneas se caracterizan porque la distribución de grupos iónicos en la fase de la

membrana es a nivel microscópico de tipo continuo. Aunque el interés por las membranas de tipo heterogéneo está creciendo en la actualidad, una gran parte del trabajo de investigación en membranas se ha realizado en membranas homogéneas.

Los materiales más atractivos por su estabilidad química para la preparación de membranas homogéneas utilizables en pilas de combustible están basados en polímeros perfluorcarbonados. Nafion es el nombre comercial de un polímero perfluorcarbonado con grupos sulfónicos en su estructura que hasta la fecha se ha utilizado con más frecuencia en pilas de combustible. Además del Nafion© de Dupont existe el Flemiom©, otro polielectrolito perfluorado de Asahi. La estructura general de los polímeros fluorados puede verse en la figura 1.1, donde se puede apreciar que el polímero contiene regiones hidrofóbicas ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) y otras hidrofílicas ($-\text{SO}_3\text{H}$).

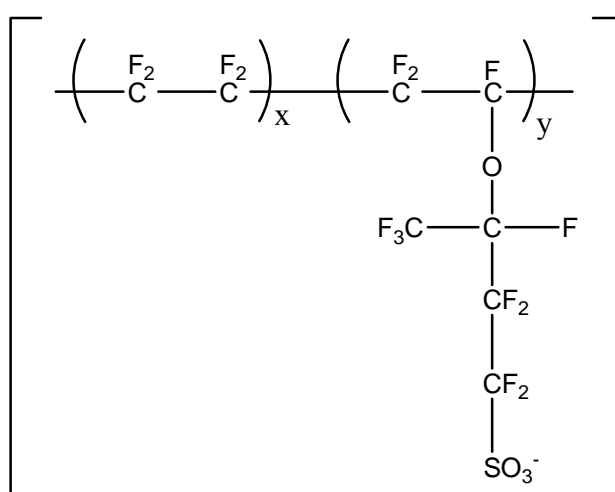


Fig 1.1 Estructura química del polímero perfluorado Nafion sulfonado.

Los valores de x e y pueden variarse a voluntad obteniendo de esta manera membranas de cambio iónico con propiedades diferentes. Estas membranas exhiben buenas propiedades electroquímicas y gran estabilidad química, pero tienen alto precio, presentan deficientes propiedades mecánicas y problemas ambientales debido a la dificultad de eliminación. Por otra parte, estas membranas solo son útiles en las pilas generadoras de electricidad que utilizan hidrógeno como combustible. Otros combustibles muy útiles, tales como el metanol, permean fácilmente a su través causando reacciones secundarias en el cátodo que disminuyen la eficiencia de las pilas.

El uso de polímeros no fluorados tales como poliésteres aromáticos, polibenzimidazoles, poliimidazoles, polisulfonas, poli(aril éter sulfonas) y policetonas, funcionalizadas con grupos ácidos, son opciones alternativas que despiertan el interés de los investigadores en este campo. Membranas con buenas prestaciones pueden ser preparadas a partir de poliarileno-éter-sulfonas⁶. Ionómeros constituidos por injerto de estireno sulfonado en poliestireno exhiben, en principio, propiedades electroquímicas aceptables para su uso en pilas de combustible o como polielectrolitos en baterías secas⁷. También se han descrito métodos para la síntesis de polímeros parcialmente fluorados por injerto por radiación γ de estireno en poli(fluoruro de vinilideno). El estireno injertado es posteriormente sulfonado⁸. Recientemente se ha publicado la síntesis de ácido 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno-2,7-disulfónico. La posterior reacción de este compuesto con 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico dianhidrido conduce a la formación

de poliimidas sulfonadas que permiten la preparación de membranas de cambio iónico de conductividad elevada^{9,10}.

Todos estos polímeros se caracterizan porque tienen temperaturas elevadas de transición vítrea, buena estabilidad química y buenas propiedades mecánicas. La introducción de grupos fijos en la membrana puede realizarse a posteriori por sulfonación de la membrana mediante SO_3 , ácido sulfúrico concentrado, ácido clorosulfónico, sulfato de acetilo y otros métodos, dependiendo del tipo de membrana. En la Figura 1.2 se esquematiza la sulfonación de poli[bis(3-metilfenoxi)fosfazeno] utilizando SO_3 como reactivo sulfonante¹¹. Este tipo de sulfonación directa se caracteriza porque la distribución de grupos sulfónicos en la membrana puede ser bastante heterogénea.

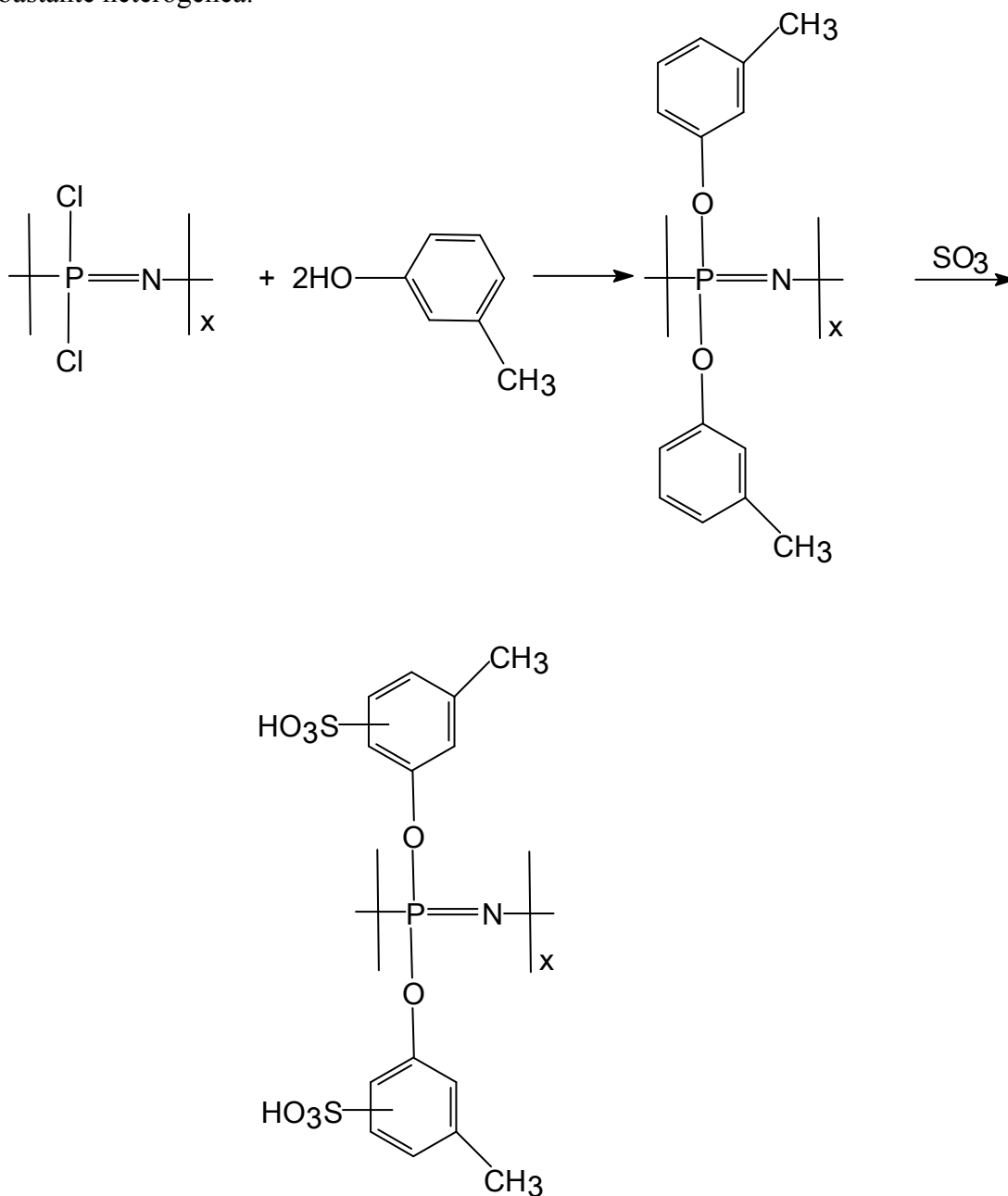


Fig. 1.2. Esquema de la sulfonación de poli[bis(3-metilfenoxi)fosfazeno] utilizando SO_3 como reactivo sulfonante.

Se pueden sulfonar las cadenas moleculares por métodos mas suaves como se esquematiza en la Figura 1.3 donde polifenilsulfona se litia con butil litio. La reacción posterior de los fenilos litados con el anhídrido cíclico del ácido 2-sulfobenzoico permite anclar grupos sulfónicos en los grupos fenilo de la polifenilsulfona¹².

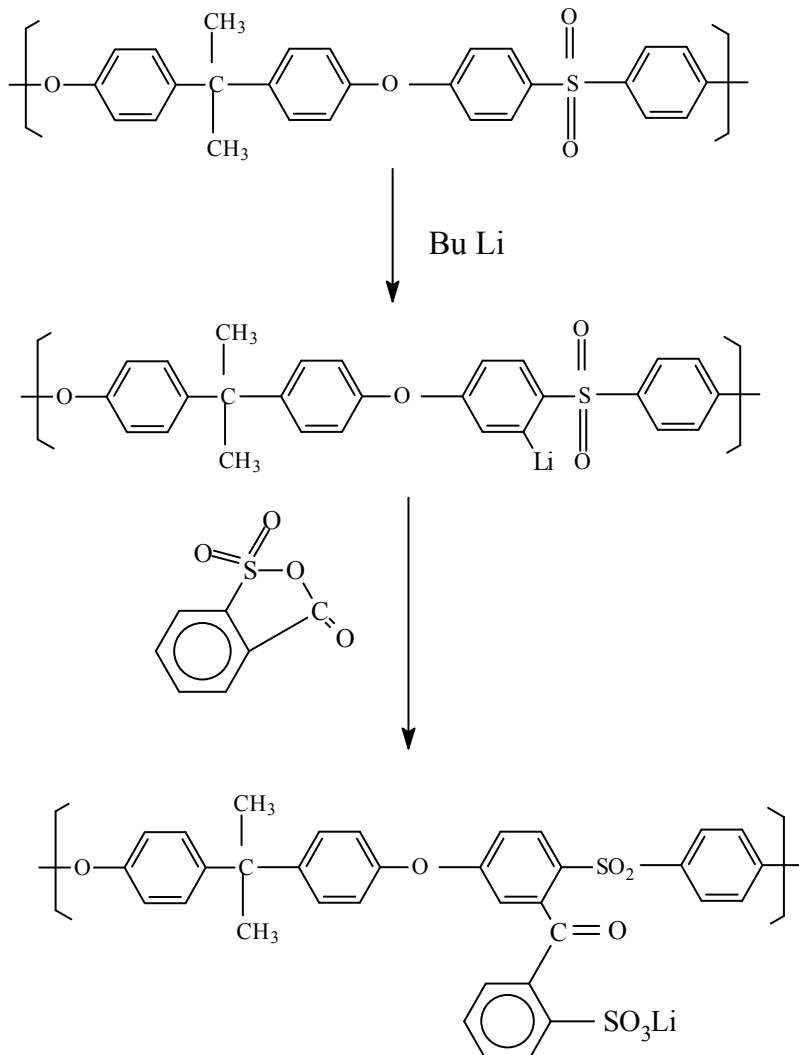


Fig. 1.3. Sulfonación de una polifenilsulfona mediante reacción con butil litio.

Un método alternativo para sulfonar polisulfonas utilizando clorosulfonato de trimetil silil se indica en el esquema de la figura 1.4¹³. Sin embargo, siempre que sea posible, es mejor sintetizar el polielectrolito a partir de monómeros funcionalizados, como se indica en el esquema de la figura 1.5 donde se muestra la ruta de síntesis de copolímeros de poli(arilen eter sulfona) en los que una de las unidades estructurales no está sulfonada¹⁴. Las membranas se obtienen en muchos casos por evaporación de disoluciones de los polielectrolitos.

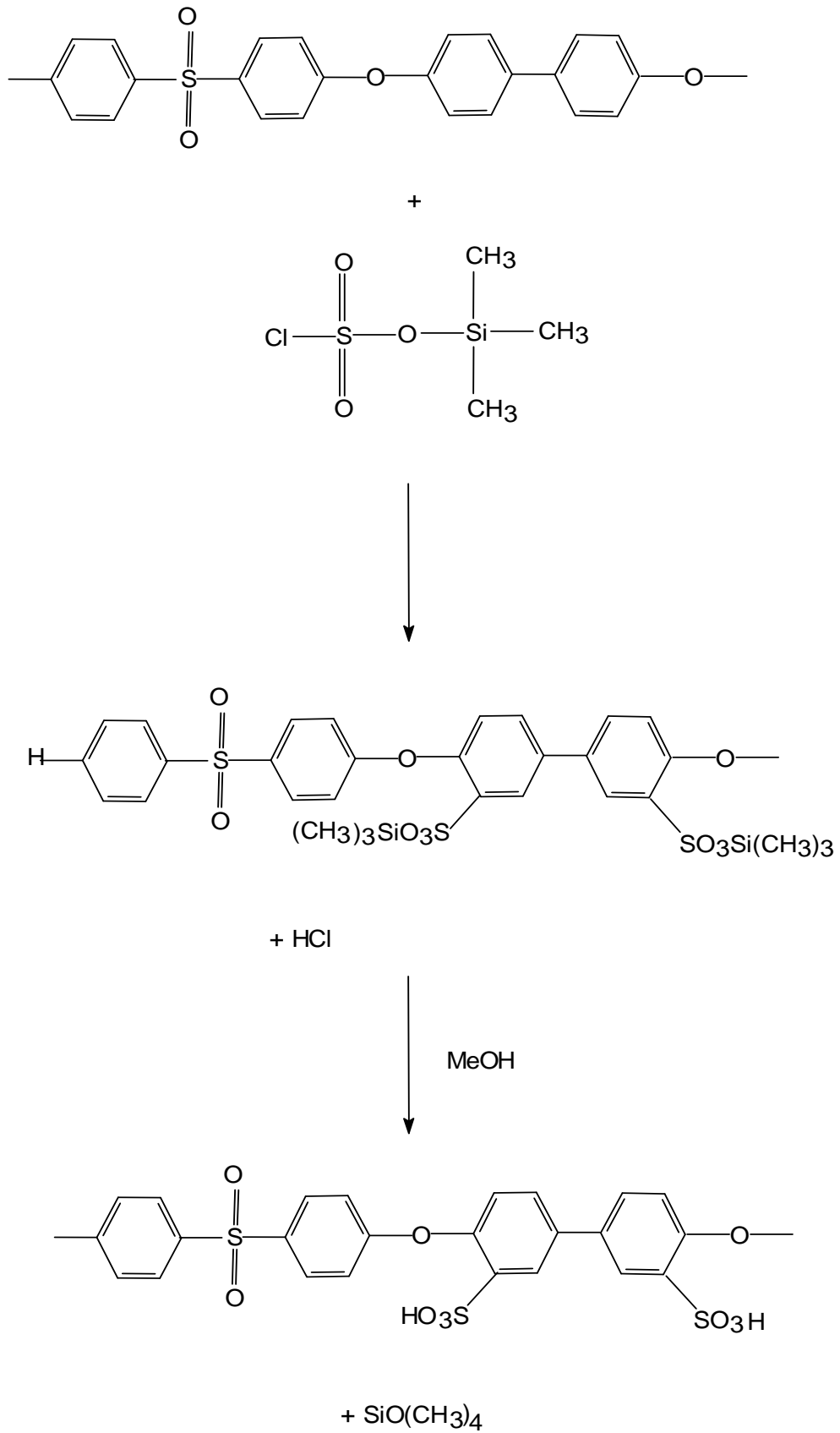


Fig. 1.4. Proceso de sulfonación de polisulfonas utilizando clorosulfonato de trimetil silil.

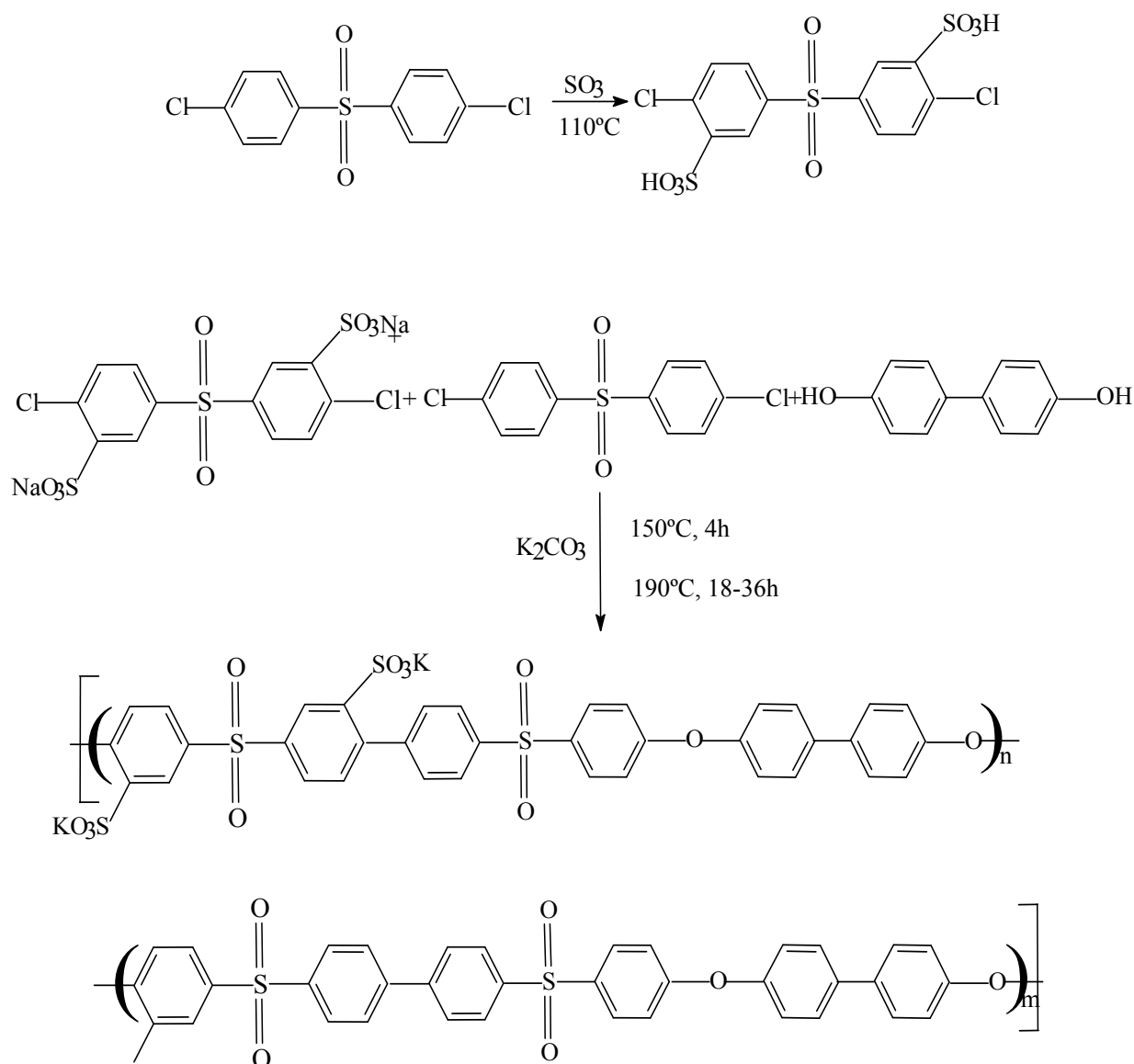


Fig. 1.5. Ruta de síntesis de copolímeros de poli(arilen eter sulfona)

1.2.2 MEMBRANAS HETEROGÉNEAS

El desarrollo de membranas de cambio iónico heterogéneas ha despertado recientemente gran interés. Se han preparado membranas de cambio iónico dispersando resinas de cambio iónico comerciales, tipo poliestiren/divinilbenceno sulfonado, en polímeros perfluorados, tales como polifluoruro de vinilideno, que actúan como aglutinante¹⁵. También se han preparado mezclas de polielectrolitos y polímeros semicristalinos, por ejemplo EPDM sulfonado y polipropileno. Aunque el polipropileno confiere estabilidad dimensional, la membrana se entrecruza ligeramente a posteriori con un peróxido para contrarrestar problemas osmóticos que pueden dañar su estabilidad mecánica.

Los principales obstáculos para la comercialización a gran escala las pilas de combustible conteniendo electrolitos poliméricos son la baja conductividad protónica a

bajas humedades relativas de las membranas de cambio catiónico conocidas, así como la elevada permeabilidad al metanol y las bajas propiedades mecánicas de estos materiales por encima de 130°C. Una posible solución a estos problemas puede estar en el desarrollo de membranas compuestas donde cargas en forma de partículas de muy pequeño tamaño se dispersan en el seno de la matriz polimérica. Como cargas se emplean sílica, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares, y fosfonatos metálicos laminares. En este sentido se ha utilizado mucho la preparación de membranas con fosfonatos de circonio de gran conductividad^{16,17,18,19}. En general todas las membranas de utilidad para su uso como PEMFC consisten en un ionómero (que contienen grupos ácidos o superácidos $-\text{SO}_3\text{H}$) en las que se ha dispersado partículas sólidas inorgánicas u organo-inorgánicas. Por otra parte también se pueden obtener membranas conductoras a partir de una matriz polimérica no conductora porosa que se mezcla con ionómeros o con partículas de alta conductividad²⁰. En este sentido, Mauritz et al.^{21,22} han creado una gran variedad de nanocomposites compuestos por polímeros orgánico con óxidos inorgánicos con el fin de implementar la cantidad de absorción de agua en la matriz polimérica, disminuir la Permeación al metanol y incrementar las propiedades mecánicas del polímero^{21, 22, 23}.

Nano y microcargas (dependiendo del tamaño de partícula del relleno) se utilizan en el desarrollo de membranas compuestas. Dos son los procedimientos usados para este propósito:

Dispersión de nano o micro partículas en una solución de ionómero, seguido de la eliminación del disolvente por evaporación.

Crecimiento de las partículas in situ en una membrana preformada o en una solución de ionómero.

Veamos a continuación algunos ejemplos de materiales empleados para la obtención de membranas compuesta de intercambio iónico.

Se han utilizado óxidos metálicos como cargas. Membranas poliméricas con sílica o con circonia, se han sintetizado de muchas y diferentes formas, bien mediante dispersión de partículas en una solución del ionómero o por deposición in situ del sólido en la matriz polimérica. Se han obtenido conductividades mayores que para el ionómero solo, mejorando también las propiedades en torno a 100°C, además de reducir la permeabilidad al metanol y al agua.^{23,24,25,26} Los sólidos utilizados como cargas, además de ser electrocatalíticamente activos, poseen una acidez fuerte y una elevada conductividad protónica cuando se encuentran hidratados. Son apropiados como cargas en membranas para aumentar el número de portadores protónicos y además mejorar el carácter hidrofílico de las membranas²⁶.

Dentro del grupo de los fosfatos laminares, los ácidos fosfatoantimónicos presentan unas propiedades de hinchamiento similar al de las esmectitas y un fuerte carácter ácido, además de una alta conductividad protónica. Su incorporación a una matriz polimérica, como puede ser una polisulfona sulfonada, mejora la conductividad y disminuye la permeabilidad a gases y el hinchamiento respecto al polímero sin modificar. Dentro de este grupo se encuentran también fosfatos metálicos (IV) tales como el $\alpha\text{-ZrP}$. Este fosfato, no modifica el mecanismo de conducción de las membranas hidratadas. Sin embargo a temperaturas en torno a 130°C, el rendimiento de la membrana es mejor que sin el fosfato debido a la mayor retención de agua, además de disminuir el deterioro de la membrana.

Por último se encuentran los fosfonatos metálicos laminares. Hasta la fecha todavía no se han reportado resultados que indiquen la bondad de estos compuestos como cargas, habiendo incluso obtenido conductividades menores que para las membranas sin cargas. Se han empleado también como cargas de membranas poliméricas porosas, si bien esto viene limitado por las propiedades mecánicas, flexibilidad y resistencia mecánica, de las membranas obtenidas. Superando esta limitación, el desarrollo de membranas por este método es muy interesante debido a la amplia variedad de membranas protónicas que pueden prepararse, muchas de ellas con un coste menor que el Nafion y con conductividades similares incluso en el rango de temperaturas 130-160°C.

Dentro del desarrollo de membranas para su uso en aplicaciones de pilas de combustible de intercambio iónico (PEMFC) se está realizando últimamente un gran esfuerzo por sintetizar materiales que conjuguen todas las propiedades comentadas anteriormente. En este sentido nuestro grupo de investigación está trabajando en la preparación de membranas compuestas tales como: Nafion+Sílice fenil sulfonada, Nafion+Sepiolita fenol sulfonada, HSBR+Sílice fenil sulfonada, HSBR+ Sepiolita fenil sulfonada, con diferentes grados de sulfonación, (HSBR: Copolímero de bloque de estireno butadieno hidrogenado).

1.2.3 MEMBRANAS POLÍMERO/ÁCIDO

Se han desarrollado membranas, con buenas perspectivas para pilas de combustible, basadas en polímeros que contienen funciones de tipo básico (grupos eter, amino o imino) que pueden ser dopados con ácidos fuertes tales como H_3PO_4 . Un polímero de este tipo es polibenzimidazol (PBI) ($pK = 5.5$), figura 1.6. La inmersión de membranas de este polímero en ácido fosfórico incrementa notablemente la conductividad y la estabilidad térmica de las mismas. Por ejemplo, el polímero dopado retiene buena resistencia mecánica hasta los 200 °C²⁷.

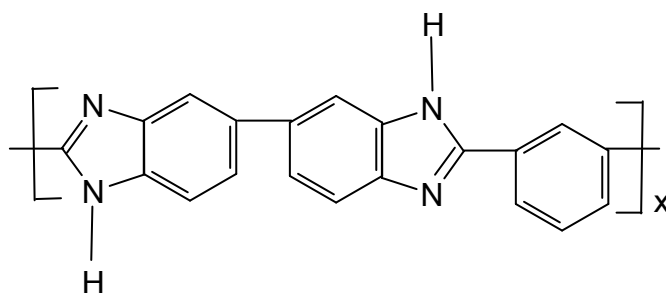


Fig. 1.6. Estructura química del polímero polibenzimidazol (PBI).

Dado que su módulo es tres veces superior al del Nafion, se pueden utilizar membranas de polibenzimidazol, de menor espesor que las de Nafion, y con reducida permeabilidad de hidrógeno. La permeabilidad de metanol en una membrana de polibenzimidazol dopado, de espesor 80 μm , es 1/10 de la de una membrana de Nafion de espesor 210 μm ²⁸. Se ha demostrado que estas membranas podrían utilizarse a temperaturas superiores a 150 °C por lo que en principio las pilas de combustible serían tolerantes a concentraciones de CO del orden del 1% en hidrógeno. Se cree que ácido fosfórico dopante es retenido dentro de la matriz polimérica, seguramente debido a la fuerte interacción entre el ácido fosfórico y el PBI, que resulta en la protonación del

nitrógeno de los grupos imino formando aniones que están ligados al polímero por fuertes enlaces de hidrógeno. La falta de datos de durabilidad impide saber si el ácido fosfórico es retenido largo tiempo en la membrana. Si esto no ocurriera, la conductividad se reduciría considerablemente.

1.2.4 MEMBRANAS PREPARADAS POR MEZCLAS DE POLÍMEROS

Siguiendo la idea de las membranas PBI/H₃PO₄, se han preparado polielectrolitos mezclando ionómeros ácidos y básicos que reaccionan entre sí de acuerdo con el siguiente esquema:

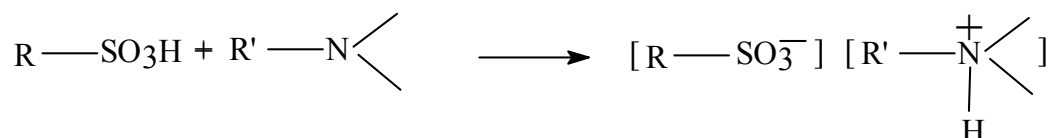


Fig. 1.7 Esquema de la reacción entre ionómeros ácidos y básicos

Como componente ácido de las mezclas se puede utilizar poli(eter-eter-cetona) sulfonada o poli(etersulfona) sulfonada mientras que polibenzimidazol es el componente básico. Las membranas presentan excelentes propiedades térmicas, ya que la temperatura de descomposición cae en el intervalo 270 – 350° C, así como buena conductividad protónica. Sin embargo, las membranas tienen una durabilidad limitada, de sólo 300 h.²⁹ Otra mezcla investigada es la formada por poli(óxido de fenileno) sulfonado y poli(fluoruro de vinilideno). En este caso el componente no iónico mejora considerablemente la conductividad protónica de la mezcla. Se debe indicar que las prestaciones de estas mezclas en pilas de combustible a 45° C son mejores que las membranas de Nafion 112 a la misma temperatura.²⁹

1.3. CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS

Como consecuencia de la morfología, estructura química, preparación de las membranas, grado de sulfonación y tipo de cargas dispersas en la matriz, se observan diferentes fenómenos en las membranas de cambio iónico que incluyen permselectividad a cationes o aniones, generación de fuerzas electromotrices cuando separan disoluciones de la misma naturaleza pero diferente concentración, conductividad iónica, difusión de electrolito, fenómenos osmóticos y electro-osmóticos que implican transporte de agua, etc. Estos fenómenos que caracterizan el comportamiento electroquímico de las membranas de cambio iónico se discutirán más adelante.

El principal objetivo actual en investigación es contribuir a la caracterización del transporte iónico en membranas con grupos iónicos anclados en su estructura, a partir de la información contenida en el espectro de impedancias electroquímico. Esta información complementa otro tipo de estudios ampliamente documentados en la bibliografía, como son el potencial de membrana, la determinación de los números de transporte y de los coeficientes de difusión y las curvas de corriente-voltaje, entre otros. Una mejor comprensión, tanto estructural como funcional, de estos sistemas es imprescindible para optimizar su aplicación en un sector creciente de tecnologías que por el tema energético se centra en los materiales de uso en las pilas de combustible del tipo PEMFC y MDFC.

Los principales obstáculos para la comercialización a gran escala de las pilas de combustible de electrolito polimérico son la baja conductividad protónica a bajas humedades relativas de las membranas de ionómeros conocidas, la permeabilidad al metanol y las bajas propiedades mecánicas por encima de 130°C. Una posible solución a estos problemas se centra en el desarrollo de membranas compuestas donde partículas de rellenos adecuados se dispersan en el seno de la matriz polimérica. Como relleno se emplean sílica, heteropoliácidos, fosfatos metálicos laminares, y fosfonatos metálicos laminares. En este sentido se ha utilizado mucho la preparación de membranas con fosfonatos de circonio de gran conductividad.

En general todas las membranas híbridas de utilidad para su uso como PEMFC consisten en un ionómero (que contienen grupos ácidos o superácidos $-\text{SO}_3\text{H}$) en las que se ha dispersado partículas sólidas inorgánicas u organo-inorgánicas. Por otra parte también se pueden obtener membranas conductoras a partir de una matriz polimérica no conductora porosa que es rellenada con ionómeros o con partículas de alta conductividad.

No obstante, los mayores obstáculos para obtener un buen ensamblaje membrana electrodos, MEA, es la obtención de membranas de buenas propiedades mecánicas, de elevada conductividad a elevadas temperaturas y bajos porcentajes de humedad relativa, así como de poca permeabilidad al metanol y al agua. Desde el punto de vista práctico, existen varias posibilidades para solventar el problema del funcionamiento a altas temperaturas, por un lado puede reforzarse la membrana Nafion, mientras que por otro, puede elegirse un camino alternativo que es la síntesis de nuevas membranas. Una estrategia es, como se ha dicho antes, la incorporación de sólidos inorgánicos a las membranas. Esto posibilita el funcionamiento a elevadas temperaturas y las refuerza mecánicamente siempre y cuando no se exceda la cantidad de sólidos incorporados ya que se fragilizaría la membrana.

El SEBS (poli estireno etilen/butilen estireno) es un polímero incluido dentro de los conocidos como elastómeros termoplásticos, materiales bifásicos compuestos por una matriz elastomérica y una segunda fase termoplástica dispersa en ella. Este material resulta interesante porque permite la obtención directa de ionómeros por sulfonación directa y selectiva sobre las unidades aromáticas.

En este estudio se han preparado una serie de membranas híbridas organo-inorgánicas mediante la incorporación de materiales inorgánicos fenil sulfonados a una matriz polimérica compuesta por un copolímero de estireno/etilen-butilen estireno (SEBS). El SEBS empleado es el Calprene H6120 (Repsol), es un copolímero termoplástico de Etileno-Butileno/Estireno (SEBS), 68/32, polimerizado en solución y con una estructura lineal. Para preparar los sólidos inorgánicos organo funcionalizados que se han incorporado a las membranas se han empleado los siguientes materiales de partida:

1) Sílica gel suministrada por Merck con un tamaño de partícula entre 0.04-0.063 mm.

2) SBA-15. Material mesoporoso con base Si. Preparado por síntesis.

3) Sepiolita, PANSIL-2 suministrado por Tolsa S.A. cuya composición es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Los reactivos empleados para la síntesis de la SBA-15 y la funcionalización de los sólidos han sido feniltrietoxisilano (ABCR) y tetraetoxisilano.

Por otro lado se han preparado otra serie de membranas híbridas en la que hemos utilizado el polímero perfluorado Nafion 117 sobre el cual hemos incorporado los mismos sólidos que en el polímero anterior.

Una vez preparadas las membranas hemos pasado a su caracterización. Para ello, se ha determinado la absorción de agua, la capacidad de intercambio iónico y la conductividad, por un lado, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y por otro mediante corriente continua por medio de la técnica de las cuatro puntas. Este estudio se ha efectuado en función de la temperatura para un rango de 25 a 150°C. Así mismo se han obtenido imágenes de SEM de las membranas preparadas, de ha efectuado un análisis térmico utilizando un calorímetro TA Q10, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde -80°C hasta 300°C. Hemos efectuado además un análisis termogravimétrico con TA TGA Q500 en atmósfera de nitrógeno y ensayos dinamo-mecánicos a las membranas de SEBS con un TA DMA Q800 en el rango -140°C hasta 220°C, llegando a 250°C en el caso de la membrana SEBS-SEP y una velocidad de 2°C/min, midiendo a las frecuencias de 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz. Por otro lado, hemos efectuado una caracterización estructural de las muestras haciendo un análisis por espectroscopia infrarroja y espectroscopia Raman. Finalmente se han determinado las conductividades de las membranas mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímica, ISE. Los resultados sugieren que las membranas descritas en este trabajo presentan interesantes propiedades de transporte con respecto a su posible uso como polielectrolito sólido en pilas de combustible.

1.4 REFERENCIAS

- ¹ T. Sata, Ion Exchange Membranes. Preparation, Characterization, Modification and Application. RS•C Advancing the chemical sciences, UK, 2002.
- ² H.P. Gregor, Proc. Ann.Powers Sources Conf, 15, 4 (1961).
- ³ S. Koter, J. Memb. Sci. **206** (2002), 201
- ⁴ F.G. Wihelm, I.G.M. Punt, N.F.A. van der Veegt, H.Strahmann, M.Wessling, J. Memb. Sci., **199** (2002), 167
- ⁵ S. Koter, Separ. Purif. Technol., **643** (2001), 22-23
- ⁶ L. Zhang, M. Chengson, S. Mukerjee, Electrochim. Acta, **48** (2003), 1845-1859
- ⁷ J. Ding, C. Chuy, S. Holdcroft, Chem. Mat. **13** (2001), 2231
- ⁸ J. Ennari, Et al. Macromol. Symp. **146** (1999), 41-45
- ⁹ N. Cornet, O. Diat, G. Gebel, F. Jousse, D. Marsacq, R. Mercier, M. Pineri, J. New Mat. Electrochem. Syst. **3**, 33, (2003)
- ¹⁰ C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, R. Petiaud, N. Cornet, G. Gebel, M. Pinneri, Polymer **42**, (2001), 359
- ¹¹ Q. Guo, P.N. Pintauro, H. Tang, S. O'Connor, J. Memb. Sci. **154** (1999), 1
- ¹² W. Harrison, et al, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **41** (2003), 2264
- ¹³ P. Genova-Dimitrova, D. Foscallo, C. Poinignon, J.Y. Sanchez, J. Memb. Sci., **185** (2001), 59
- ¹⁴ K.B.Wiles, V.A. Bhand, F. Wang, J.E. McGrath, Polym. Prep. **43** (2002), 993
- ¹⁵ M.L. López, V. Compañ, J. Garrido, E. Riande, J.L. Acosta, J. Electrochem. Soc., **148** (2001), E372-E377
- ¹⁶ C. Yang, S. Srinivasan, A.B. Bocarsly, S. Tulyani, J.B. Benzinger, J. Membr. Sci. **237** (2004) 145-161
- ¹⁷ M. Ulbricht, Polymer **47** (2006) 2217-2262
- ¹⁸ W.H.J. Hogarth, J.C. Diniz da Costa, G.Q. (Max)Lu, J. of Pow. Sources **142** (2005) 223-237
- ¹⁹ G. Alberti, M. Casciola, Annu. Rev. Mater. Res. **33** (2003),129-154.
- ²⁰ M.A. Hickner, H. Ghasemi, Yu S. Kim, B.R. Einsla, J.E. McGrath, Chem Rev. (2004), 4587-4612.
- ²¹ K.A. Mauritz, J.T. Payne, J. Membrane Science **39**, (2000) 168
- ²² K.A. Mauritz, R. F. Storey, D. A. Mountz, D. A. Reuschle, Polymer **43**, (2002) 4315-4323.
- ²³ N. Miyake, J.S. Wainright, R.F. Savinell. J. of the Electrochem. Soc. , **148** (8) (2001) A905-A909
- ²⁴ K.D. Kreuer, J. of Memb. Sci. **185** (2001) 29-39
- ²⁵ K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Spaeth, J. Maier, Electrochimica Acta, **43** (1998) 1281-1288

²⁶P. Dimitrova, K.A. Friedrich, U. Stimming, B. Vogt, *Solid State Ionics*, **150** (2002) 115-122.

²⁷ A. Buckley, D.E. Stuetz, G.A. Serad, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, Vol 11, 1988.

²⁸ J.S. Wainright, J.T. Wang, D. Weng, R.F. Savinell, M. Litt. *J. Electrochem. Soc.* **142**, (1995) L121

²⁹ M. Walter, K.M. Baumgärtner, M. Kaiser, J. Kerres, A. Ullrich, E. Rächle *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, (A) (1999) 67

2. EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

2.1.1. DESCRIPCIÓN DE LOS POLÍMEROS UTILIZADOS

En este apartado se describen los materiales utilizados para la síntesis de las membranas híbridas. En primer lugar se describen los dos polímeros y a continuación las cargas inorgánicas.

2.1.1.1. NAFION 117

Es el polímero más ampliamente utilizado en las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones. Consiste en una cadena principal de tetrafluoroetileno con una cadena lateral formado por un éter perfluorado y un grupo SO_3^- terminal que actúa como intercambiador de protones³⁰.

La estructura del polímero puede verse en la figura 2.1:

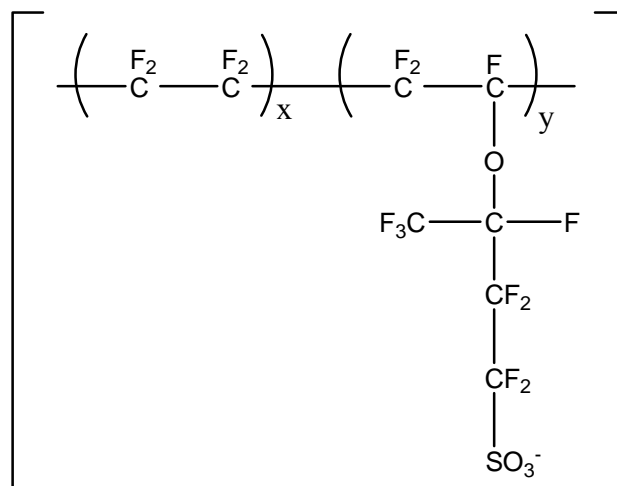


Fig 2.1 Estructura química del Nafion

Como se puede apreciar, el polímero contiene regiones hidrofóbicas ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) y otras hidrofílicas ($-\text{SO}_3\text{H}$).

Aunque la estructura exacta no es conocida, se han propuesto varios modelos para describir la forma en que se disponen los grupos iónicos en el polímero. Como resultado de interacciones electrostáticas, estos grupos iónicos tienden a formar agregados denominados *clusters*.

2.1.1.2. SEBS

El SEBS (poli estireno etilen/butilen estireno) es un polímero incluido dentro de los conocidos como elastómeros termoplásticos. En estos materiales se combinan la elasticidad de un elastómero con la procesabilidad de un termoplástico.

El término elastómero termoplástico se emplea para describir a un material polimérico que posee propiedades elásticas similares a los elastómeros sin contener entrecruzamientos químicos en su estructura. Los elastómeros termoplásticos son materiales bifásicos compuestos por una matriz elastomérica y una segunda fase

termoplástica dispersa en ella que hace de entrecruzamiento. Estos entrecruzamientos, a diferencia de los elastómeros convencionales en los que son químicos e irreversibles, son físicos y reversibles. Los dominios termoplásticos presentan diferentes morfologías (esférica, cilíndrica o laminar), según sea el historial térmico y mecánico del material. Estos dominios están formados por cadenas macromoleculares “congeladas” capaces de restringir el movimiento de las cadenas que constituyen la matriz elastomérica.

Si se comparan con los elastómeros convencionales, existen ciertas ventajas y desventajas. Las ventajas estriban en la presencia de entrecruzamientos físicos reversibles. Cuando se calienta en elastómero termoplástico, los entrecruzamientos desaparecen cuando la temperatura sobrepasa la T_g del termoplástico o por debajo de la T_m del termoplástico si el dominio es cristalino. Por el contrario, los elastómeros presentan una estructura termoestable. Esto permite el procesado de los elastómeros termoplásticos como termoplásticos convencionales. Algunas desventajas son una baja capacidad de recuperación elástica, deformaciones limitadas a altas temperaturas y baja resistencia a ácidos y disolventes.

Elastómeros termoplásticos estirénicos (SBS)

Fueron los primeros en producirse. Los SBS son copolímeros lineales tribloque dispuestos en forma de estrella o radial. En la figura se muestra la morfología del SBS. Los bloques estirénicos se sitúan juntos formando una fase separada de la matriz elastomérica constituida por los bloques de butadieno. Estudios de microscopía electrónica de transmisión han llevado a la conclusión de que el contenido en estireno del SBS ronda el 30% y que se dispone en dominios esféricos distribuidos de manera regular por toda la matriz elastomérica.

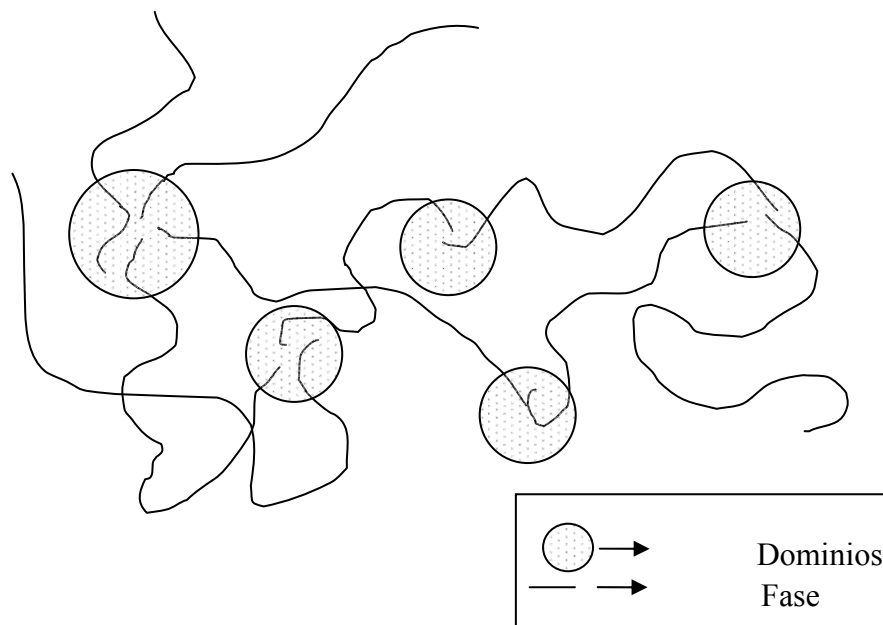


Fig 2.2 Esquema de un elastómero termoplástico

Una de las desventajas del SBS es su baja tolerancia a temperaturas moderadamente elevadas. La T_g del poliestireno determina la temperatura de

reblandecimiento del material. Ésta debería de estar en torno a 100°C, sin embargo, los bloques de poliestireno tiene un peso molecular bajo, produciéndose en torno a los 65°C el reblandecimiento. Este reblandecimiento afecta a las propiedades mecánicas disminuyéndolas. Sin embargo a bajas temperaturas, el comportamiento del SBS es excelente, manteniéndose la flexibilidad a temperaturas incluso de -90°C. La presencia de insaturaciones en estos materiales facilita la oxidación. Este problema puede solventarse mediante un proceso de hidrogenación³¹.

El polímero a utilizar, Calprene H6120 (Repsol), es un copolímero termoplástico de Etileno-Butileno/Estireno (SEBS), 68/32, polimerizado en solución y con una estructura lineal. En la figura 2.3 se puede ver la estructura química del polímero.

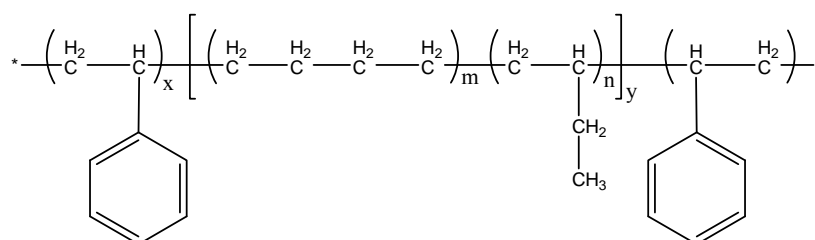


Fig 2.3 Estructura química del SEBS

2.1.2. CARGAS INORGÁNICAS

La decisión de qué cargas inorgánicas incorporar en las membranas se ha hecho basándose en las características de éstas, en su estabilidad y en la facilidad para ser organofuncionalizadas, como se describe a continuación.

2.1.2.1. SÍLICA GEL AMORFA

La sílice amorfa resulta interesante debido a la existencia de grupos silanoles en su superficie capaces de reaccionar con organosilanos bifuncionales. De esta manera, una de las funciones del organosilano reacciona con el grupo silanol de la sílice mientras que la otra se mantiene libre, obteniéndose así un material con nuevos potenciales de reacción. En este caso concreto puede sulfonarse el sólido, obteniendo así un material con capacidad de conducción protónica.

El anclaje de los grupos funcionales se produce por sililación, siguiendo el mecanismo que se muestra en la figura 2.4:

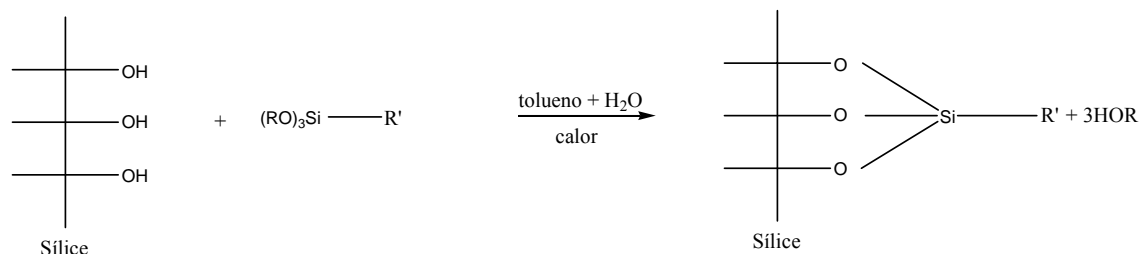


Fig. 2.4 Anclaje del organosilano en la superficie de la sílica gel

2.1.2.2. SBA-15

Este material se incluye dentro del grupo de los silicatos mesoporosos. Estos materiales disponen de una estructura porosa ordenada. Los materiales mesoporosos poseen elevadas áreas superficiales y además fácilmente accesibles. Aún más importante, el tamaño de los poros es superior al de las zeolitas y puede ser ajustado en la escala nanométrica mediante la elección del surfactante adecuado.

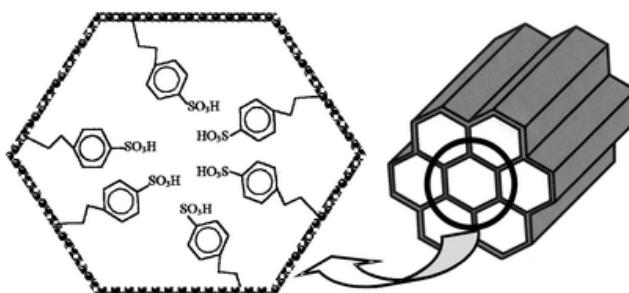


Fig. 2.5 Estructura de la SBA-15

Una modificación muy importante de los mesoporosos es la introducción de grupos orgánicos bien en la superficie del silicato, formando parte de las paredes o atrapado en el interior de los canales. Esta modificación permite un control preciso de las propiedades superficiales, además de estabilizar el material frente a la hidrólisis. Los componentes inorgánicos proporcionan estabilidad mecánica, térmica y estructural, mientras que los orgánicos dan flexibilidad a la red y pueden además modificar el comportamiento del material.

La incorporación de los grupos orgánicos puede hacerse bien por anclaje o por reacciones de co-condensación.

El anclaje se refiere a la modificación post-síntesis de un soporte mesoporoso por la incorporación de grupos funcionales. Los silicatos mesoporosos poseen en su superficie grupos silanol que, al igual que la sílica amorfa, actúan de puntos de anclaje.

El otro método para la incorporación de grupos funcionales a la molécula consiste en la co-condensación de un tetraalcoxisilano y uno o más organoalcoxisilanos con enlaces Si-C es una alternativa para la obtención de redes híbridas organo-inorgánicas por método sol-gel. En este caso se utilizará feniltrietoxisilano para la incorporación de grupos fenilos en la superficie del material³².

2.1.2.3. SEPIOLITA

La sepiolita corresponde químicamente a un silicato magnético hidratado que mineralógicamente pertenece al grupo de los filosilicatos y cuya fórmula ideal según Brauner y Preisinger es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4.8}\text{H}_{20}$. Estructuralmente, la sepiolita es un filosilicato del tipo 2:1, con una capa de octaedros de magnesio entre dos capas de tetraedros de silicio. A diferencia de otros miembros del grupo, como son las esmécticas ó bentonitas, la sepiolita tiene estructura longitudinal en vez de laminar. Esto es consecuencia de que transversalmente, cada seis átomos de silicio, se produce una inversión en la capa tetraédrica, mientras que longitudinalmente se conserva la

continuidad. Por tanto, se forman alternativamente canales longitudinales que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar y su elevada superficie específica ($>300\text{m}^2/\text{g}$). Esta estructura microporosa con una gran área superficial permite que el agua tenga acceso sin causar hinchamiento estructural.

Las características estructurales y las características fisicoquímicas proporcionan a la sepiolita un papel único con respecto a otras arcillas. Generalmente, la sepiolita tiene aplicaciones múltiples, tales como catalizador o soporte de catalizadores, relleno en polímeros, membranas para la ultrafiltración o adsorbente específico de moléculas orgánicas. Sin embargo, en los últimos años, la sepiolita se ha utilizado en nuevos usos avanzados tales como tamices moleculares o matriz inorgánica para producir nuevos materiales carbonosos, aprovechándose de los canales nanométricos (aproximadamente $3.7 \times 10.6 \text{ \AA}$ en la sección representativa) que forman la estructura de la sepiolita. En ambas aplicaciones, algunas moléculas se introducen dentro de los canales. Estos canales están ocupados por el agua zeolítica que es eliminada previamente calentando aproximadamente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Entonces, las moléculas pueden penetrar dentro de los canales interactuando con las moléculas de agua coordinadas con los cationes de Mg^{2+} terminales. Sin embargo, en algunos casos, cuando se aumenta la temperatura, cerca del 50% de las moléculas introducidas se pierden junto con el agua coordinada.³³

Además, en la superficie externa hay una alta densidad de grupos silanoles ($-\text{SiOH}$) que se originan en los bordes de la estructura por la rotura de los enlaces Si-O-Si . Estos grupos silanoles están situados a intervalos de unos 5 \AA a lo largo del eje de la partícula fibrosa, con una densidad de $2,2 \text{ grupos}/100 \text{ \AA}^2$, lo que confiere una gran hidrofiliidad a su superficie. Estos grupos silanol son fácilmente accesibles en reacciones de anclaje, cosa que mejora las propiedades mecánicas del producto final³⁴. La peculiar estructura de la sepiolita es responsable de sus propiedades absorbentes y reológicas y en gran medida de sus aplicaciones tecnológicas.

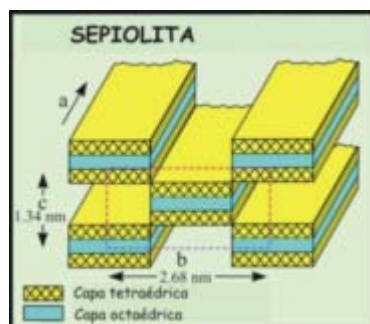


Fig. 2.6 Estructura de la sepiolita

2.1.3. REFERENCIAS

- ³⁰ K.D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, J. Maier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **293** (1993), 273-281
- ³¹ E. Riande, R. Díaz-Calleja, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, C. Salom. "Polymer Viscoelasticity". Marcel Dekker Inc., 2000
- ³² A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, Adv. Materials, **12** (2000) 1403-1419
- ³³ J.L. Valentín, M.A. López-Manchado, A. Rodríguez, P. Posadas, L. Ibarra, App. Clay Sci. **36** (2007) 245-255
- ³⁴ J.L. Acosta, L. González, M.C. Ojeda, C. del Río, J. App. Polymer Science **86** (2002), 3512-3519

2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

2.2.1. PREPARACIÓN DE SILICATOS FENIL SULFONADOS

2.2.1.1. ORGANOFUNCIONALIZACIÓN DE LAS CARGAS INORGÁNICAS

La unión entre la parte orgánica y la inorgánica en derivados orgánicos de sílices puede establecerse a través de distintos tipos de enlaces, siendo los más usuales: Si-O-C, Si-N, Si-C y Si-O-Si. Los dos primeros son fácilmente hidrolizables mientras que los dos últimos son mucho más estables. En cualquier caso, son los grupos Si-OH accesibles los que actúan como centros de anclaje sobre los cuales se enlazan covalentemente las especies orgánicas que se asocian. La unión más fuerte es la que se establece a través de los enlaces silisánicos, Si-O-Si; este tipo de unión se consigue mediante el empleo de reactivos organosilícicos, que permiten introducir una gran variedad de funciones orgánicas.³⁵

A la hora de anclar el compuesto orgánico se han utilizado tres alternativas:

1. Generación de una red macromolecular silícica durante la reacción de injerto mediante procesos de tipo sol-gel empleando precursores silíceos (tetraetoxisilano) que intervendrían en un proceso de condensación con organosilanos (feniltrietoxisilano). El proceso sol-gel puede definirse como aquel proceso que en una solución monofásica de varios compuestos miscibles evolucionan a un sistema bifásico donde un sólido tiene sus poros embebidos de líquido, dando lugar a una transición sol-gel irreversible.

2. Utilizando un sustrato silícico preexistente, anclando los organosilanos por cohidrólisis. Este método se basa en la reacción de ataque en medio alcohólico de un silicato por un ácido en presencia de organosilanos. El ácido provoca la extracción de los cationes localizados en la capa octaédrica del mineral liberando su esqueleto silícico sobre el cual se produce la reacción de anclaje. Se emplea un medio alcohólico con objeto de limitar la disolución de la sílice formada, ayudando a mantener la estructura original. A este efecto, se suma el de la protección que a su vez confiere el recubrimiento orgánico anclado al material. El medio ácido de la reacción produce la extracción de cationes con la subsiguiente creación de silanoles. Por otra parte, este medio produce la hidrólisis del organosilano dando lugar a funciones del tipo organosilanol (R_3Si-OH) las cuales pueden condensar con los grupos silanoles del sustrato inorgánico. Esta vía se ha empleado para la sepiolita.

3. Utilizando un sustrato inorgánico con grupos silanoles en su superficie, de manera que la incorporación de los grupos orgánicos se produce por anclaje del organosilanol.

2.2.1.2. MATERIALES FUNCIONALIZADOS

Se ha funcionalizado una serie de cargas inorgánicas, mediante la incorporación de un grupo orgánico, concretamente un grupo fenilo, bien por anclaje (todos los materiales) o por síntesis (SBA-15). Posteriormente se han sulfonado las cargas, mediante exposición a una atmósfera de SO_3 .

Se han utilizado tres materiales de partida;

Sílica gel suministrada por Merck.

SBA-15. Material mesoporoso con base Si. Preparado por síntesis.

Sepiolita. Concretamente la utilizada corresponde a PANSIL-2 suministrado por Tolsa S.A. cuya composición es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

2.2.1.2.1. PREPARACIÓN DE POLISILOXANO- ϕ

Se pesan 5 g de sílica gel (Merck) y 2,4 g (2 mmoles/g SBA-15) de feniltrietoxisilano (ABCR). Se suspende la sílica en 150 ml de tolueno (Merck) y se añade el feniltrietoxisilano y 250 μl de agua destilada. Se mantiene con agitación magnética a reflujo de 100°C de 16 a 24 h.

Se filtra la disolución, lavando el matraz con el filtrado. Se lava con éter de petróleo y a continuación con éter etílico obteniendo un polvo blanco. Por último, se seca el sólido a vacío durante 24 h.

En la figura 2.7 se muestra un esquema de la reacción de anclaje de los grupos fenilo en la sílica gel.

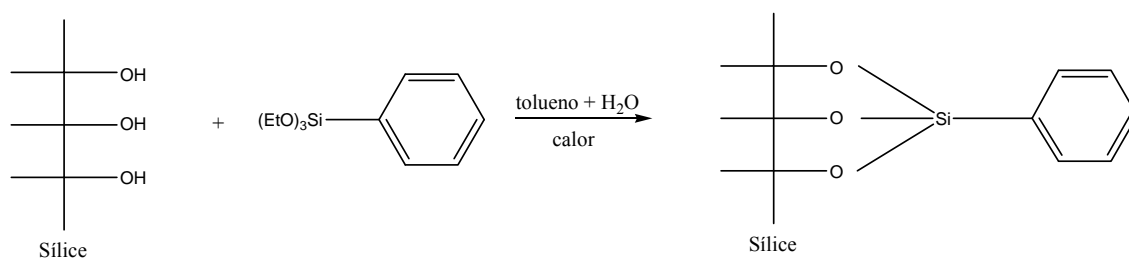


Fig. 2.7 Esquema de la reacción de anclaje de los grupos fenilo a la matriz

2.2.1.2. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ

2.2.1.2.1. PREPARACIÓN DE SBA 15

Se disuelve Pluronic 123(BASF) (4 g) en 160 ml de HCl (pH=1,5). La solución clara se añade a una disolución de tetraetoxisilano (44,41 mmoles – 9,34 g). La mezcla se agita vigorosamente durante 3 h a temperatura ambiente hasta que aparece una disolución transparente.

La disolución se pasa a un recipiente de teflón cerrado, se calienta a 60°C en un baño de aceite y se añade NaF (1,80 mmol - 76 mg) y 1 ml de agua, e inmediatamente induce la policondensación. A los pocos minutos aparece un precipitado blanco pero se mantiene la agitación y la calefacción durante 2 días. El polvo blanco resultante se filtra (o centrifuga) y se extrae en Soxhlet con etanol durante unas 24 horas para eliminar el surfactante. Por último se seca a vacío y 120°C durante 24 horas.

2.2.1.3.2. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ POR ANCLAJE

El procedimiento de anclaje de los grupos orgánicos en la SBA-15 es el mismo que el empleado con la sílica gel.

Se pesan 3 g de SBA-15 y 6 mmoles (1,44g – 2 mmoles/g SBA-15) de feniltrietoxisilano ABCR). Se suspende la SBA-15 en 150 ml de tolueno y se añade el feniltrietoxisilano y 250 μ l de agua destilada. Se mantiene con agitación y reflujo de 100°C de 16 a 24 h.

Se filtra la disolución, lavando el matraz con el filtrado. Se lava con éter de petróleo y a continuación con éter etílico. Por último se seca a vacío durante 24 h.

2.2.1.3.3. PREPARACIÓN DE SBA 15- ϕ POR SINTESIS

Se disuelven 4g de Pluronic 123 (BASF) en 160 ml de HCl (pH=1,5). La solución clara se añade a una mezcla (proporción 9:1 en moles) de feniltrietoxisilano (ABCR) (4,4 mmol – 1,06 g) y tetraetoxisilano (40,41 mmoles – 8,41 g). La mezcla se agita vigorosamente durante 3 h a temperatura ambiente hasta que aparece una disolución transparente.

La disolución se pasa a un recipiente de teflón cerrado, se calienta a 60°C en un baño de aceite y se añade NaF (1,80 mmol - 76 mg) y 1 ml de agua, e inmediatamente induce la policondensación. A los pocos minutos aparece un precipitado blanco pero se mantiene la agitación y la calefacción durante 2 días. El polvo blanco resultante se filtra (o centrifuga) y se extrae en Soxhlet con etanol durante unas 24 horas para eliminar el surfactante. Por último se seca a vacío y 120°C durante 24 horas.

2.2.1.3. PREPARACIÓN DE SEPIOLITA- ϕ ³⁶

Se prepara una mezcla de isopropanol (Scharlau)– ácido clorhídrico (Merck) (50% en volumen). Se preparan 10 ml de disolución por cada gramo de sepiolita (PANSIL-2, Tolsa). Se calienta la mezcla en un matraz esférico a 65°C con agitación. Una vez caliente se añade la sepiolita y se suspende. Se añade a continuación feniltrietoxisilano (ABCR) en una cantidad aproximada de 2,5 mmoles/g de sepiolita, manteniendo a 65°C con agitación y reflujo durante 15 horas.

Se filtra y se lava con acetonitrilo y éter etílico y poner a secar en estufa a 90°C deshaciendo los grumos que se forman. A medida que se va secando, el sólido pasará de gris oscuro a gris claro.

2.2.1.4. SULFONACIÓN DE LOS CARGAS

El método empleado para sulfonar las cargas preparados ha sido la exposición a una atmósfera de SO₃. El dispositivo experimental se muestra en la figura 2.8.

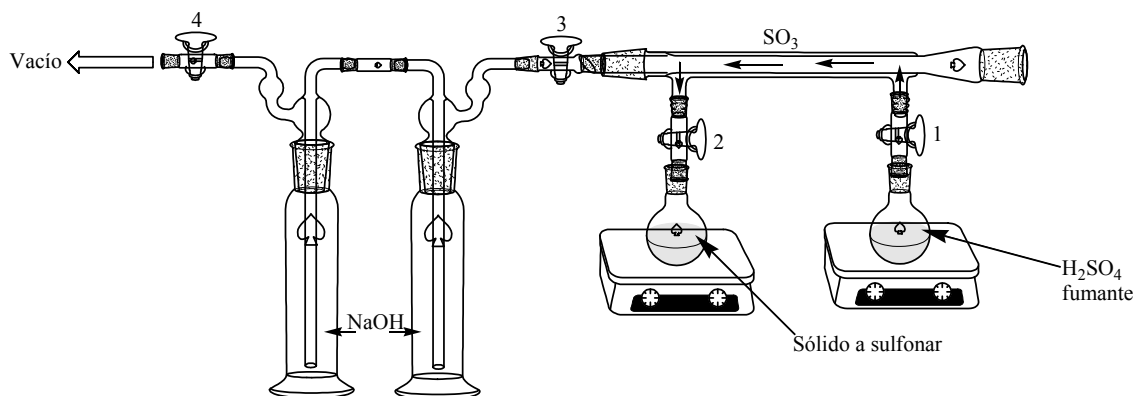


Fig. 2.8 Dispositivo empleado para la sulfonación de las cargas

Se coloca en uno de los matraces, ácido sulfúrico fumante (65% SO_3 , Merck) (aproximadamente un tercio de la capacidad del matraz); en el otro matraz el sólido a sulfonar con agitación. Con las llaves 1 y 2 cerradas (ver esquema), se conecta la bomba de vacío y se abren las llaves 4 y 3 (por este orden). Una vez asegurado el vacío, se abre la llave 2, con precaución para evitar pérdidas de sólido. Se abre y cierra esta llave hasta la completa eliminación del aire y del agua del sólido, se aprecia un cambio en el aspecto del sólido. Una vez hecho el vacío (5-10 minutos), se cierran las llaves 3 y 4 quedando el circuito cerrado y con vacío. Se abre la llave 1 entrando en contacto el SO_3 con el sólido. Se deja el sistema sulfonando entre 24 y 48 horas. Los matraces deben de estar en un baño a una temperatura entre 35 y 40°C, estando el de los sólidos 2-3° por encima del ácido para evitar la destilación del sulfúrico.

Una vez pasado el tiempo, se retira la calefacción y se enfría el matraz de sulfúrico con nieve carbónica para condensar el SO_3 . Pasados 20-25 minutos, se cierra la llave 1 y se abre la llave 3, el SO_3 restante se neutralizará con la sosa. Se mantiene 30 minutos de esta forma y se conecta la bomba de vacío, abriendo la llave 4. Al retirar el sólido, se añade poco a poco a un vaso de agua con hielo, removiendo para disolver el ácido.

Se filtra y se lava el sólido sulfonado con agua hasta pH neutro, acetonitrilo para eliminar el agua, tolueno para eliminar la grasa que pueda haber caído y éter etílico para secar. Por último, se seca a vacío.

En la figura 2.9 se muestra un esquema de la reacción de sulfonación.

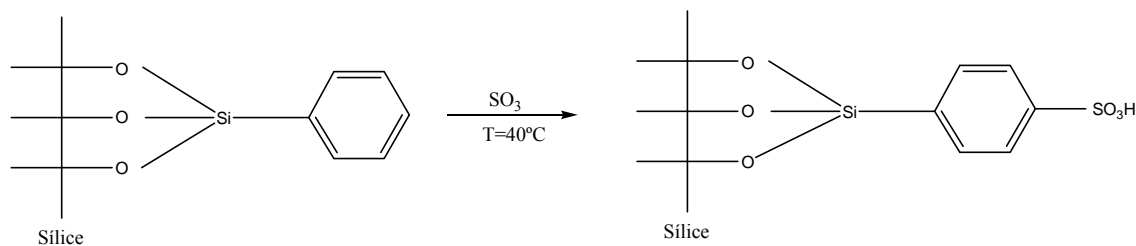


Fig. 2.9 Esquema de la reacción de sulfonación de las cargas

2.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS

2.2.2.1. MATERIALES

Se ha preparado una serie de membranas híbridas con las cargas organofuncionalizadas previamente obtenidas. Todas las membranas se preparan por un procedimiento de casting a partir de una disolución del polímero.

Se han utilizado dos polímeros de partida;

Nafion 117[®] en disolución al 5% suministrado por Fluka.

Copolímero de estireno etileno-butadieno hidrogenado, SEBS, (CALPRENE H6120) suministrado por Repsol.

Las cargas a incorporar son:

Sílica gel fenil sulfonada

SBA-15 fenil sulfonado obtenida por síntesis

Sepiolita fenil sulfonada

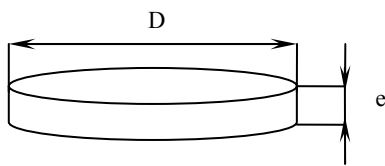
Todas las membranas tienen la misma composición 90/10 (w/w)

2.2.2.2. CÁLCULOS PREVIOS

A partir de las dimensiones esperadas de la membrana y conociendo las densidades del polímero y la concentración en % en masa de polímero de la disolución, es posible calcular la cantidad de disolución a emplear para obtener la membrana del espesor deseado.

2.2.2.2.1. MEMBRANA SIN CARGAS

Dimensiones buscadas:



Diámetro: D

Espesor: e

Se calcula primero el volumen de la membrana, para obtener de ahí la masa de polímero:

El volumen de la membrana será:

$$V_{membrana} = \frac{\pi}{4} D^2 e \quad (2.1)$$

Con $V_{membrana}$ y la densidad del polímero, se puede calcular la masa de polímero:

$$m_{\text{polímero}} = \rho_{\text{polímero}} V_{\text{membrana}} \quad (2.2)$$

Y a partir de la concentración en % en peso de polímero en la disolución se obtiene el volumen de disolución a emplear:

$$V_{\text{disolución}} = \frac{m_{\text{polímero}} \cdot \%_{\text{polímero}}}{100} \quad (2.3)$$

Experimentalmente se comprueba que con el volumen calculado de disolución el espesor de membrana obtenido es inferior al buscado, así que este volumen debe de aumentarse en torno a un 10%.

$$V_{\text{real}} = 1.1 \cdot V_{\text{disolución}} \quad (2.4)$$

2.2.2.2.2. MEMBRANA CON CARGAS

Los cálculos son los mismos, si bien hay que tener en cuenta que la masa de polímero es el 90% de la membrana, siendo el resto el sólido inorgánico.

A partir del volumen real de disolución, y con la concentración de ésta, se obtiene la masa de polímero:

$$m_{\text{polímero}} = \frac{V_{\text{real}} \cdot \%_{\text{polímero}}}{100} \quad (2.5)$$

Una vez conocida la masa de polímero, se obtiene la masa de sólido:

$$m_{\text{sólido}} = m_{\text{polímero}} \frac{\%_{\text{sólido}}}{1 - \%_{\text{sólido}}} \quad (2.6)$$

Donde $\%_{\text{sólido}}$ es el porcentaje en masa de sólido en la membrana.

NAFION 117

Datos de partida:

Diámetro de la placa Petri: 5.05 cm

Espesor buscado: 100 μm

Densidad Nafion 117: $\rho_{\text{NAFION}} = 1.98 \text{ g/cm}^3$

$\%_{\text{polímero}} = 5\%$ (en la disolución)

$\%_{\text{sólido}} = 10\%$

Resultados:

$V_{\text{disolución}} = 7.92 \text{ ml} \approx 8 \text{ ml}$

$V_{\text{real}} = 9 \text{ ml}$

$m_{\text{sólido}} = 50 \text{ mg}$

SEBS

Datos de partida:

Diámetro de la placa Petri: 5.05 cm

Espesor buscado: 100 μm

Densidad SEBS: $\rho_{\text{SEBS}}=0.91 \text{ g/cm}^3$

$\%_{\text{polimero}}=5\%$ (en la disolución)

$\%_{\text{sólido}}=10\%$

Resultados:

$V_{\text{disolución}}=3.64 \text{ ml} \approx 4 \text{ ml}$

$V_{\text{real}}=5 \text{ ml}$

$m_{\text{sólido}}=20 \text{ mg}$

2.2.2.3. PREPARACIÓN DE Nafion 117

Colocar el volumen calculado de disolución 5% Nafion 117 (Fluka), de acuerdo con el espesor deseado, en una placa Petri. Cubrir la placa con papel de aluminio agujereado para permitir la evaporación del disolvente y a la vez evitar que se deposite suciedad en la membrana. Cerciorarse de que la superficie donde se deposita la placa esté correctamente nivelada para obtener un espesor uniforme.

Una vez evaporado el disolvente, despegar la membrana empapándola ligeramente con agua desionizada calidad Milli Q. Secar la membrana a vacío y $T=65^{\circ}\text{C}$, para eliminar completamente restos de disolvente o de agua. Medir espesor y pesar la membrana.

2.2.2.4. PREPARACIÓN DE Nafion 117 HÍBRIDA

Preparar una suspensión del sólido en la disolución del polímero, disolución 5% Nafion 117 (Fluka). Para ello utilizar de forma alterna agitación magnética y ultrasonidos, teniendo la precaución en esta última de evitar depósitos de polímero en las paredes del frasco pesasubstancias. Mantener la homogeneización aproximadamente 6 horas.

Precalentar una estufa a 70°C y colocar la placa Petri durante 120 minutos. Transcurrido este tiempo dejar evaporar el disolvente que pueda quedar retenido a temperatura ambiente³⁷.

Una vez evaporado el disolvente, despegar la membrana empapándola ligeramente con agua desionizada calidad Milli Q. Secar la membrana a vacío y $T=65^{\circ}\text{C}$, para eliminar completamente restos de disolvente o de agua. Medir espesor y pesar la membrana.

2.2.2.5. SULFONACIÓN DEL SEBS

La sulfonación del polímero se lleva a cabo previamente a la obtención del film. El proceso utilizado es el descrito por Makowski *et al.*³⁸, utilizando como agente sulfonante Sulfato de acetilo.

El sulfato de acetilo se prepara in situ por reacción de anhídrido acético y ácido sulfúrico según el esquema que se muestra:

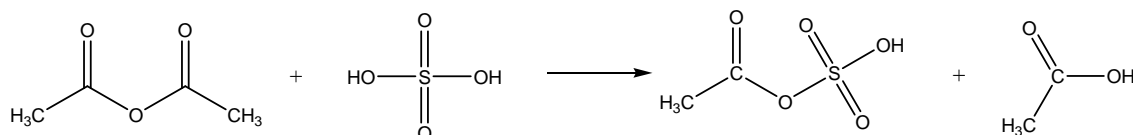


Fig. 2.10 Reacción de preparación del sulfato de acetilo

En presencia de agua el sulfato de acetilo se descompone rápidamente dando una molécula de ácido acético y una de ácido sulfúrico por lo que es necesario llevar a cabo la reacción a una temperatura por debajo de 0°C.

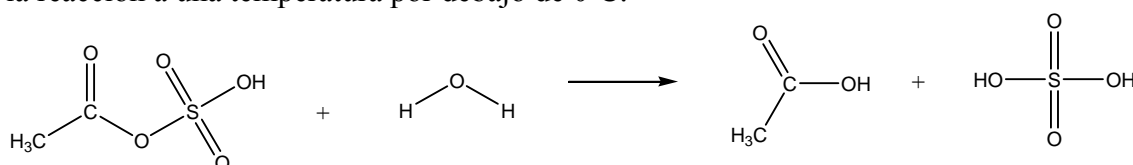


Fig. 2.11 Descomposición del sulfato de acetilo en presencia de agua

Los grupos sulfónico se incorporan en los grupos fenilo del poliestireno siguiendo un mecanismo de sustitución electrofílica aromática siendo el producto *para* el más estable termodinámicamente.

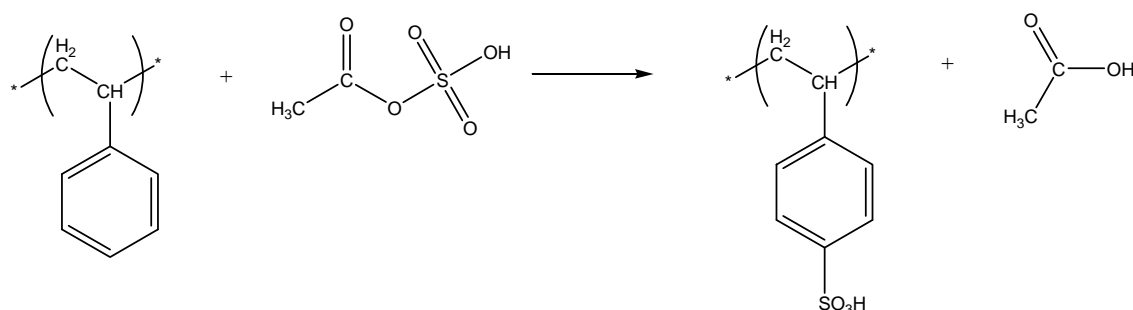


Fig. 2.12 Reacción de sulfonación de los grupos aromáticos del SEBS

Visto con más detalle, la reacción tiene lugar según el siguiente esquema:

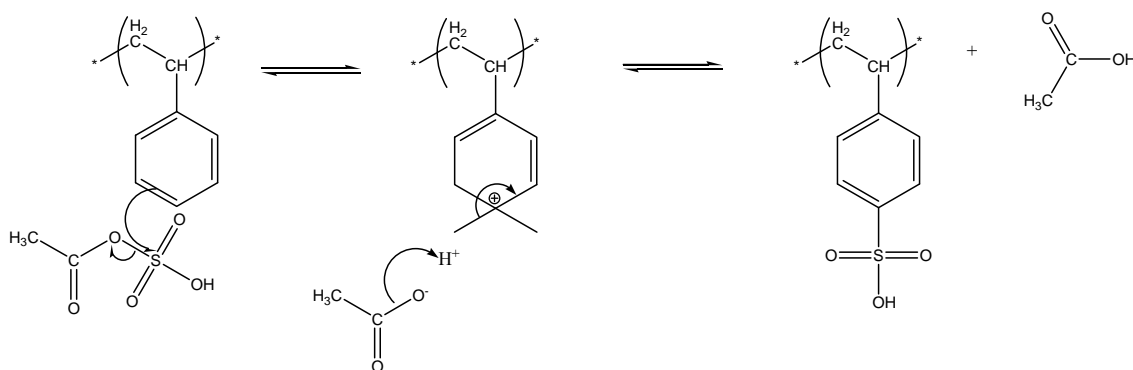


Fig. 2.13 Reacción de sulfonación de los grupos aromáticos del SEBS vista con detalle

La sulfonación se detiene por la adición de isopropanol para dar acetato de isopropilo y ácido sulfúrico.

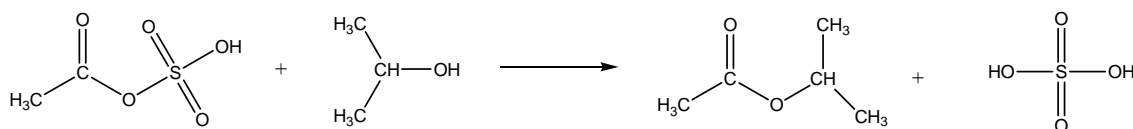


Fig. 2.14 Descomposición del sulfato de acetilo con isopropanol

2.2.2.5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepara una disolución de sulfato de acetilo siguiendo el procedimiento que se indica a continuación. En un matraz esférico añadir 600 ml de dicloroetano manteniéndolo con agitación en una mezcla frigorífica con acetona y nieve carbónica hasta alcanzar la temperatura de 0°C. Adicionar 292 ml de anhídrido acético dejando con agitación 10 minutos. Adicionar entonces 113 ml de ácido sulfúrico gota a gota utilizando un embudo de adición manteniendo la agitación y la temperatura de 0°C.

Disolver 100 g de polímero en 1L de dicloroetano a una temperatura de 80°C. Una vez disuelto el aspecto es de una disolución semitransparente.

La disolución de sulfato de acetilo preparada se añade gota a gota sobre la disolución de SEBS dicloroetano con agitación vigorosa, utilizando para ello un agitador de palas, en atmósfera de N₂, teniendo la precaución de que el sulfato de acetilo no supere los 0°C. Mantener la reacción 4 horas a contar media después de la adición de la primera gota de sulfato de acetilo. Una vez pasado este tiempo, detener la reacción adicionando 100 ml de isopropanol.

Una vez sulfonado, el polímero se recupera mediante un proceso de *steam stripping*. Para ello se pasa la disolución a un embudo de decantación. Por otra parte, en un vaso de precipitados se calienta agua destilada hasta ebullición. La disolución del embudo se va añadiendo gota a gota sobre el agua caliente agitando. Durante el proceso el dicloroetano se va evaporando a medida que entra en contacto con el agua. Es necesario reponer el agua a medida que se va evaporando, así como tener cuidado con la formación de espumas.

Por último, la disolución resultante se filtra a vacío y se lava con agua desionizada hasta pH neutro, obteniendo el polímero sulfonado. Se seca a vacío sin calentar para evitar que el polímero se entrecruce.

2.2.2.5.1.1. CÁLCULOS PREVIOS

Disolución de SEBS

Disolución al 10% (en peso) de SEBS en dicloroetano (DCE)

100 gr SEBS/1 l DCE

Moles de estireno

$$n_{SEBS} = m_{SEBS} \frac{30gSty}{100gSEBS} \cdot \frac{1}{PM_{Sty}} \quad (2.7)$$

Donde:

n_{SEBS} → moles SEBS

PM_{Sty} → Peso molecular del estireno = 104

Ácido sulfúrico a añadir

Debe de añadirse en exceso, en una proporción de 7 moles de ácido por cada mol de SEBS.

$$n_{ácido} = 7 \cdot n_{SEBS} \quad (2.8)$$

Anhídrido acético a añadir:

Parte del anhídrido acético se pierde por reacción con el agua que pueda haber junto con el ácido sulfúrico, así pues debe de añadirse en exceso en una proporción de 1.5 moles por cada mol de ácido.

$$n_{anhídrido} = 1.5 \cdot n_{ácido} \quad (2.9)$$

2.2.2.6. PREPARACIÓN DE SEBS

Preparar una disolución al 5% de SEBS en THF/etanol 70/30 (v/v)³⁹. Disolver el polímero con agitación y reflujo a 50°C.

Verter la disolución en una placa Petri de teflón y dejar evaporar el disolvente a temperatura ambiente. Cubrir la placa con papel de aluminio agujereado para permitir la evaporación del disolvente y a la vez evitar que se deposite suciedad en la membrana. La superficie donde se deposita la placa debe de estar correctamente nivelada para obtener un espesor uniforme.

Una vez evaporado el disolvente, despegar la membrana empapándola ligeramente con agua desionizada calidad Milli Q. Secar la membrana a vacío y T=65°C, para eliminar completamente restos de disolvente o de agua. Medir espesor y pesar la membrana.

2.2.2.7. PREPARACIÓN DE SEBS HÍBRIDO

Preparar una disolución al 5% de SEBS en THF/etanol 70/30 (v/v). Disolver el polímero con agitación y reflujo a 50°C.

A continuación, preparar una suspensión del sólido en la disolución del polímero. Para ello utilizar un vial y así asegurar un cierre hermético. Utilizar de forma alterna agitación magnética y ultrasonidos. Mantener la homogeneización aproximadamente 6 horas. Transcurrido este tiempo verter la disolución en una placa

Petri de teflón y dejar evaporar el disolvente a temperatura ambiente. La superficie donde se deposita la placa debe de estar correctamente nivelada para obtener un espesor uniforme.

Una vez evaporado el disolvente, despegar la membrana empapándola ligeramente con agua desionizada calidad Milli Q. Secar la membrana a vacío y $T=65^{\circ}\text{C}$, para eliminar completamente restos de disolvente o de agua. Medir espesor y pesar la membrana.

2.2.3. REFERENCIAS

³⁵ A. Aznar, Materiales Arilsilícicos: Síntesis, caracterización y estudio de su reactividad. Tesis Doctoral (1988) U.C.M.

³⁶ E. Ruiz-Hitzky, J.J. Fripiat, Bull Soc. Chim. de France **9-10** (1976), 1341-1348

³⁷ P.L. Antonucci, A.S. Aricò, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, Sol. State Ionics, **125** (1999), 431-437

³⁸ Makowski et al. U.S. Patent, 4,184,988 22/01/80

³⁹ B. Kim, J. Kim, B. Jung, J. of Memb. Sci. **250**, (2005) 175-182

2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

2.3.1.1. CARGAS INORGÁNICAS

Con el fin de determinar la cantidad de grupos orgánicos anclados en los sólidos y el grado de sulfonación se ha llevado a cabo un análisis elemental a las muestras determinando los % de C, H, N y S. El equipo utilizado ha sido un LECO CHNS-932.

2.3.1.2. MEMBRANAS

Para determinar la cantidad de grupos sulfónico presentes en las muestras de SEBS se ha llevado a cabo un análisis elemental empleando para ello un Analizador Elemental (C,N,H,S) CE INSTRUMENTS EA 1110 CHNS.

2.3.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

2.3.2.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS CARGAS SULFONADAS

Se ha determinado la capacidad de intercambio iónico de los sólidos sulfonados empleando para ello dos métodos de valoración ácido base.

2.3.2.1.1. VALORACIÓN CON NaOH

Se prepara una disolución 0,01M de NaOH. Se valora con ácido ftálico potásico 0,01M para conocer la molaridad exacta (la sosa puede estar carbonatada)

Se pesan 0,5g de sólido y se suspenden en H₂O. Se añade NaOH en un 30% de exceso respecto a los moles de SO₃H que supuestamente se han anclado (datos de análisis elemental¹).

Por último se valora con ácido ftálico potásico utilizando como indicador fenolftaleína².

Se obtiene la capacidad de intercambio iónico de la muestra como:

$$mmoles SO_3H = mmoles NaOH \text{ añadidos} - mmoles \text{ Ácido consumidos} \quad (2.10)$$

2.3.2.1.2. VALORACIÓN CON KCl

Se pesan 0,5g de sólido y se suspenden en 20 ml (volumen conocido) de KCl 0,1M, un mínimo de 24h.

Se filtra el sólido y se valora con NaOH 0,01M (previamente valorado como en el método anterior).

Se obtiene la capacidad de intercambio iónico de la muestra como:

¹ Si no se disponen de datos de análisis elemental suponer 1 mmol/g de sólido

² Preparación: 100 mg de fenolftaleína disueltos en 5 ml de agua y 5 ml de etanol

$$mmoles SO_3H = mmoles NaOH \text{ consumidos} \quad (2.11)$$

2.3.2.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO DE LAS MEMBRANAS

Se determinó la capacidad de intercambio iónico (IEC) sumergiendo las membranas en forma ácida en una solución 1 M de NaCl. Los protones liberados en la reacción de intercambio: $R-H + Na^+ \rightarrow R-Na + H^+$ se valoraron con una solución 0.01 M de NaOH. Se utilizó ácido ftálico potásico para determinar la concentración de la disolución de NaOH.

2.3.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

2.3.3.1. CARGAS

En función de los resultados de las valoraciones y del análisis elemental se seleccionaron una serie de sólidos para la elaboración de las membranas. A éstos sólidos se les ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA), en atmósfera de O_2 . Las muestras se llevan desde $40^\circ C$ hasta $1000^\circ C$ con una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. El equipo utilizado es un Metler TGA/SDTA 851°.

2.3.3.2 MEMBRANAS

Se ha caracterizado la estabilidad térmica de las membranas mediante análisis termogravimétrico empleando para ello un TA TGA Q500. Se han calentado las muestras en el intervalo $50-800^\circ C$ con una velocidad de $10^\circ C/min$ bajo una atmósfera de N_2 . Los experimentos se realizaron con muestras de entre 5 y 8 mg.

2.3.4. ADSORCIÓN DE N_2 EN CONDICIONES ISOTERMAS

Los mismos sólidos a los que se les ha realizado el análisis termogravimétrico se han sometido a un ensayo de adsorción isoterma de nitrógeno a $77K$ utilizando un equipo Micrometrics Tristar 3000. Se ha medido el área específica utilizando el método BET sobre un rango de presión relativa (P/P_0) entre 0.03 y 0.3 y asumiendo una sección del nitrógeno adsorbido de 0.162 nm^2 . De esta manera se ha obtenido la superficie específica de los materiales preparados.

2.3.5. ABSORCIÓN DE AGUA

La absorción de agua en las membranas de intercambio iónico es muy importante dado que la reacción de intercambio protónico requiere una gran cantidad de agua para coordinarse con el protón según se va moviendo a través de la membrana. Se ha medido la absorción de agua de las membranas según el siguiente procedimiento. Se secan las membranas y se pesan. A continuación, se introducen las membranas secas en agua destilada un tiempo de 72 horas. Una vez pasado este tiempo se secan superficialmente con papel de filtro y se vuelven a pesar. Las pesadas se repiten tres veces obteniendo un valor medio.

Se calcula el porcentaje de agua retenida como:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{\text{peso hidratado} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} \cdot 100 \quad (2.12)$$

2.3.6. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Se llevó a cabo un análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un DSC TAQ10. Se realizaron dos barridos con cada muestra con una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde -80°C hasta 250°C.

2.3.7. ANÁLISIS DINAMO-MECANICO (DMA)

El análisis dinamo-mecánico (DMA) de las muestras se llevó a cabo con un TA DMA Q800 funcionando en modo tensión para films. La temperatura fue desde -140° hasta 250°C con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se utilizaron las frecuencias de 0.3, 1, 3, 10 y 30 Hz.

Las dimensiones de las muestras fueron 9 mm de longitud, 6 mm de ancho y 0.1 mm de espesor.

Antes de cada experimento se secaron las muestras durante 48h a 90°C para asegurar la eliminación del agua presente.

2.3.8. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se empleó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para comprobar la interacción entre las cargas y la matriz polimérica. Los espectros se obtuvieron empleando un FT-IR, NIR-FT-Raman Perkin-Elmer Spectrum 2000 equipado con un diodo Nd:YAG laser PSU.

2.3.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Se obtuvieron micrografías de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando para ello un Hitachi S-3200N. Cortes transversales y longitudinales de las muestras secas se metalizaron con oro antes de su observación con a 15 kV.

2.3.10. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

2.3.10.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

La conductividad de las membranas se obtuvo mediante la medida en corriente alterna (ac) en el rango de frecuencias $10^{-2} < f < 10^7$ Hz, empleando un voltaje de 0.1V. Las membranas, previamente equilibradas en agua destilada, se colocaron entre dos electrodos acoplados a un espectrómetro dieléctrico Novocontrol (Hundsangen, Alemania) integrado por un amplificador SR 830 con una interfaz dieléctrica Alpha. Se controló la temperatura con nitrógeno líquido (QUATRO de Novocontrol) con un error de ≈ 0.1 K en cada barrido de frecuencias. Se empleó una celda para muestras líquidas, BDS 1308, llena con agua destilada para simular una atmósfera del 100% de humedad.⁴⁰

2.3.10.2. CONDUCTIVIDAD EN CORRIENTE CONTINUA

También se determinó la conductividad de las membranas en corriente continua empleando un dispositivo de 4 puntas, donde una corriente I entre dos puntos adyacentes, generó una caída de potencial ΔV a lo largo de los dos puntos de medida.

Previo a los experimentos, se equilibraron las muestras con la humedad relativa deseada y se mantuvo durante todo el experimento.

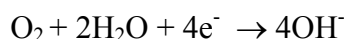
2.3.11. PERMEABILIDAD AL OXIGENO

Resulta especialmente interesante conocer el transporte de gases tal como O₂, así como de combustibles y del agua, en membranas del tipo PEM para uso en pilas de combustible. En el presente estudio nos hemos limitado a analizar el transporte de oxígeno.

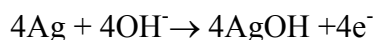
La medida de la permeabilidad de gases tales como oxígeno en materiales con hinchamiento tales como las membranas de intercambio iónico, equilibradas en agua, y empleadas en pilas de combustible se lleva a cabo generalmente mediante el método electroquímico descrito por Aiba y col.⁴¹, modificado para la determinación de los coeficientes de transmisibilidad y permeabilidad al oxígeno de materiales hidrogeles o con relativo hinchamiento usando la siguiente configuración: agua saturada de aire a 1 bar/ membrana/ electrodos⁴². Este método está basado en la observación de que cuando se mantiene una superficie de material inerte (Au) a un potencial eléctrico entre 0.7-0.8 V con respecto a un electrodo de referencia (Ag), todo el oxígeno que llega al cátodo queda inmediatamente reducido a iones OH⁻.

Las reacciones producidas en los electrodos son :

En el cátodo:



En el ánodo:



Al reducirse el oxígeno que llega al cátodo, se genera una corriente eléctrica cuya medida nos proporciona información inmediata de la cantidad de oxígeno que le llega al cátodo después de atravesar la membrana. Ello permite a su vez determinar la permeabilidad al oxígeno. Este método de medida determina el flujo de oxígeno J, a través de una membrana de espesor conocido L, medido previamente con un micrómetro, en presencia de una diferencia de presiones o concentraciones como fuerza impulsora.

Existen diferentes dispositivos que permiten determinar la corriente eléctrica generada como consecuencia del proceso de reducción en el cátodo. Entre ellos vamos a describir el más comúnmente usado que se corresponde con la técnica descrita por Fatt^{43,44}. El dispositivo experimental es un permeómetro modelo 201T (Rheder Development Co.) acoplado a una célula (Schema Versatae) específicamente diseñada para lentes de contacto, ya que el cabezal del electrodo de oxígeno tiene la forma esférica para adaptar correctamente una lente de contacto. Actualmente existe una versión modificada con agitador para eliminar la resistencia de la capa límite superior.

El sistema completo de la celda y la adaptación de la lente se encuentra descrito en la figura 2.15. El cátodo consiste en un sólido cilíndrico de oro de 24 kilates de 4.24 mm de diámetro y 6.00 mm de longitud. El ánodo es un cilindro hueco de plata (99.9% de pureza) y 7 mm de longitud, 10 mm de diámetro externo y 5 mm de diámetro interno. El ánodo lleva acoplado un termistor que nos permite conocer la temperatura

del sistema y de la muestra en el momento de la experiencia. Las medidas se realizaron a la temperatura de 25 °C.

El cátodo y ánodo (conjuntamente con el termistor) están concéntricamente separados por un cilindro de resina de epoxy. El acoplamiento de estas partes es de tal modo que la superficie externa de los electrodos es convexa y esférica. El permeómetro incluye un cilindro hueco móvil dispuesto verticalmente sobre la célula, que se fija perfectamente cuando la membrana esta situada sobre el cátodo. Este acoplamiento permite fijar un medio acuoso sobre la membrana para mantenerla saturada de agua.

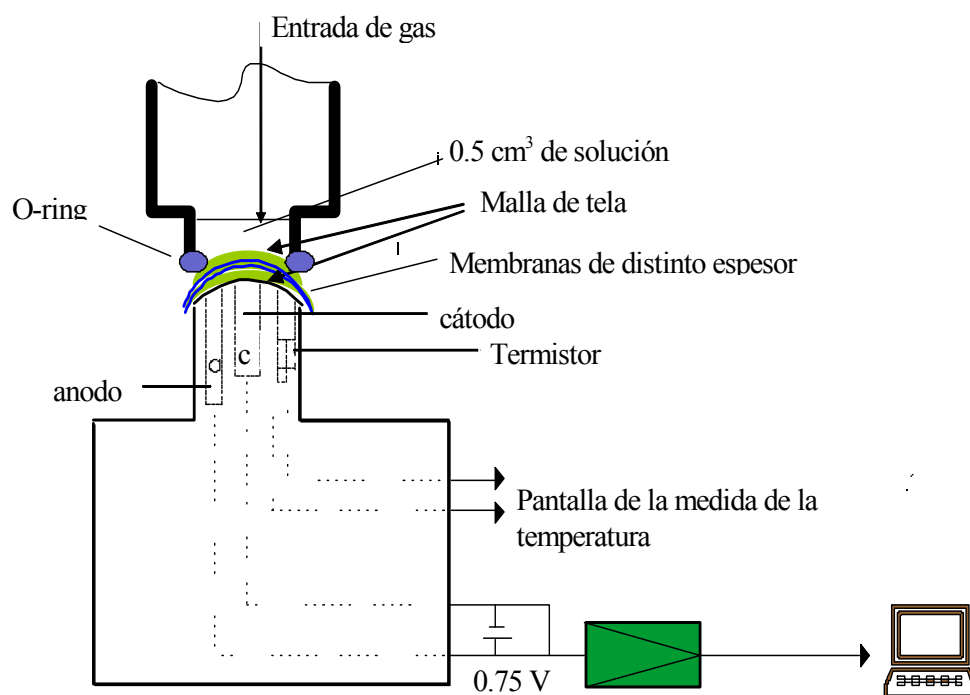


Fig. 2.15. Representación esquemática del sensor empleado para la medida de la transmisibilidad aparente al oxígeno. Permeómetro Mod. 201 acoplado a una celda Shema Versatae.(a): ánodo de plata. b) cátodo de oro. c) cilindro hueco móvil que presiona a la membrana sobre los electrodos a través de una arandela (O-ring). d) capas de disolución (agua). l) membrana. t) termistor.

Para preservar intacta a la membrana con tal de que sufra los menores daños posibles, como consecuencia de la presión ejercida por el cilindro sobre ella para poder mantener al sistema cerrado y no se pierda el agua introducida, se introduce una arandela toroidal, (O-ring), entre el cilindro hueco y la membrana. A veces se suele colocar una fina pieza de nylon de porosidad abierta. Esta protección no afecta para nada a las medidas de la corriente eléctrica y además de disminuir los efectos mecánicos que el cilindro hueco puede producir en la lente nos asegura una humectabilidad de la lente prácticamente constante durante la experiencia. Una descripción más completa del dispositivo puede verse en la normas ISO 9913-1 (1996)⁴⁵.

Existen diferentes procedimientos para medir la corriente de difusión y a partir de ella obtener la transmisibilidad aparente.^{42,46}

Procedimiento A). Antes de situar la membrana sobre los electrodos estos se humedecen aplicándoles una gota de agua destilada. Posteriormente se toma la

membrana del vial donde se encuentra en equilibrio con agua destilada y se sitúa sobre la superficie de los electrodos. A continuación se presiona suavemente contra los electrodos por medio del cilindro hueco que descansa sobre la arandela toroidal (O-ring) situada sobre la lente, donde previamente se ha situado una malla de nylon saturada de la misma disolución (agua bidestilada) que la membrana. Posteriormente se introduce, a través del cilindro hueco, una pequeña cantidad de agua destilada (0.5 cm^3). Dejando el sistema apto para las medidas de la corriente eléctrica. Para conservar el pH durante las medidas, los electrodos son mojados con una gota de solución buffer, de este modo el pH se mantiene entre 6 y 9.⁴⁶

Debido al hecho de que la disolución y la lente contienen ya una considerable cantidad de oxígeno, es conveniente eliminar este antes de comenzar cada experiencia. Para ello, nitrógeno saturado con vapor de agua se hace burbujear a través de la disolución del cilindro hueco situada sobre la lente. Cuando prácticamente todo el oxígeno ha sido eliminado (aproximadamente después de burbujear nitrógeno durante unos 5 minutos), el sistema se expone a la entrada de aire, por la parte superior de la solución, con una humedad del 100% a una atmósfera de presión. La corriente eléctrica parte de un valor prácticamente nulo (denominada intensidad residual que luego hemos de restar a la intensidad que se alcanza en el estado estacionario). Esta intensidad va incrementándose con el tiempo hasta que se alcanza el estado estacionario. Dicho estado está determinado por la presión parcial del oxígeno del aire atmosférico y la presión parcial del oxígeno en la solución en contacto con la membrana y los electrodos, (prácticamente nula). Esta presión parcial es aproximadamente de 155 mm de Hg a nivel del mar.

Procedimiento B). Este caso es análogo al descrito anteriormente (procedimiento A), pero sin burbujear nitrógeno para eliminar el oxígeno que inicialmente existe en el agua y la membrana. En este caso la presión parcial del oxígeno se corresponde con la presión parcial en la atmósfera. Inicialmente la disolución junto al cátodo se encuentra en equilibrio con esta presión parcial y el proceso de reducción de oxígeno comienza en un nivel mayor que el que se logra en el estado estacionario.

2.3.12. POLARIZACIÓN EN MONOCELDA

El ensamblaje membrana-electrocatalizador (MEA), es una estructura de cinco capas, es la estructura fundamental de una pila de combustible. En el centro de la estructura de la MEA se encuentra la membrana de conducción protónica; a los lados se encuentran los electrodos y a los extremos se encuentran los difusores de gases.

La primera etapa en la preparación de los ensamblajes membrana electrocatalizador fue la limpieza química y activación de la membrana de conducción protónica. Este proceso tiene como objetivo eliminar residuos de disolventes orgánicos y cationes remanentes de la síntesis del ionómero y de la polimerización de la membrana. La limpieza consistió en mantener sumergida a la membrana en las siguientes soluciones en el orden que se enumeran:

- 1) Peróxido de hidrógeno al 3% a 80°C por una hora.
- 2) Agua destilada a 80°C por una hora.
- 3) Ácido sulfúrico 2M a 80°C por una hora.
- 4) Agua destilada a 80°C por una hora.

Entre cada uno de los baños químicos las membranas se lavaron con agua destilada. El orden de los lavados garantiza la eliminación de contaminantes por parte del H_2O_2 y posteriormente la saturación de iones móviles (protones). Las membranas de conducción protónica así tratadas se conservaron en agua destilada hasta antes de su utilización.

La siguiente etapa en la formación de la MEA fue la preparación de la suspensión o tinta electrocatalítica. La tinta electrocatalítica está compuesta de un electrocatalizador mezclado o soportado en carbón Vulcan (Cabot XC-72R), etanol como disolvente y una dilución de Nafion® ionómero al 5% peso (Aldrich). El carbón Vulcan es un tipo de grafito nanoparticulado (~20 nm). El carbón Vulcan es necesario para asegurar la conductividad electrónica dentro del electrodo, mientras que el polielectrolito asegura la conductividad protónica.

Se prepararon tintas electrocatalíticas de composición constante de Pt para los ánodos de las diferentes MEA's. La forma del platino utilizado consistió de nanopartículas de Pt (~5 nm) soportadas en carbón Vulcan al 10% peso, comercialmente conocido como Pt-ETEK (de ElectroChem). La formulación de la tinta anódica fue: $0.8 \text{ mgPt ETEK } 10\% \text{ cm}^{-2}$; $10 \mu\text{L Nafion } 5\% \text{ cm}^{-2}$ (ionómero) y $300 \mu\text{L etanol cm}^{-2}$. Es importante observar que existe una cantidad óptima de electrolito sólido (Nafion® ionómero) en el electrodo, que maximiza la utilización del electrocatalizador y minimiza las limitaciones de transporte de masa. Se ha encontrado que este contenido óptimo es independiente de la carga de electrocatalizador puro, pero sí dependiente de la carga del material de dispersión o soporte (Carbon Vulcan). Las cantidades de cada uno de los componentes empleados en la formulación de las tintas catalíticas siguen la misma proporción Carbon Vulcan/ Nafion®/ Etanol optimizada para la tinta de Pt de los ánodos. Una proporción adecuada para la construcción de un ensamblaje de Nafion, Nafion + cargas y SEBS+cargas es la de emplear una carga de dispersión de 0.5 mg/cm^2 .

Para homogenizar las tintas electrocatalíticas y facilitar el proceso de depósito sobre la membrana de conducción protónica, las tintas se someten, en primer lugar, a una agitación en ultrasonido por 20 minutos o más hasta obtener una suspensión homogénea. La siguiente etapa en la elaboración de la MEA consiste en depositar la tinta electrocatalítica. En esta etapa existen dos opciones, depositar la tinta directamente sobre la membrana de conducción protónica o sobre los difusores de gases. Sin embargo, se ha observado que depositar la tinta o suspensión sobre la membrana de conducción protónica produce un mejor desempeño de la MEA cuando se utiliza papel Toray como difusor de gases. Los métodos para depositar la suspensión son variados: pintado, aspersión, electrodeposición, electro spray, etc. De todos ellos uno de los más utilizados por su homogeneidad es el método de depósito por aspersión, mediante un dispositivo semiautomático diseñado y construido para dicho fin (figura 2.15). Las tintas electrocatalíticas fueron colocadas en la parte superior de un aerógrafo que sirvió como mecanismo aspersor. Las membranas de conducción protónica se colocan sobre un plato situado directamente debajo de la punta del aspersor. Este plato tiene movimientos programables en los ejes x - y , además de giros de 90° para depositar la tinta en forma de cuadros del tamaño deseado. El área depositada en las MEA's en ánodo y cátodo es variable dependiendo del tamaño de celda del equipo de pruebas. Un tamaño ideal para un laboratorio de investigación es el de 5 cm^2 en ambas caras.

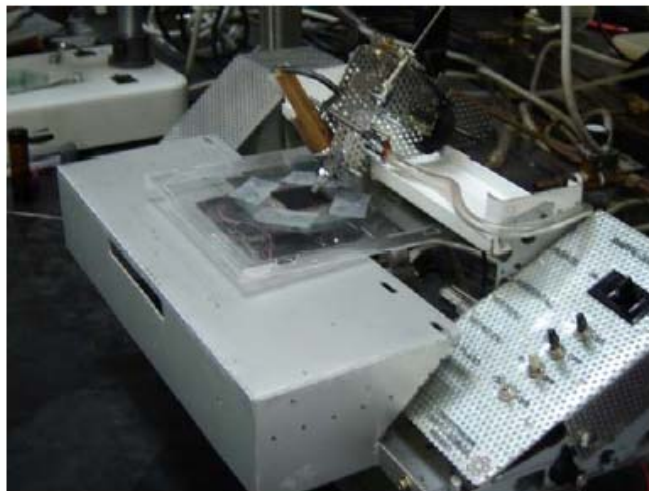


Fig. 2.15 Dispositivo semiautomático para el depósito de electrocatalizadores sobre la membrana de conducción protónica.

La etapa final en la elaboración de las MEA's es la unión de los difusores de gases con la membrana de conducción protónica depositada con electrocatalizadores. Como difusores de gases se suele utilizar papel de carbón tratado con teflón, comercialmente disponible como *Toray paper* (ElectroChem). Con el fin de hacer un buen contacto entre los difusores de gases y prevenir resistencias óhmicas con la membrana, las MEA's suelen someterse a un proceso de prensado en caliente. Este proceso se realiza en una prensa con calentamiento programable (Figura 2.16). Las condiciones de prensado en caliente idóneas son las de una temperatura de 120°C y una presión de 4.3 bar durante 1.5 min. La temperatura del prensado en caliente se corresponde con la temperatura de transición vítrea del Nafion®. Esta temperatura es elegida para maximizar la integración de la membrana de conducción protónica con el electrocatalizador y el carbón Vulcan®. Durante el proceso de prensado en caliente, gran parte del etanol usado como disolvente se evapora. Sin embargo, es necesario un tiempo adicional de curado de la membrana para asegurarse de obtener el máximo desempeño de las MEA's así elaboradas. Las MEA's ya formadas se almacenan durante 5 días a temperatura ambiente dentro de un humidificador con el fin de favorecer la hidratación de la membrana.



Fig. 2.16 Prensa con calentamiento programable.

Con todo lo descrito anteriormente hemos preparado todos los ensamblajes membrana-electrocatalizador utilizando platino como electrocatalizador en ánodo y cátodo para ser usados como referencia. La carga usada en el ánodo y cátodo es de $0.5 \text{ mgPt ETEK } 10\% \text{ cm}^{-2}$.

Los ensamblajes preparados tanto de las membranas Nafion+cargas como los de las SEBS+cargas, fueron caracterizados en cuanto a la medida de su conductividad, del mismo modo que se hizo con las membranas.

2.3.12. REFERENCIAS

-
- ⁴⁰ A. Mokrini, M.A. Huneault, J. Pow. Sourc. **154**, (2006) 51
⁴¹ S. Aiba, M. Ohashi, S. Huang, Ind. Ing. Chem. Fundam. **7** (1968) 497-502
⁴² V. Compañ, M^aL. López, A. Andrio, A. López-Alemay, M.F. Refojo, J. Of Applied Polymer Sci. Vol. **72** (1999) 321-327
⁴³ R M Hill, I. Fatt, Science **142**, (1963) 1295-1297
⁴⁴ R M Hill, I. Fatt, Am J Optom Arch Am Acad Optom **41** (1964), 382-7
⁴⁵ I. Fatt, International Standard, ISO 9913-1, 1st ed., 1996 (E). Printed in Geneve, Swtzerland. 1996
⁴⁶ V. Compañ, J. Guzmán, E. Riande, Biomaterials **19**, (1998), 2139-45

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS CARGAS

3.1.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

A partir de los resultados del % de azufre se ha obtenido la capacidad de intercambio iónico de la muestra empleando la siguiente expresión:

$$IEC = \frac{1000 \cdot \%S}{100 \cdot 32} \quad (3.1)$$

En el siguiente apartado se comentan los resultados junto con los de la capacidad de intercambio iónico.

3.1.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

Tras realizar la caracterización de los sólidos sulfonados utilizando la valoración por los métodos descritos y el análisis elemental, se han obtenido los resultados que se muestran en las tablas 1, 2 y 3. Se han incluido una muestra de SBA-15 y otra de sílica gel sulfonadas por inmersión en ácido clorosulfónico concentrado para comparar con las muestras sulfonadas con SO₃. El resultado obtenido es que en el caso de la sílice la cantidad de grupos ácidos es mayor, si bien sigue siendo un valor pequeño. En el caso de la SBA-15, no se ha superado el valor obtenido al sulfonar con SO₃.

Las tablas 3.1 y 3.2 muestran los resultados de análisis elemental de las muestras sin sulfonar y sulfonadas respectivamente. Las muestras SEP01 y SEP02 corresponden a dos muestras de sepiolita en las que se varió el tiempo de la reacción de anclaje del orgánico siendo de 17 horas en la muestra SEP01 y 5 horas en la muestra SEP02. Se observa que a mayor tiempo de reacción se incorporan más grupos fenilo en la muestra. Sin embargo, tras la sulfonación se pierde la mayor parte de los grupos anclados y la cantidad de azufre presente es bastante parecida en ambas muestras.

Tabla 3.1 Resultados del análisis elemental de las cargas antes de sulfonar

Análisis elemental (muestras sin sulfonar)			
Muestra	C (%)	H (%)	N (%)
SBA-15 (síntesis)	13,17	2,27	0
SBA-15 (anclado)	5,55	1,71	0
SIL	7,89	1,09	0,03
SEP01	17,81	2,28	0
SEP02	7,58	1,68	0
SBA-15 clorosulfónico	-	-	-
SIL clorosulfónico	-	-	-

Tabla 3.2 Resultados del análisis elemental de las cargas sulfonadas

Análisis elemental (muestras sulfonadas)				
Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
SBA-15 (síntesis)	11,54	2,43	0	1,07
SBA-15 (anclado)	5,08	1,93	0	0
SIL	6,84	1,18	0	0,20
SEP01	5,33	1,57	0	0,82
SEP02	2,73	1,66	0	0,73
SBA-15 clorosulfónico	12,35	2,55	0	0,56
SIL clorosulfónico	5,39	1,15	0	0,70

A partir de los resultados del análisis elemental y de la valoración ácido-base se obtiene la capacidad de intercambio iónico en mol/g a tal y como se ha descrito en la parte experimental.

En la tabla 3.3 se muestran los resultados indicando además el tiempo de sulfonación de cada una de las muestras. De estos resultados se puede observar que la valoración con KCl y el análisis elemental dan unos resultados similares en cuanto a contenido en grupos sulfónico. El método del NaOH da un error aproximado de 0,4 mmol/g por encima en todas las muestras.

En general, el número de grupos ácidos incorporados a los sólidos es bajo. Una mayor temperatura de reacción o mayores tiempos serían una posible solución a este problema.

El porcentaje de grupos sulfónico es mayor en la SBA-15 de síntesis que en la SBA-15 de anclaje. El procedimiento de anclaje no resulta efectivo en la SBA-15. El análisis elemental no detectó la presencia de azufre en el sólido.

Tabla 3.3 Comparación de los resultados del análisis elemental con los obtenidos mediante valoración ácido-base

Muestra	Sulfonación (h)	S (AE) (mmol/g)	S (KCl) (mmol/g)	S (NaOH) (mmol/g)
SBA-15 (síntesis)	45	0,33	0,34	0,97
SBA-15 (anclado)	48	0	0,15	0,45
SIL	60	0,0625	0,072	0,41
SEP01	65	0,26	0,23	0,72
SEP02	65	0,23	0,039	0,62
SBA-15 clorosulfónico	21	0,17	0,20	-
SIL clorosulfónico	21	0,22	0,27	-

La cantidad de carbono presente en las muestras antes y después de sulfonar determinada por análisis elemental sirve para comprobar si se pierde parte del grupo orgánico durante la sulfonación. En la tabla 3.4 se muestran los resultados obtenidos, en las dos primeras columnas aparece la cantidad de orgánico en mol por gramo de sólido, mientras que en la última se muestra la diferencia antes y después de sulfonar.

De estos resultados se puede extraer que en la sepiolita se pierde la mayor parte del orgánico al sulfonar, es necesario estudiar este problema más a fondo para averiguar cuál es el motivo.

Tabla 3.4 Pérdida de carbono en las cargas antes y después de sulfonar obtenida a partir de los resultados del análisis elemental

Muestra	C (antes de sulf) (mmol/g)	C (tras sulf) (mmol/g)	ΔC (%)
SBA-15 (síntesis)	1,83	1,60	12,6
SBA-15 (anclado)	0,77	0,70	9,1
SIL	1,02	0,88	14,0
SEP01	2,47	0,74	70,0
SEP02	1,05	0,10	90,5
SBA-15 clorosulfónico	1,83	1,58	13,6
SIL clorosulfónico	1,02	0,69	32,3

3.1.2.1. PRESENCIA DE SURFACTANTE EN LA SBA-15

El tratamiento por extracción con etanol no elimina completamente el surfactante (P123) empleado en la preparación de la SBA-15⁴⁷. Para comprobar esto se calcula la cantidad máxima de orgánico que puede contener la SBA-15 con el grupo fenilo a partir de las cantidades de reactivos introducidos en la reacción y se compara este resultado con el obtenido por análisis elemental.

A partir de los resultados del análisis elemental de la SBA-15 con un grupo fenilo se calcula la cantidad de orgánico presente en la muestra:

Datos:

%C (análisis elemental) = 13,17%

PM (C₆H₆) = 72

$$13,17\% C \rightarrow 131,7 \text{ mg C / g muestra} \rightarrow 131,7 / 72 = 1,83 \text{ mmol / g}$$

Para calcular la cantidad máxima de orgánico de la reacción se tienen los siguientes datos:

Proporción TEOS / Fenil trietoxisilano \rightarrow 9:1 molar

PM (SiO₄) = 92

$$1 \text{ mol} / 9 \text{ mol} = 10^3 \text{ mmol} / 828 \text{ g SiO}_4 = 1,21 \text{ mmol / g}$$

La cantidad de orgánico teórica es inferior a la obtenida por análisis elemental lo que corrobora la suposición de que no todo el surfactante es eliminado.

3.1.3. SELECCIÓN DE CARGAS PARA LAS MEMBRANAS

Una vez analizadas las muestras obtenidas, se ha decidido utilizar para la elaboración de las membranas los siguientes sólidos:

Sílica gel fenil sulfonada (SIL)

SBA-15 fenil sulfonada de síntesis
 Sepiolita fenil sulfonada (SEP01)

- Con estas muestras seleccionadas, se ha realizado una termogravimetría y un análisis de superficie a partir de isotermas de adsorción, obteniendo los resultados que se muestran a continuación.

3.1.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

A continuación se describen por separado los resultados obtenidos de las termogravimetrías de las cargas inorgánicas preparadas.

3.1.4.1. SILICA GEL

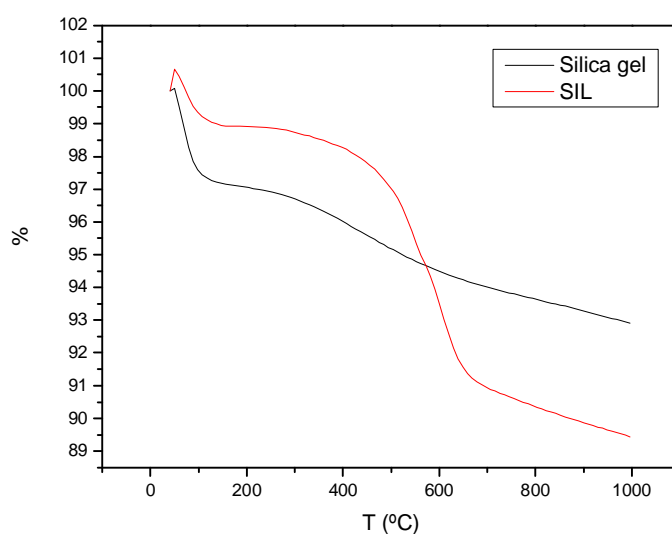


Fig. 3.1 TGA Sílica gel y Sílica gel fenil sulfonada (SIL). Variación del peso con la temperatura

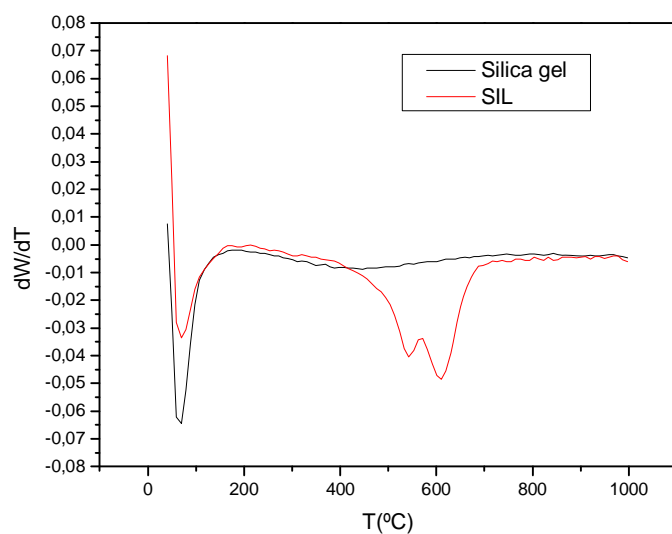


Fig. 3.2 TGA Sílica gel y Sílica gel fenil sulfonada (SIL). Derivada de la variación del peso con la temperatura

Sílica gel: Se observa una única de masa en torno a los 100°C correspondiente al agua presente en la muestra. Se observa una segunda pérdida de peso en torno a 200°C que puede corresponder con la condensación de grupos silanol libres⁴⁸.

Sílica gel fenil sulfonada: Se observa la misma pérdida de masa, en torno a 100°C correspondiente al agua presente. A 600°C se observa otra pérdida de masa mayor, que se asocia con la pérdida del grupo fenilo, como se explicará más adelante.

3.1.4.2. SBA-15

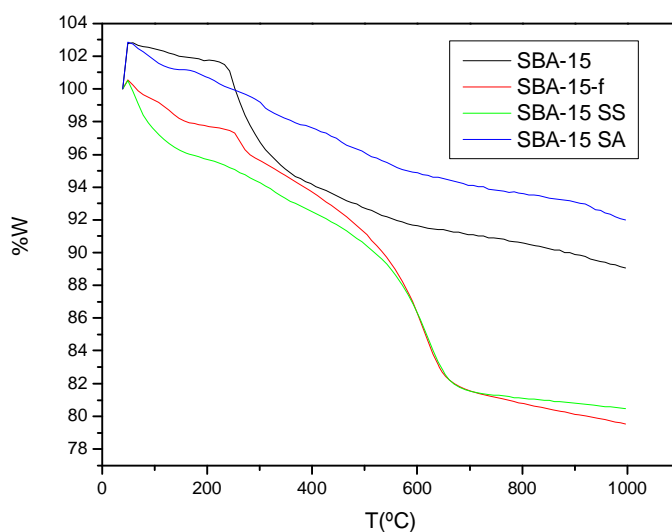


Fig. 3.3 TGA SBA-15, SBA-15 con grupos fenilo por síntesis (SBA-15-f), SBA-15 fenil sulfonado por síntesis (SBA-15 SS) y SBA-15 fenil sulfonado por anclaje (SBA-15 SA). Variación del peso con la temperatura

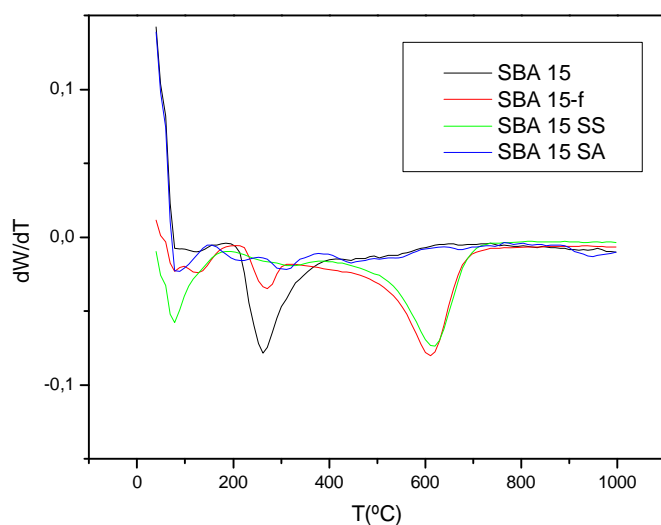


Fig. 3.4 TGA SBA-15, SBA-15 con grupos fenilo por síntesis (SBA-15-f), SBA-15 fenil sulfonado por síntesis (SBA-15 SS) y SBA-15 fenil sulfonado por anclaje (SBA-15 SA). Derivada de la variación del peso con la temperatura

SBA-15: Se observa una pérdida de peso en torno a 100°C que corresponde con agua presente en la muestra. Otra pérdida de peso por encima de 200°C, correspondiente a parte del surfactante (P123) que no fue eliminado en el lavado con etanol⁴⁷. Este resultado se corresponde con el obtenido en el análisis elemental donde se detectó la presencia de carbono en la SBA-15 sin funcionalizar. No hay más pérdidas de peso puesto que no hay grupos orgánicos.

SBA-15- ϕ síntesis: Se observa una pérdida de peso en torno a 100°C que corresponde con agua presente en la muestra. Pérdida por encima de 200°C que corresponde nuevamente a restos de P123 presentes en la muestra y una tercera pérdida en torno a 600°C que corresponde al grupo fenilo anclado en el sólido.

SBA-15 fenil sulfonada síntesis: Se observa una pérdida inicial de masa correspondiente a agua presente en la muestra. A continuación, una pérdida en torno a 600°C correspondiente al grupo fenilo.

SBA-15 fenil sulfonada anclaje: Se observa pérdida de masa pero no se aprecian grandes saltos, debido a la baja presencia de grupos orgánicos como ya se ha visto en los resultados del análisis elemental y los de la valoración de grupos sulfónico.

En las muestras fenil sulfonadas, la pérdida correspondiente al P123 presente en la muestra es mucho menor ya que éste se puede haber eliminado tras el lavado realizado después de sulfonar.

3.1.4.3. SEPIOLITA

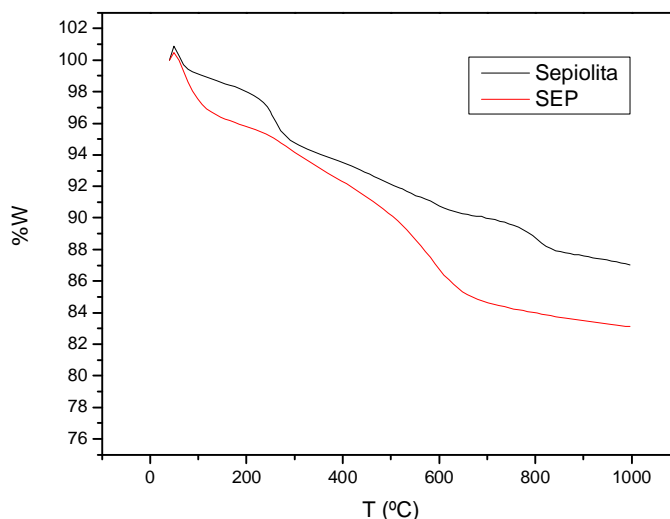


Fig. 3.5 TGA Sepiolita y sepiolita fenil sulfonada (SEP). Variación del peso con la temperatura

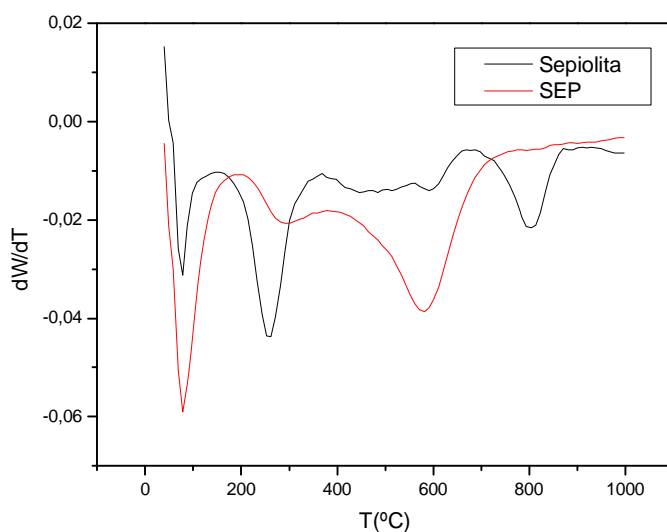


Fig. 3.6 TGA Sepiolita y sepiolita fenil sulfonada (SEP). Derivada de la variación del peso con la temperatura

Sepiolita: Se observan cuatro pérdidas de peso, lo cual concuerda con el mecanismo propuesto por Frost y Ding⁴⁹. Se observa una pérdida inicial de masa correspondiente a agua absorbida en la muestra. Una segunda pérdida de peso por encima de 200 $^{\circ}C$ correspondiente a agua de hidratación. La tercera pérdida que ocurre en torno a 500 $^{\circ}C$ y se corresponde con la pérdida de agua de coordinación. Y finalmente una cuarta pérdida de peso en torno a 800 $^{\circ}C$ que corresponde a una deshidroxilación.

Sepiolita fenil sulfonada: Aparece una primera pérdida de agua absorbida en torno a 100 $^{\circ}C$. De nuevo una pequeña pérdida de peso por encima de 200 $^{\circ}C$ y a continuación otra pérdida mayor en torno a 600 $^{\circ}C$ que corresponde al grupo orgánico como ya se ha visto con el resto de sólidos analizados. No se observa la pérdida de peso correspondiente a la deshidroxilación que se observaba en la sepiolita sin funcionalizar ya que estos se encuentran sustituidos por los grupos orgánicos.

En la tabla 3.5 se muestran las temperaturas a las que tienen lugar las pérdidas de peso así como la cantidad de peso perdida. En esta tabla se puede ver que la SBA-15 con el grupo fenilo preparada por síntesis es la que sufre la mayor pérdida de orgánico seguida de la SBA-15 fenil sulfonada también preparada por síntesis. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos del análisis elemental. En cambio la muestra de sepiolita fenil sulfonada (SEP) experimenta una mayor pérdida de peso en el rango de temperaturas en las que se pierden los grupos orgánicos que la sílica gel fenil sulfonada (SIL) a pesar de que el análisis elemental reveló que la sílica tiene un mayor contenido en materia orgánica que la sepiolita. Esto se podría deber a que en dicho rango de temperaturas en la sepiolita se pierde agua de coordinación y empieza a perderse agua por deshidroxilación lo cual aumentaría la cantidad de materia eliminada de la muestra. Para finalizar, también se observa como en la SBA-15 fenil sulfonada preparada por anclaje del grupo orgánico, no se pierde prácticamente materia orgánica a la temperatura a la que si se pierde en las otras muestras, lo cual concuerda con los resultados del análisis elemental y justifica que no se utilice para preparar las membranas.

Tabla 3.5 Temperatura inicial y final a las que ocurren las pérdidas de peso en las muestras y % de peso perdido por degradación térmica

Muestra		T _{inicio} (°C)	T _{fin} (°C)	% pérdida peso
Sílica gel	Primera pérdida	40,0	175,3	2,89
	Segunda pérdida	185,0	755,3	3,28
SIL	Primera pérdida	50,0	176,7	1,74
	Segunda pérdida	378,3	736,0	7,67
SBA-15	Primera pérdida	50,4	178,0	0,97
	Segunda pérdida	204,3	436,3	8,13
SBA-15 fenil (síntesis)	Primera pérdida	50,0	175,3	2,65
	Segunda pérdida	223,7	310,7	2,16
	Tercera pérdida	436,3	726,3	11,53
SBA-15 fenil sulfonada (síntesis)	Primera pérdida	50,8	175,3	4,56
	Segunda pérdida	175,3	368,7	2,93
	Tercera pérdida	446,0	745,7	10,38
Sepiolita	Primera pérdida	49,7	127,0	1,20
	Segunda pérdida	127,0	359,0	4,81
	Tercera pérdida	359,0	678,0	3,87
	Cuarta pérdida	707,0	881,0	2,24
SEP	Primera pérdida	49,7	175,3	3,95
	Segunda pérdida	194,7	397,7	3,51
	Tercera pérdida	397,7	774,7	8,20

3.1.5. ADSORCIÓN ISOTERMA DE NITRÓGENO

Las isotermas de adsorción proporcionan información sobre el área superficial de los materiales preparados.

La determinación de la superficie específica se realiza utilizando el método BET propuesto por Brunauer, Emmet y Teller que se basa en dos premisas principales:

- La superficie del adsorbente es uniforme y no porosa
- Las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas

Estas suposiciones limitan el rango de presiones relativas (P/P_0) al comprendido entre 0,05 y 0,33⁵⁰. Si no se tienen en cuenta las interacciones laterales entre moléculas vecinas del adsorbato, la ecuación de ecuación de BET se puede escribir como:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{C-1}{v_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m C} \quad (3.2)$$

Donde:

$v \equiv$ Volumen de gas adsorbido a presión P
 $v_m \equiv$ Volumen adsorbido en una monocapa
 $C \equiv$ Constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción y condensación del adsorbato
 $P \equiv$ presión de equilibrio
 $P_0 \equiv$ presión de saturación

Al representar $\frac{1}{v[(P_0/P)-1]}$ frente a (P/P_0) se obtiene una recta de donde es posible obtener el valor del volumen adsorbido en la monocapa, v_m , y el parámetro C^{51} .

Conocido v_m se puede calcular la superficie específica, S_{BET} , a partir de la expresión⁵²:

$$S_{BET} = \frac{v_m}{22414} a_m N_A \cdot 10^{-20} \quad (3.3)$$

Donde:

$S_{BET} \equiv$ Superficie específica (m^2/g)
 $v_m \equiv$ Volumen de la monocapa (cm^3/g)
 $a_m \equiv$ Superficie de una molécula adsorbida. (Para el nitrógeno $a_m = 16,2 \text{ \AA}^2$)
 $N_A \equiv$ Número de Avogadro

Los resultados de la adsorción isoterma de N_2 a 77K obtenidos se muestran en la figura 3.7 y en la tabla 3.6:

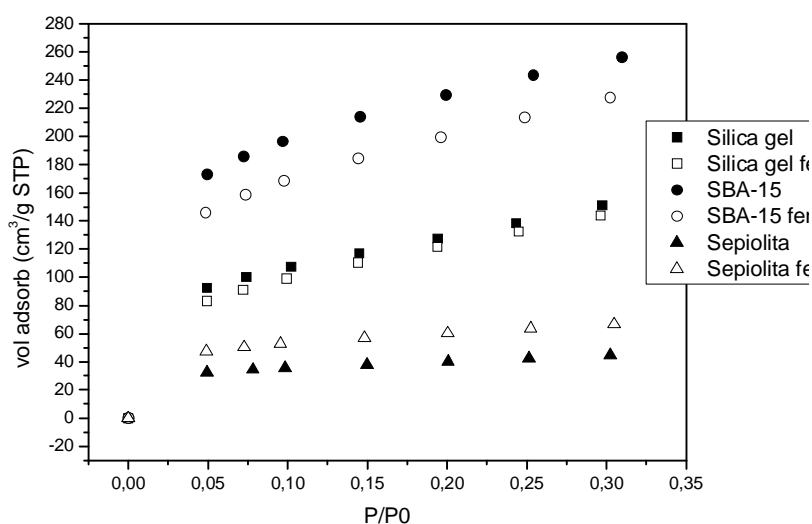


Fig. 3.7 Adsorción de N_2 a 77K

Se ha utilizado el modelo de BET para ajustar los datos experimentales tal y como viene descrito en la ecuación (3.2)

La superficie específica se ha obtenido a partir de la ecuación (3.3).

Tabla 3.6 Resultados adsorción de N₂ a 77K

Muestra	Single Point Surface (m ² /g)	P/P ⁰ (SPS)	Superficie BET (m ² /g)	V _m (cm ³ /g STP)
Sílica gel	462,8645	0,29715	476,5370	109,46680
Sílica gel fenil sulfonada	440,3212	0,29619	460,2742	105,73240
SBA-15	691,7751	0,30219	711,1760	163,36860
SBA-15 fenil sulfonada	770,0969	0,30973	787,6964	180,94656
Sepiolita	135,4511	0,30236	139.7623	32,10567
Sepiolita fenil sulfonada	201,5845	0,30473	210,101	48,26359

De la superficie específica obtenida para cada muestra se deduce que en la sílica la incorporación de los grupos orgánicos disminuye la superficie específica del material.

En la SBA-15 fenil sulfonada se observa que la superficie específica es mayor que en la SBA-15. Esto se explica por la presencia de surfactante en la SBA-15 lo que disminuye la superficie específica. Si se hubiera eliminado por calcinación la superficie sería mayor que la medida aquí.

La sepiolita funcionalizada presenta una mayor superficie que la sepiolita sin funcionalizar ya que el tratamiento ácido al que es sometida para dejar grupos silanol libres tiene como resultado un aumento de la superficie en el material⁵³. Este tratamiento ácido provoca la destrucción de la capa octaédrica y la formación de sílica⁵⁴.

Puede observarse que la mayor superficie específica se da en la SBA-15, seguida de la Sílica y por último la Sepiolita.

3.1.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para las tres cargas, sílica gel fenil sulfonada (SIL), SBA-15 fenil sulfonada (SBA) y sepiolita fenil sulfonada (SEP).

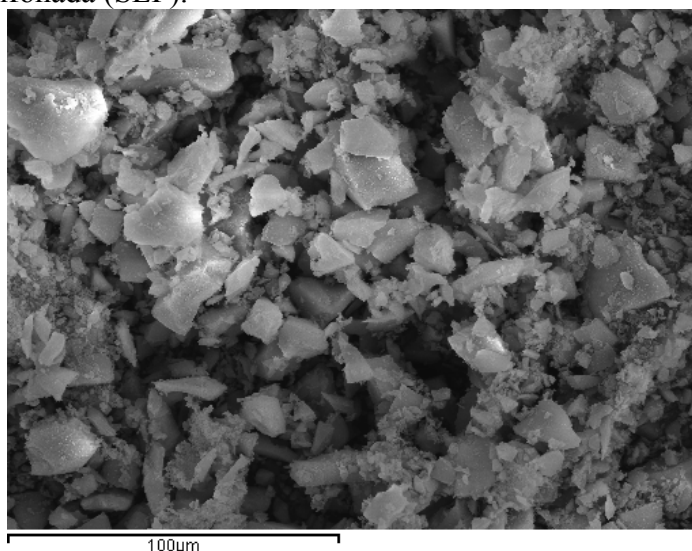


Fig. 3.8 Micrografía de la muestra SIL x600

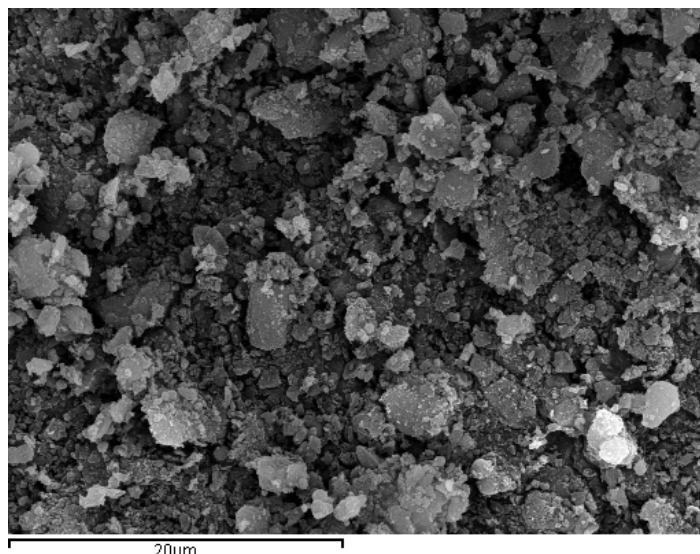


Fig. 3.9 Micrografía de la muestra SBA x3000

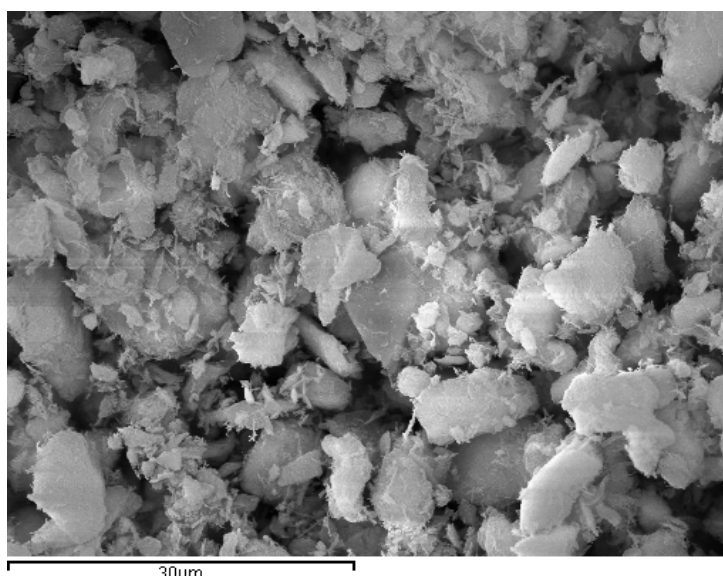


Fig. 1.10 Micrografía de la muestra SEP x2000

A partir de las imágenes se determinó el tamaño medio de partícula que se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Tamaño de partícula obtenido a partir de las micrografías

Muestra	Tamaño de partícula (μm)
SIL	17
SBA	3
SEP	7

La sílica tiene el mayor tamaño de partícula por lo que habrá menos contacto con el polímero. La SBA tiene el menor tamaño de partícula. La superficie de contacto con el polímero será mayor, sin embargo se observa que en la sepiolita se ha producido cierta exfoliación lo que hace que existan gran cantidad de partículas de unos cientos de

nanómetros, aumentando mucho la superficie de contacto y por tanto la interacción carga-polímero.

3.1.7. REFERENCIAS

⁴⁷ R. Van Grieken, et al. *Langmuir* **19**, (2003) 3966-3973

⁴⁸ S. A. Mirji, et al. *Mat. Letters* **61**, (2007) 88-92

⁴⁹ R. L. Frost, *Z. Ding Thermochemica Acta*, **397** (2003), 119-128

⁵⁰ M^a Teresa Navarro Villalba. Síntesis, caracterización y actividad del material mesoporoso MCM-41. 1997. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis doctoral.

⁵¹ Eva M.Barea Berzosa. Ácidos silícicos como catalizadores y fuente de silicio/metal para zeolitas. 2005. Universidad Politécnica de Valencia. Tesis doctoral.

⁵² S. J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity* second ed. Academic Press (1997)

⁵³ S. Balci. *J. of Chem. Tech. & Biotech.* **66**, (1996) 72-78

⁵⁴ J. L. Valentin, M. A. Lopez-Manchado, A. Rodriguez, P. Posadas, L. Ibarra, *App. Clay Sci.* **36**, (2007) 245-255

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS NAFION Y NAFION HÍBRIDAS

3.2.1. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

La tabla 3.8 muestra los resultados de la valoración de las membranas. El número de moléculas de agua es más alto en el Nafion que en las membranas híbridas. A pesar de las cargas estaban sulfonadas, su bajo grado de sulfonación hace que la capacidad de intercambio iónico sea menor respecto del Nafion.

3.2.2. ABSORCIÓN DE AGUA

Los resultados de absorción de agua y capacidad de intercambio iónico se muestran en la tabla 3.8. La incorporación de las cargas disminuye el % de absorción de agua por la sustitución del 10% del polímero por la carga.

Tabla 3.8. Absorción de agua y capacidad de intercambio iónico para las membranas Nafion y Nafion híbridas.

Muestra	Absorción agua (%)	IEC (mmol H ⁺ /g membrana seca)	IEC (mol agua/mol SO ₃ H ⁻)
Nafion	36.60	1.04	19.54
NAF-SIL	24.11	1.11	12.11
NAF -SBA	31.67	0.99	17.68
NAF -SEP	22.28	0.90	13.73

3.2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

De las imágenes del SEM se puede comprobar que al evaporar el disolvente del Nafion[®] a temperatura ambiente se obtienen unas membranas en las que se forman dos zonas claramente diferenciadas, una en la que únicamente hay polímero y otro en la que se encuentran los sólidos dispersos en la matriz polimérica, figuras 3.11, 3.12 y 3.13. Así pues es imprescindible proceder como se ha hecho y evaporar el disolvente a 70°C durante dos horas. No son recomendables mayores temperaturas puesto que una evaporación demasiado rápida provocaría la formación de burbujas en la superficie de la membrana.

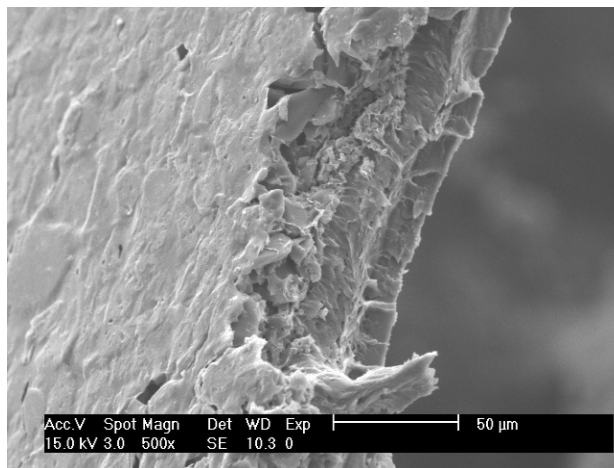


Fig 3.11 Imagen SEM 500x NAF-SIL Casting a T_{ambiente}

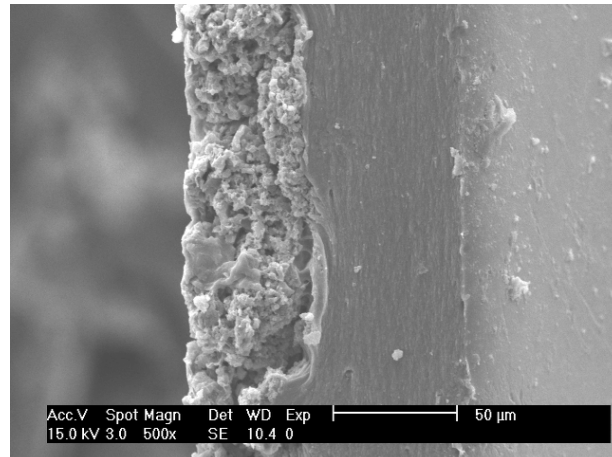


Fig 3.12 Imagen SEM 500x NAF-SBA Casting a T_{ambiente}

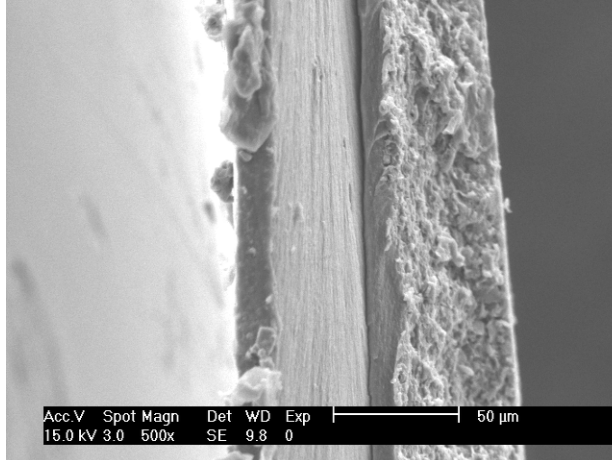


Fig 3.13 Imagen SEM 500x NAF-SEP Casting a T_{ambiente}

Por el contrario, en las membranas que se han obtenido por casting a 70°C se observa homogeneidad, si bien sigue existiendo una pequeña deposición de sólidos en una cara de la membrana como se puede ver en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16.

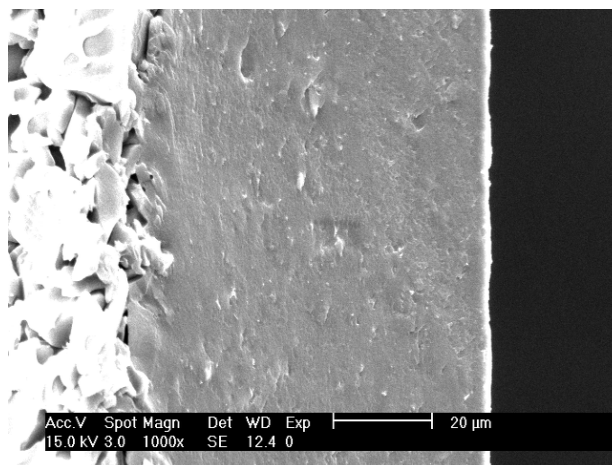


Fig 3.14 Imagen SEM 1000x NAF-SIL Casting a 70°C

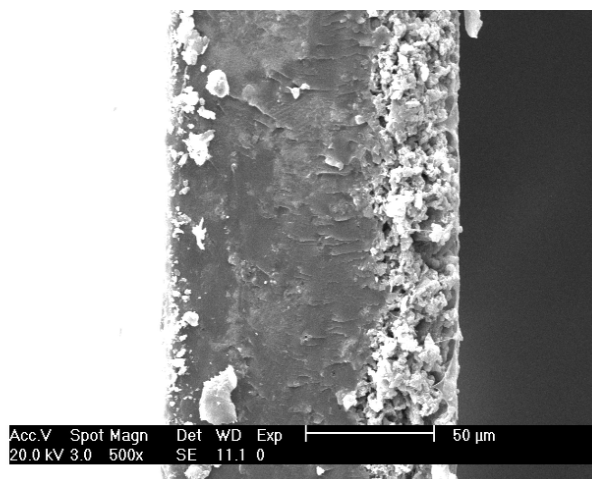


Fig 3.15 Imagen SEM 500x NAF-SBA Casting a 70°C

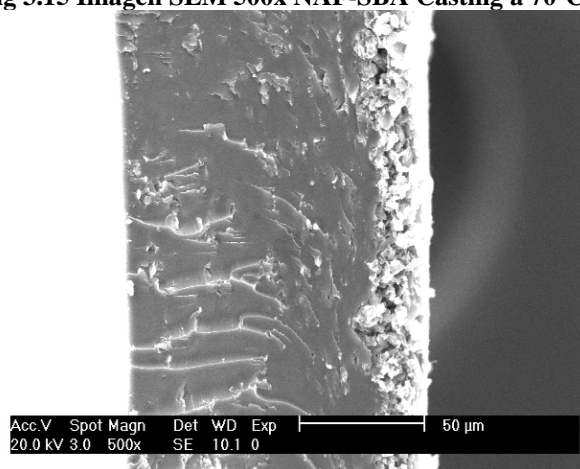


Fig 3.16 Imagen SEM 500x NAF-SEP Casting a 70°C

Las imágenes superficiales también dejan claro que las dos superficies de la membrana no van a ser iguales, debido a la sedimentación del sólido que se produce al evaporando el disolvente a 70°C.

Además se observa que al añadir las cargas, la superficie de la membrana se vuelve menos uniforme ya que las cargas tienden a agregarse formando pequeños clusters.⁵⁵

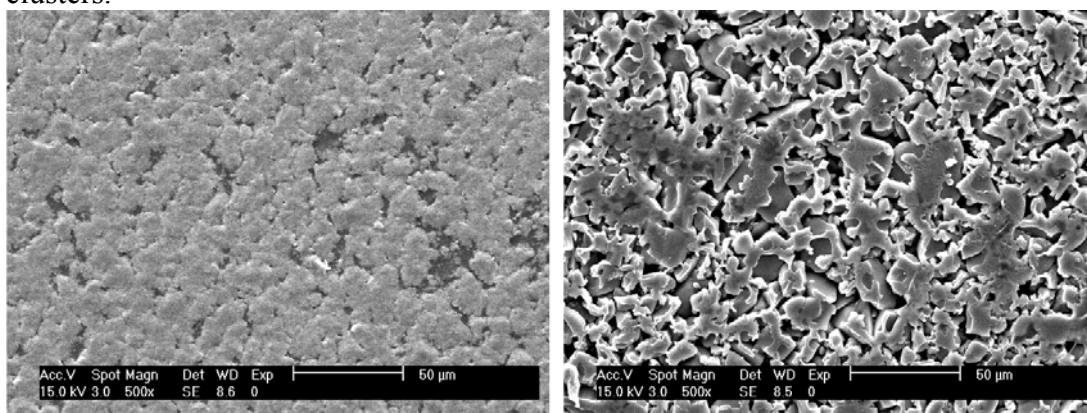


Fig 3.17 Imágen SEM 500x NAF-SIL Casting a 70°C caras superior e inferior

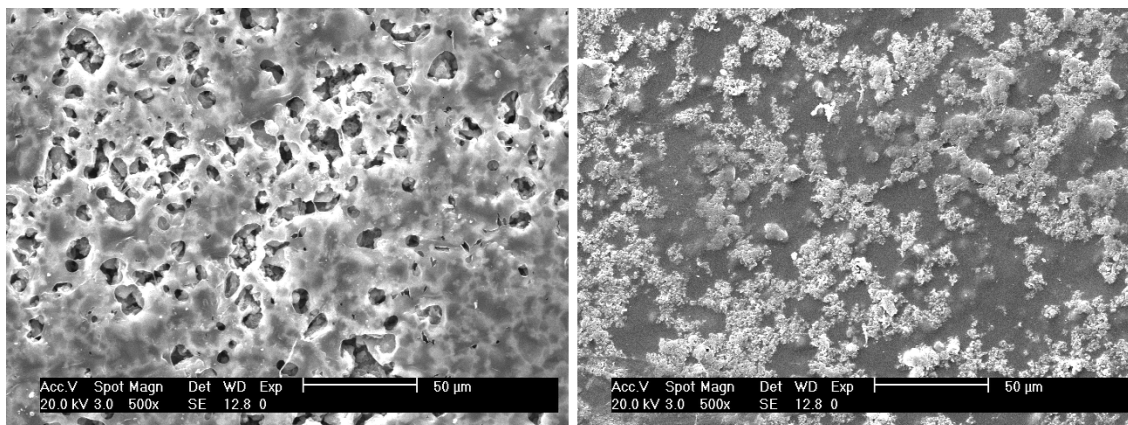


Fig 3.18 Imágen SEM 500x NAF-SBA Casting a 70°C caras superior e inferior

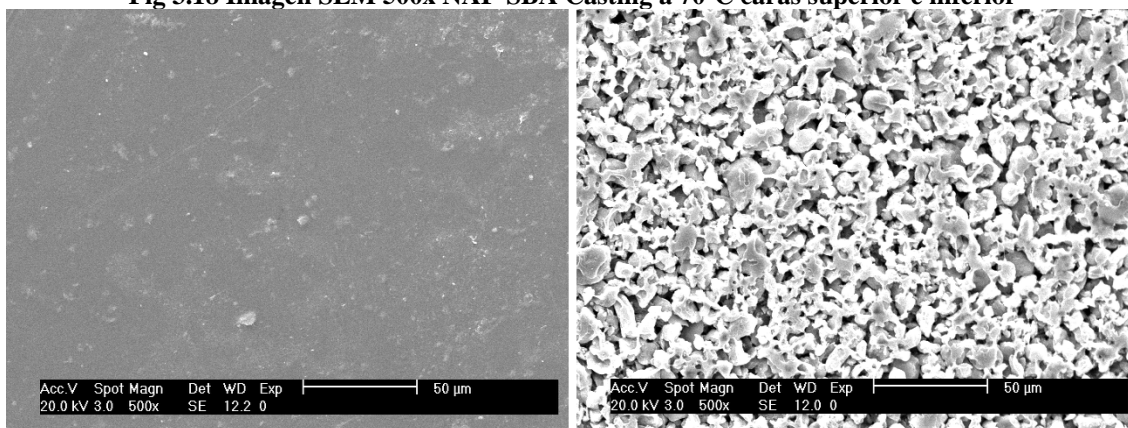


Fig 3.19 Imágen SEM 500x NAF-SEP Casting a 70°C caras superior e inferior

3.2.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los termogramas que muestran la degradación térmica de las membranas así como la primera derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura para obtener los máximos de pérdida de peso se muestran en la figura 3.20.

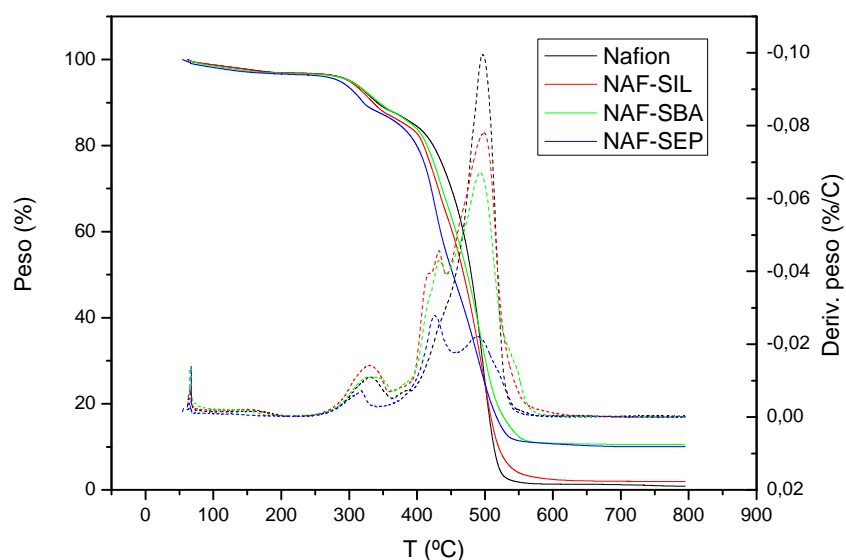


Fig. 3.20 Termogramas de las membranas Nafion y Nafion híbridas. La línea continua representa la pérdida de peso en función de la temperatura. La línea discontinua, la primera derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura

La pérdida de peso que se observa en torno a 100°C en la figura 3.20 corresponde a trazas de agua presentes en las muestras. La que se observa en el intervalo 270-360°C está causada por la degradación de los grupos sulfónico. La mayor pérdida, que tiene lugar entre 400-550°C, proviene de la degradación de la cadena principal del polímero. De acuerdo con los resultados obtenidos se ve que las membranas Nafion son más estables que las membranas híbridas. Un comportamiento similar fue observado por Di Noto et al. quienes observaron como la adición de un 9% en peso de sílica causa una significativa disminución de la estabilidad térmica de las membranas composites de Nafion.⁵⁶

Tomando como referencia la temperatura a la que tiene lugar la eliminación del 5% del polímero (ver tabla 3.9), la estabilidad térmica de las membranas sigue la tendencia:

Tabla 3.9 Temperatura a la que tiene lugar el 5% de degradación del polímero para las membranas Nafion

Muestra	T _{5%} (°C)
Nafion®	407.00
NAF-SIL	400.85
NAF-SBA	401.95
NAF-SEP	383.96

$$T(\text{Nafion}^{\circledR}) > T(\text{NAF-SBA}) > T(\text{NAF-SIL}) > T(\text{NAF-SEP})$$

Los porcentajes de pérdida de peso de agua, grupos sulfónico y de la cadena principal para las membranas híbridas y el Nafion se muestran, respectivamente en la segunda, tercera y cuarta columnas de la tabla 3.10, mientras que el porcentaje de residuo final aparece en la quinta columna de la misma tabla. Puede observarse que el % de pérdida de peso correspondiente a los grupos sulfónico es similar en todos los casos al del Nafion. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos de capacidad de intercambio iónico, que también son similares para todas las membranas.

Tabla 3.10 % pérdida de peso para las membranas Nafion y Nafion híbridas.

Muestra	Agua (% peso)	SO ₃ H (% peso)	Polímero (% peso)	Residuo (% peso)
Nafion®	3.20	8.92	86.60	1.20
NAF-SIL	3.09	9.74	85.14	1.95
NAF-SBA	2.68	9.11	76.95	10.54
NAF-SEP	2.88	8.90	76.96	10.02

La descomposición del polímero se da en más de una etapa con un mecanismo complicado que implica diferentes reacciones en serie y en paralelo.^{57,58,59} El residuo final presente en las muestras que contienen SBA-15 y sepiolita es aproximadamente del 10% en peso, similar al porcentaje de sólidos en las membranas. En las membranas que contienen sílica gel como carga, el residuo final es inferior, presumiblemente debido a la reacción del SiO₂ con HF vía la reacción:



donde el HF se forma posiblemente durante la degradación de las cadenas perfluoradas del Nafion.⁶⁰

3.2.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Las curvas de DSC que muestran el comportamiento térmico de las membranas en la gama de temperaturas 80-300°C se muestran en la tabla 3.21. Las líneas continua y discontinua corresponden, respectivamente, al primer y segundo barrido. Basándose en los resultados de la figura 3.21, no es posible distinguir ninguna transición en las membranas Nafion y Nafion híbridas. Las transiciones que se ven en el primer barrido, ausentes en el segundo, se atribuyen a la presencia de agua residual en las membranas. Es posible que las diferencias en la capacidad calorífica del Nafion y las membranas híbridas por debajo y por encima de la transición vítrea no sean demasiado grandes y por eso no sean detectadas por el DSC en las membranas secas.

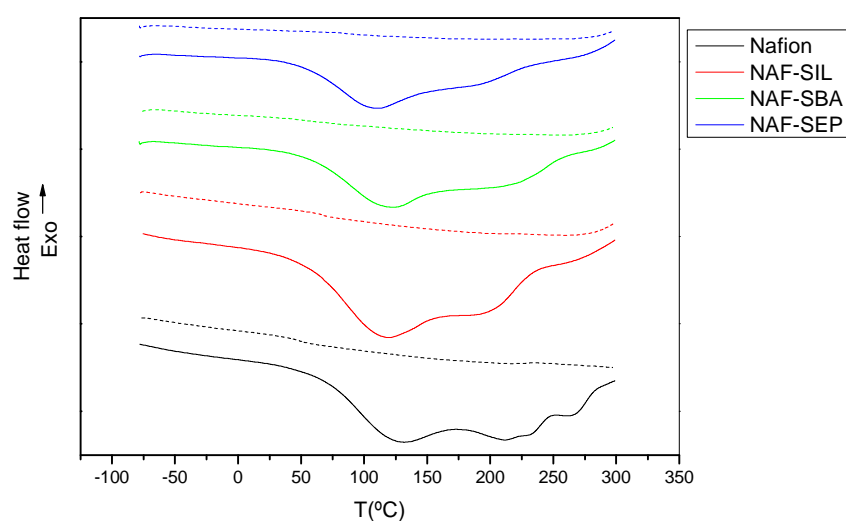


Fig. 3.21 Resultados del DSC para las membranas Nafion y Nafion híbridas. La línea continua representa el primer barrido mientras que la discontinua el segundo.

Las curvas del primer barrido presentan tres transiciones denominadas, en orden de temperatura creciente I, II y III. Su posición depende de la composición de las membranas. Los picos de las endotermas superpuestos, fueron deconvolucionados empleando funciones Gaussianas. La figura 3.22 muestra el ajuste de la función Gaussiana para las membranas Nafion y NAF-SBA, mientras que las temperaturas asociadas con cada transición, obtenidas de estos ajustes se muestran en la tabla 3.11 para todas las membranas. Una tentativa de explicación de los picos se expone a continuación.

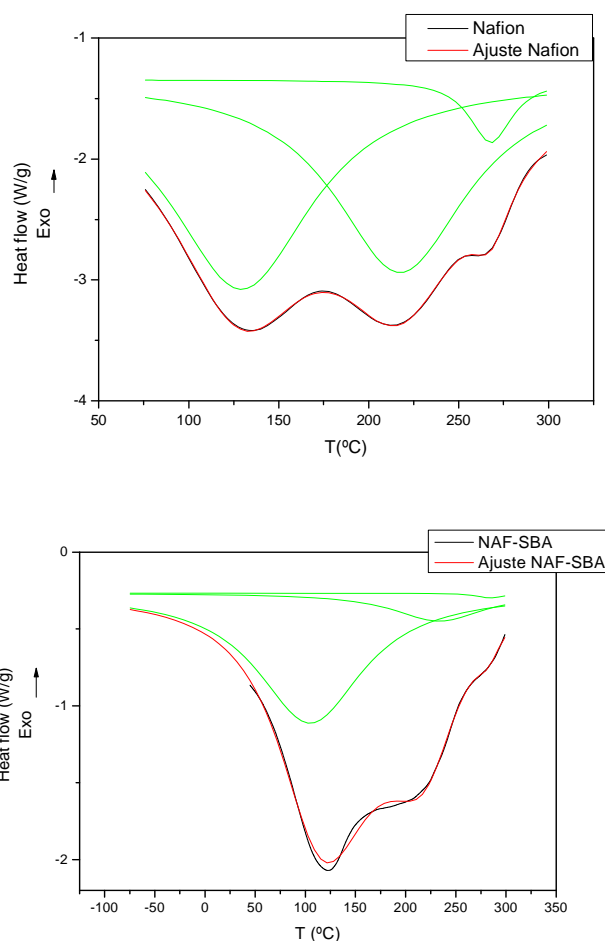


Fig. 3.22 Ajuste de una función Gaussiana a las curvas del primer barrido del DSC a las membranas Nafion y NAF-SBA.

Table 3.11 Temperaturas de las transiciones obtenidas por al ajuste de una función Gaussiana a los datos experimentales del DSC.

Muestra	$T_I(^{\circ}C)$	$T_{II}(^{\circ}C)$	$T_{III}(^{\circ}C)$
Nafion®	128.7	215.7	268.6
NAF-SIL	120.9	192.1	255.4
NAF-SBA	102.7	229.3	286.3
NAF-SEP	106.9	177.3	247.7

La región I está presumiblemente relacionada con las transiciones de fase en los clusters iónicos provocadas por trazas de agua presente. La presencia de las cargas en la membrana desplaza esta región a temperaturas inferiores debido a la interrupción del empaquetamiento natural de los clusters iónicos provocada por las cargas.⁶¹ La región II se relaciona con la fusión de las regiones microcristalinas en la parte hidrofóbica del polímero⁶² cuya formación se ve favorecida por la presencia de trazas de agua. La situación de esta región no muestra una sensibilidad específica a la presencia de las cargas, presumiblemente debido a que las cargas se alojan principalmente en las regiones hidrofílicas. Finalmente, la región III corresponde a la rotura de los clusters iónicos. Este es el primer paso de la degradación de los grupos iónicos unidos al Nafion y de los grupos sulfónico anclados a las partículas inorgánicas. Tal y como ocurre en las termogravimetrías las membranas NAF-SEP y NAF presentan los valores inferior y

superior de temperatura en la cual se localiza la región III.⁵⁶ Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que la sepiolita tiene el menor tamaño de particular y la interrupción de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ comienza a una temperatura inferior.

3.2.6. ANÁLISIS MECANO-DINÁMICO (DMA)

Las figuras 3.23, 3.24 y 3.25 muestran, respectivamente, el modulo de almacenamiento, el modulo de pérdidas y la $\tan \delta$ en función de la temperatura, medidos a 1 Hz.

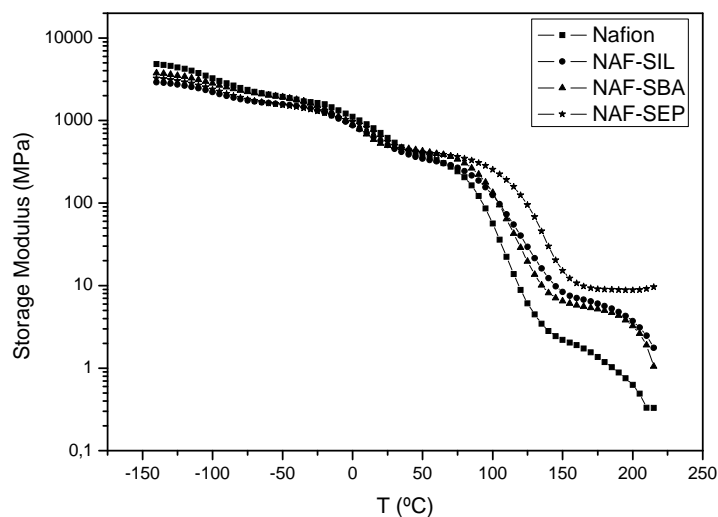


Fig. 3.23 Módulo de almacenamiento de las membranas de Nafion y Nafion híbridas en función de la temperatura a 1 Hz

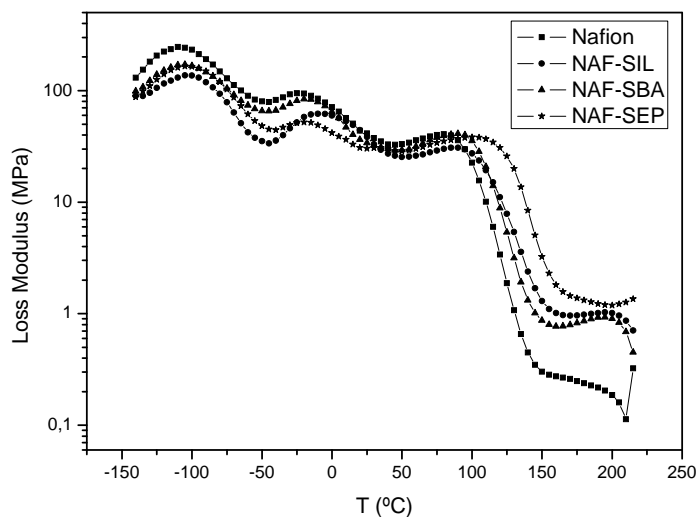


Fig. 3.24 Módulo de pérdidas de las membranas de Nafion y Nafion híbridas en función de la temperatura a 1 Hz

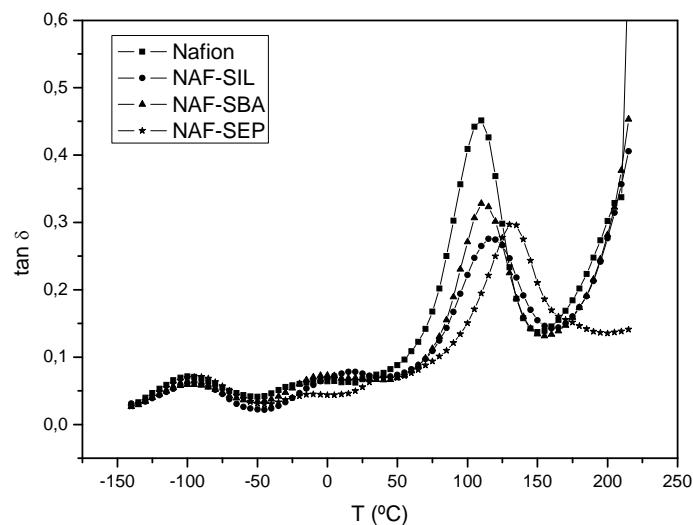


Fig. 3.25 $\tan \delta$ de las membranas de Nafion y Nafion híbridas en función de la temperatura a 1 Hz

Tres procesos de relajación aparecen en todas las muestras. Se han llevado a cabo varios estudios donde se detalla el origen de las relajaciones mecánicas en las membranas Nafion.

En primer lugar, una relajación aparece próxima a -100°C , llamada relajación γ . A temperaturas más elevadas, cercanas a 0°C , se observa otra relación, llamada β . Finalmente, a temperaturas cercanas a 100°C , una tercera relajación aparece, llamada relajación α .

Los orígenes moleculares de las transiciones α y β están ligados en ambos casos a las regiones iónicas del polímero.

La relajación α se puede asociar a los cambios en la morfología de Nafion y los movimientos moleculares de las cadenas principales y laterales. Esta relajación se podía atribuir al inicio de la movilidad de amplio rango en las cadenas principales y laterales, favorecido por el debilitamiento de las interacciones electrostáticas entre los agregados iónicos. En esta temperatura, la curva del módulo de almacenamiento presenta un punto de inflexión y su disminución es mayor en que las otras relajaciones.

La relajación β se asocia con el inicio de movimientos de la cadena principal activados térmicamente que están favorecidos por la movilidad de las cadenas laterales. Esta relajación se puede asignar como la verdadera transición vítrea del Nafion.⁶³

La relajación γ tiene lugar a la misma temperatura que en el politetrafluoroetileno (PTFE) puro.⁶⁴ Esta transición tiene lugar en las regiones amorfas del polímero, en la cadena principal de PTFE y es debida a una rotación de un número pequeño de átomos.⁶⁵ Esta relajación tiene una naturaleza vítrea.

Las temperaturas de los procesos de relajación a 1 Hz se muestran en la tabla 3.12. Las temperaturas de las relajaciones se obtuvieron a partir de las figuras de la $\tan \delta$ a 1 Hz con una velocidad de calentamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Table 3.12 Temperaturas de los procesos de relajación para las membranas Nafion y Nafion híbridas obtenidas a 1 Hz.

Muestra	T_α (°C)	T_β (°C)	T_γ (°C)
Nafion	108.88	-3.52	-102.21
NAF-SIL	115.95	16.27	-96.43
NAF-SBA	111.18	-2.38	-97.54
NAF-SEP	132.47	-9.08	-92.02

El modulo de almacenamiento presenta una mayor disminución después de la relajación α debido a la fluencia de la muestra. Esta disminución es menor en la muestra NAF-SEP y está de acuerdo con los ensayo de tracción que mostraron que es esta muestra la que tiene unas propiedades finales mejores.⁶⁶

Se puede observar que la temperatura de la relajación α aumenta en las muestras con cargas. Este comportamiento se puede explicar por la reducción de la movilidad de las cadenas debida a la interacción entre las cargas y los grupos iónicos.

La $\tan \delta$ tiene valores inferiores en las muestras con cargas debido al aumento en el modulo de almacenamiento por la interacción cargas-grupos iónicos antes comentada.

Se observa que el modulo de almacenamiento toma valores más elevados en las muestras con cargas a temperaturas por encima de la transición α , debido al efecto de refuerzo que ejercen las cargas sobre la matriz polimérica. Este aumento es más importante en la muestra NAF-SEP, donde la sepiolita, con un menor tamaño de partícula, actúa de manera más eficiente como refuerzo de la matriz.

Con respecto a la relajación β , no se ha encontrado una correlación entre las muestras con y sin cargas. Esta relajación está influida por la presencia de agua, desplazándose a temperaturas más bajas cuando aumenta el contenido de ésta en la muestra.⁶¹ La temperatura de este proceso es muy similar en todas las muestras excepto en la muestra NAF-SIL, posiblemente debido a un mayor contenido de agua en la muestra, a pesar de que se secaron antes del experimento.

La relajación γ se asocia con las regiones hidrofóbicas del polímero. Como fue observado en DSC, las cargas están situadas principalmente en las regiones hidrofílicas del polímero, así que su influencia sobre esta relajación es más pequeña que en la α . Aunque observamos que la temperatura de la relajación en las muestras con las cargas es más alta que en el Nafion. Las cargas también obstaculizan los movimientos en la fase no polar.

3.2.7. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

NAFION

El espectro que aparece en la figura 3.26 muestra una serie de picos característicos que se explican a continuación⁶⁷.

-En la región $2500-3500 \text{ cm}^{-1}$ se observa un pico ancho correspondiente a agua.

- A $2334,8\text{ cm}^{-1}$ un pico que corresponde a los grupos $-\text{CF}_2$
- En la región $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aparece un pico ancho correspondiente a la vibración de extensión del enlace O-H del grupo sulfónico hidratado⁶⁸
- A 1645 cm^{-1} hay un pico correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces $-\text{CF}_2\text{-CF}_2-$
- A $1440,7\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico que corresponde a los grupos $-\text{CF}_3$, concretamente al estiramiento de los enlaces C-F.
- La región $1400\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos SO_3H . Aparecen 2 picos, uno ancho a $1124,34\text{ cm}^{-1}$ el cual no es posible definir la posición del máximo ya que el detector se saturó y que se asigna a la extensión simétrica del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ y un segundo pico mucho más estrecho a $1057,85\text{ cm}^{-1}$ asignada a la extensión antisimétrica del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ⁶⁸.
- A $982,6\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico que corresponde con una vibración de extensión simétrica del enlace C-O-C.
- En la región $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ aparecen 3 picos que se asignan a vibraciones de deformación del enlace C-F, a $803,53$, $715,04$, $626,54$ y $524,34\text{ cm}^{-1}$.

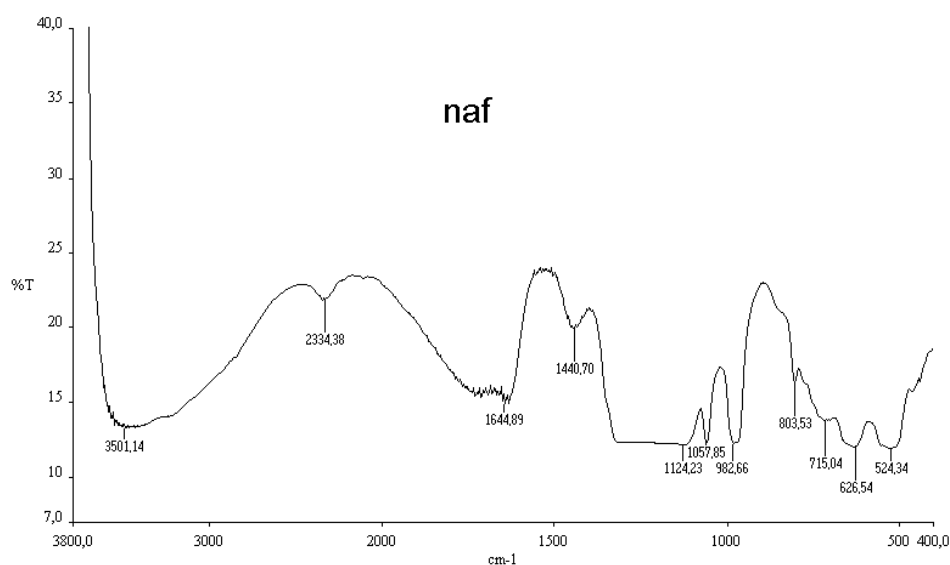


Fig. 3.26 Espectro de FTIR de Nafion

NAF-SIL

El espectro obtenido que aparece en la figura 3.27, muestra que el Nafion predomina sobre las cargas introducidas. Prácticamente todas los picos que se observan corresponden al Nafion.

- En la región $2500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ aparece el pico ancho correspondiente a agua.
- A $2348,61\text{ cm}^{-1}$ de nuevo aparece un pico que corresponde a grupos $-\text{CF}_2$
- A $1731,93\text{ cm}^{-1}$ se observa el pico ancho correspondiente a la vibración de extensión del enlace O-H del grupo sulfónico hidratado.
- $1638,93\text{ cm}^{-1}$ pico que corresponde a los enlaces $\text{CF}_2\text{-CF}_2$

-1440,7 cm^{-1} pico que corresponde a los grupos $-\text{CF}_3$, concretamente al estiramiento de los enlaces C-F.

-La región 1400-950 cm^{-1} corresponde a los grupos SO_3H . Aparecen 3 picos, uno ancho del cual no es posible definir la posición del máximo ya que el detector se saturó pero que está entre 1300 y 1100 cm^{-1} que se asigna a la extensión simétrica del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$. A continuación un pequeño pico a 1089,27 cm^{-1} asignado a la extensión antisimétrica del enlace $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ y un tercer pico algo más ancho que el segundo a 1054,86 cm^{-1} .

-A 970,09 cm^{-1} un pico que corresponde con una vibración de extensión simétrica del enlace C-O-C.

-En la región 800-500 aparecen 4 picos que se asignan a vibraciones de deformación del enlace C-F, a 803,53, 700,88, 623,00 y 523,05 cm^{-1} y que también se han observado en la muestra de Nafion.

-A 775,22 cm^{-1} hay un pico que puede asignarse al grupo fenilo di-sustituido, que evidencia la presencia de los grupos fenilos anclados a las cargas y sulfonados.

- A 463,71 hay un pico que se asigna a la vibración del enlace Si-O.

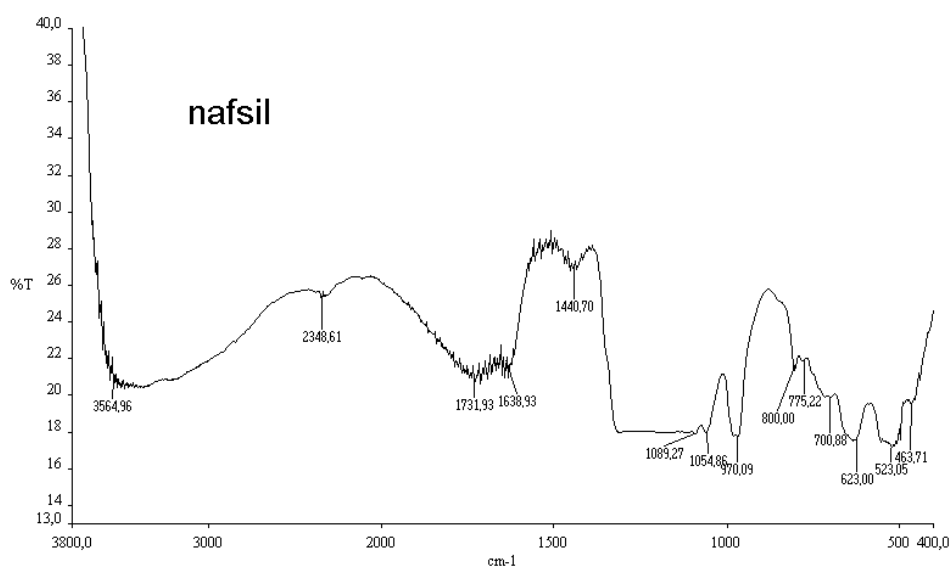


Fig. 3.27 Espectro de FTIR de NAF-SIL

NAF-SBA

El espectro que se muestra en la figura 3.28, como ocurría con la muestra NAF-SIL es muy similar al de la Nafion. Únicamente se detecta el pico a 775,22 cm^{-1} que se asigna al grupo fenilo di-sustituido.

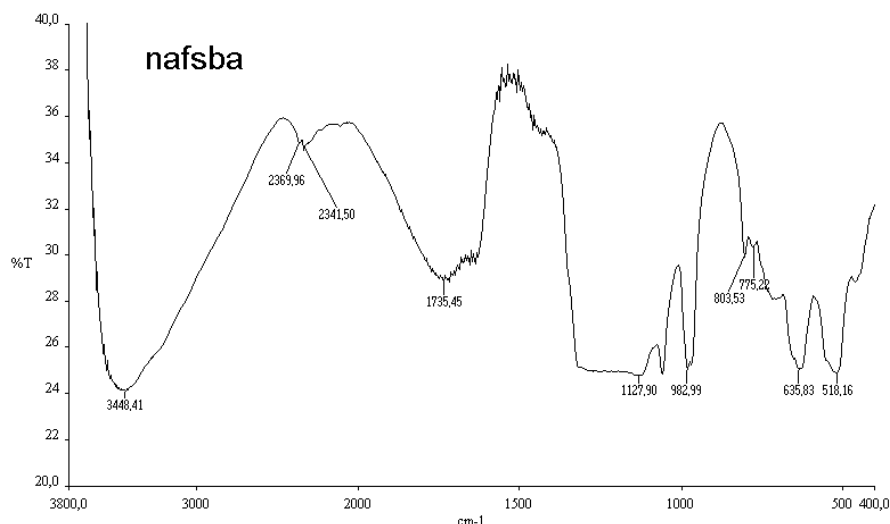


Fig. 3.28 Espectro de FTIR de NAF-SBA

NAF-SEP

El espectro mostrado en la figura 3.29 está mucho mejor definido que en las otras dos muestras con cargas.

-La banda del agua, entre 2800 y 3600 cm^{-1} está mejor definida que en el caso de la Nafion. Además del pico a 3501,21 cm^{-1} , aparece un segundo pico a 2972,29 cm^{-1} que puede corresponder con la vibración de estiramiento del enlace C-H de los grupos fenilo anclados en la sepiolita.

-A 2348,61 cm^{-1} aparece el mismo pico que se observa en todas las muestras correspondiente a la vibración del grupo $-\text{CF}_2$

-A 1731,95 cm^{-1} se observa el pico ancho correspondiente a la vibración de extensión del enlace O-H del grupo sulfónico hidratado.

-A 1635,99 cm^{-1} el pico que corresponde con la vibración de estiramiento de los enlaces $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$

-A 1430,08 cm^{-1} se observa el pico que aparece en todas las muestras y que corresponde al estiramiento de los enlaces C-F de los grupos $-\text{CF}_3$.

-De nuevo aparece la banda ancha debido a los grupos sulfónico. Esta vez los picos que se ven están a

1236,21 cm^{-1} → extensión simétrica del enlace O=S=O

1054,86 cm^{-1} → extensión antisimétrica del enlace O=S=O

983,68 cm^{-1} → extensión simétrica del enlace C-O-C

-Aparece un pico a 930 cm^{-1} que se corresponde con la vibración de estiramiento del enlace Si-O de los grupos Si-OH.

-En la región 800-400 aparece una serie de picos, por una parte los mismos que se han visto en la muestra de Nafion y que corresponden al enlace C-F, estos picos aparecen a 746,61, 625,36, 516,81 y cm^{-1} .

Los otros picos que aparecen en esta región se detallan a continuación:

-A 778,76 cm^{-1} de nuevo el pico que se asigna al fenilo di-sustituido.

-A $697,34\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico que se asigna a la vibración del enlace C-H fuera del plano. Este pico se observa cuando hay enlaces Si-fenilo.

-A $556,10\text{ cm}^{-1}$ se observa un pico que se asigna a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si.

-A $453,09\text{ cm}^{-1}$ hay un pico que se asigna a la vibración del enlace Si-O.

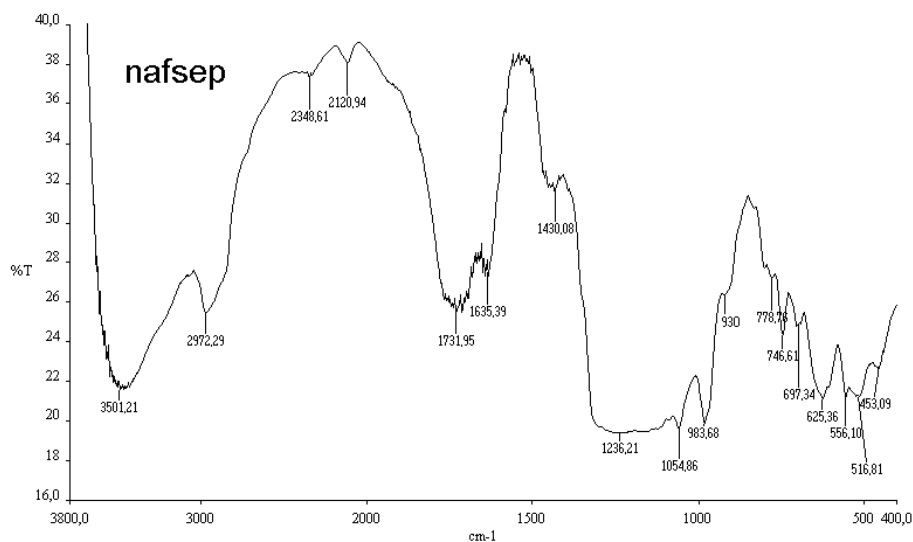


Fig. 3.29 Espectro de FTIR de NAF-SEP

Resumiendo lo visto hasta aquí, se puede comentar que las bandas que se asocian con la sílica gel no se ven de forma clara en las muestras, con la excepción de alguna que aparece en la muestra con sepiolita. En la bibliografía se cita con bastante frecuencia la vibración del Si-O-Si entre 1090 y 1010 cm^{-1} .⁶⁷ En las muestras aquí analizadas, esta banda aparece enmascarada por la del grupo SO_3H que aparecen con una gran intensidad, llegando incluso a saturar el equipo, como ocurre con la banda ancha en torno a 1200 cm^{-1} .

El espectro está mucho más definido en muestra NAF-SEP que en las otras dos muestras con cargas. Este resultado muestra que existe una mayor interacción entre la membrana y la sepiolita que con la SBA-15 y la sílica gel fenil sulfonadas. Se puede relacionar el resultado aquí obtenido con el que se obtuvo en los ensayos de tracción y en los de DMA donde se vio que la sepiolita fenil sulfonada confiere unas mejores propiedades mecánicas al Nafion.

3.2.8. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

3.2.8.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

La conductividad de las membranas ácidas implica la disociación de los protones de los grupos SO_3H y su transporte a través del agua y los grupos fijos $-\text{SO}_3^-$. Así pues, la conductividad depende de la absorción de agua y de la capacidad de intercambio iónico. En la segunda y la tercera columna de la tabla 3.8 se muestran, respectivamente, los valores de la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico.

La conductividad de las membranas se obtuvo a partir de las medidas de impedancia ajustando los datos experimentales al circuito que se muestra en la figura 3.30. Está compuesto por una inductancia $j\omega L$, debida a la inductividad de los conectores, en serie con la resistencia protónica de la membrana, R_0 .

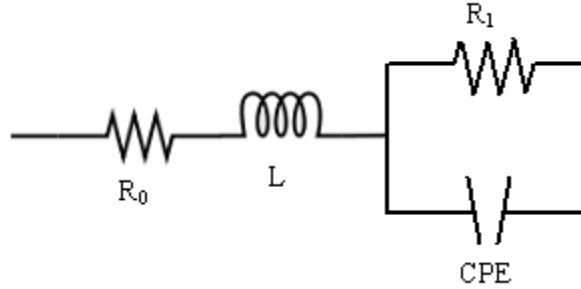


Fig. 3.30 Circuito equivalente mostrando la resistencia protónica de la membrana en serie con una inductancia y con un circuito RC que contiene un elemento de fase constante.

La impedancia resultante está en serie con un circuito compuesto por una resistencia R_1 , que representa la resistencia a la transferencia de carga en la interfase membrana/electrodo, en paralelo con un elemento de fase constante representando la doble capa membrana/electrodo. Asumiendo que la admitancia del elemento de fase constante es $Y^*=Y_0(j\omega\tau)^n, 0 < n \leq 1$, la parte real e imaginaria de la impedancia compleja del circuito vienen dada por:

$$Z' = R_0 + \frac{R_1 \left[1 + R_1 Y_0 (\omega\tau_0)^n \cos \frac{n\pi}{2} \right]}{1 + R_1^2 Y_0^2 (\omega\tau_0)^{2n} + 2R_1 Y_0 (\omega\tau_0)^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (3.4)$$

y

$$Z'' = j\omega L - \frac{R_1 Y_0 (\omega\tau_0)^n \sin \frac{n\pi}{2}}{1 + R_1^2 Y_0^2 (\omega\tau_0)^{2n} + 2R_1 Y_0 (\omega\tau_0)^n \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (3.5)$$

donde ω es la frecuencia y τ_0 es el tiempo de relajación. En los límites cuando $\omega \rightarrow \infty$ y $\omega \rightarrow 0$, $Z' \rightarrow R_0$ y $Z' \rightarrow R_0 + R_1$, respectivamente. En el límite $\omega \rightarrow 0$, $Z'' \rightarrow 0$, y $Z'' \rightarrow \omega L$ a $\omega \rightarrow \infty$; obviamente, $Z'' \rightarrow 0$ if $L = 0$. Si los efectos inductivos no están presentes, el diagrama Z'' vs Z' (diagrama de Nyquist) da una curva que intersecta el eje de abscisas en $Z' = R_0$, a frecuencias elevadas. También, como $\lim |Z^*| \rightarrow R_0$ y $\tan^{-1}(Z''/Z') \rightarrow 0$ a $\omega \rightarrow \infty$, donde $|Z^*|$ es el modulo de la impedancia compleja, la resistencia protónica es igual a $|Z^*|$ en $\tan^{-1}(Z''/Z') = 0$.

Se cálculo la conductividad de las membranas a partir de la resistencia protónica, R_0 , según la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{l}{R_0 S} \quad (3.6)$$

donde l y S son, respectivamente, el espesor y el área de la membrana en contacto con los electrodos.

El carácter hidrofóbico de los enlaces de la cadena principal de los polímeros perfluorocarbonadas proporciona estabilidad mecánica a las membranas Nafion, mientras que los clusters iónicos facilitan el transporte de agua e iones a través de la membrana. La microestructura de los clusters consiste en una región interfacial de cadenas laterales de perfluoroéter solvatadas separando a la matriz polimérica del agua localizada en los poros. El tamaño de los poros en la membrana se determina por el equilibrio entre la presión osmótica interna de los clusters y la elasticidad de la matriz orgánica.⁶⁹

La conductividad de las membranas Nafion híbridas parece verse afectada por la presencia de las cargas inorgánicas como resultado de su presencia en la región hidrofóbica donde podrían actuar como puentes hidrofílicos entre los clusters hidrofílicos, facilitando así el transporte protónico.

En las figuras 3.31 a 3.35 se muestran las gráficas de impedancia compleja para las membranas Nafion 117, NAF-SIL, NAF-SBA y NAF-SEP, a 25, 50, 80° y 100 C. El hecho que en la región de altas frecuencias los arcos intersecten el eje de abscisas parece descartar contribuciones inductivas a la impedancia medida. La gráfica permite determinar la resistencia protónica, R_0 , a partir de la intersección del arco con el eje de abscisas.

La interpretación de los datos experimentales en términos de un circuito equivalente muestra que el modelo propuesto en las ecuaciones 3.4 y 3.5 ajusta bastante bien los datos experimentales. Si bien, excepto para la NAF-SIL, en el resto de muestras, un segundo elemento con un elemento de fase constante y una resistencia, fue utilizado para ajustar los datos experimentales. El exponente del elemento de fase constante indica la complejidad del proceso de polarización, siendo esta mayor cuando menor es el valor del exponente. Los parámetros de los circuitos se muestran en la tabla 3.13.

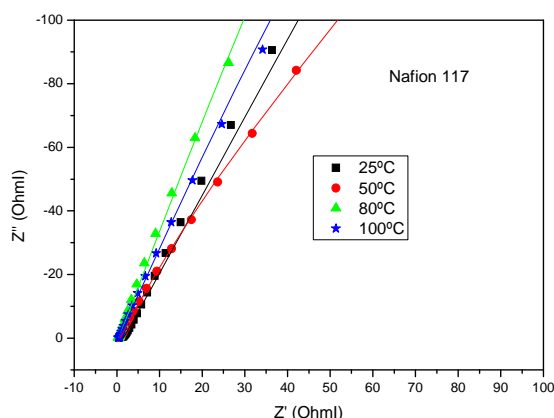


Fig. 3.31 Diagramas de Nyquist de la muestra Nafion 117, mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

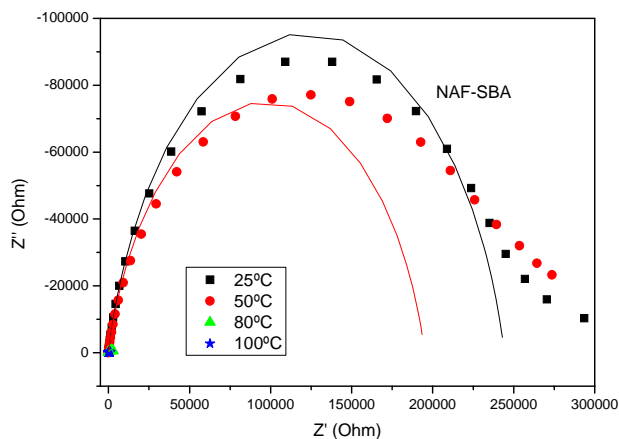


Fig. 3.32 Diagramas de Nyquist de la muestra NAF-SBA mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

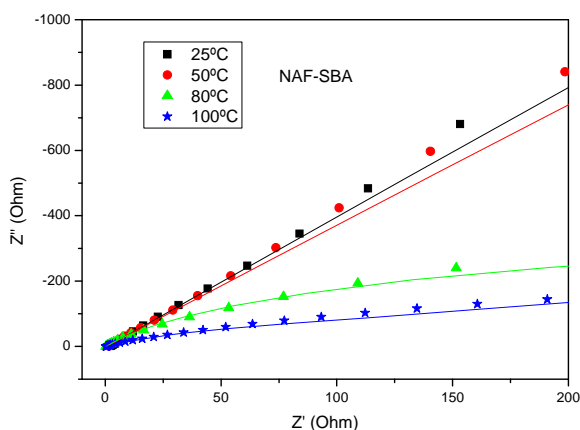


Fig. 3.33 Diagramas de Nyquist de la muestra, NAF-SBA mostrando la región de altas frecuencias.

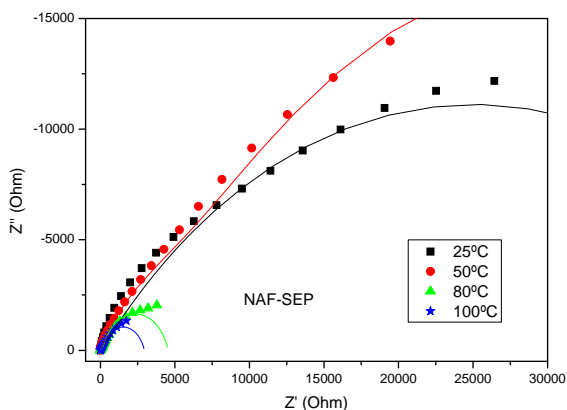


Fig. 3.34 Diagramas de Nyquist de la muestra NAF-SEP mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

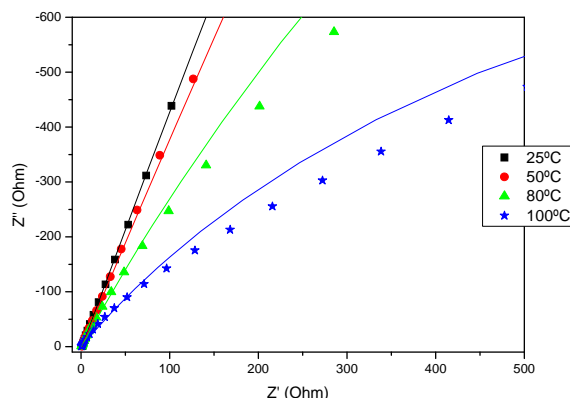


Fig. 3.35 Diagramas de Nyquist de la muestra NAF-SIL mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

Tabla 3.13 Parámetros del ajuste del circuito equivalente y conductividad obtenida para las membranas Nafion y Nafion híbridas.

Nafion										
T(°C)	R ₀ (Ohm)	R ₁ (Ohm)	τ ₁	n ₁	R ₂ (Ohm)	τ ₂	n ₂	e(mm)	σ (S/cm)	
25	1,49E+00	5,23E+03	9,12E-07	7,18E-01	2,35E+04	8,47E-06	8,70E-01	2,12E-01	1,81E-02	
50	7,92E-01	1,13E+02	2,81E-06	7,35E-01	4,90E+04	3,15E-06	8,09E-01	2,12E-01	3,41E-02	
80	4,56E-01	4,32E+02	5,32E-06	8,96E-01	1,44E+05	8,39E-07	8,07E-01	2,12E-01	5,92E-02	
100	4,45E-01	4,54E+02	4,12E-06	8,40E-01	1,19E+05	1,04E-06	7,77E-01	2,12E-01	6,07E-02	
NAF-SIL										
T(°C)	R ₀ (Ohm)	R ₁ (Ohm)	τ ₁	n ₁	R ₂ (Ohm)	τ ₂	n ₂	e(mm)	σ (S/cm)	
25	1,36E+00	9,59E+04	1,26E-07	0,8585	-	-	-	1,52E-01	1,42E-02	
50	8,79E-01	7,40E+04	9,82E-08	0,8396	-	-	-	1,52E-01	2,20E-02	
80	4,89E-01	9,26E+03	7,03E-08	7,94E-01	-	-	-	1,52E-01	3,95E-02	
100	4,50E-01	2,37E+03	5,11E-08	0,6962	-	--	-	1,52E-01	4,29E-02	
NAF-SBA										
T(°C)	R ₀ (Ohm)	R ₁ (Ohm)	τ ₁	n ₁	R ₂ (Ohm)	τ ₂	n ₂	e(mm)	σ (S/cm)	
25	1,18E+00	-	-	-	2,44E+05	2,90E-08	8,46E-01	1,73E-01	1,86E-02	
50	5,81E-01	-	-	-	1,95E+05	4,78E-08	8,35E-01	1,73E-01	3,79E-02	
80	3,65E-01	3,53E+02	1,05E-06	8,94E-01	2,63E+03	1,30E-06	7,77E-01	1,73E-01	6,03E-02	
100	3,45E-01	6,90E+01	1,00E-06	7,57E-01	8,10E+02	6,99E-07	5,91E-01	1,73E-01	6,38E-02	
NAF-SEP										
T(°C)	R ₀ (Ohm)	R ₁ (Ohm)	τ ₁	n ₁	R ₂ (Ohm)	τ ₂	n ₂	e(mm)	σ (S/cm)	
25	1,02E+00	2,57E+04	3,78E-07	8,41E-01	5,51E+03	1,39E-07	8,74E-01	1,25E-01	1,55E-02	
50	6,16E-01	6,22E+03	8,44E-08	8,27E-01	4,47E+04	1,38E-06	8,73E-01	1,25E-01	2,58E-02	
80	2,55E-01	1,50E+02	7,79E-07	8,10E-01	4,39E+03	4,97E-06	8,24E-01	1,25E-01	6,24E-02	
100	2,73E-01	9,02E+01	6,94E-07	7,69E-01	2,86E+03	4,24E-06	8,10E-01	1,25E-01	5,83E-02	

También se obtuvo la conductividad de las membranas a partir de los diagramas de Bode. La conductividad se obtuvo cuando el ángulo de fase tiende a 0 en la región de altas frecuencias⁷⁰, en ese caso, se observa un comportamiento puramente resistivo, siendo la resistencia de la membrana el único elemento presente. En las figuras 3.36 a 3.39 y en la tabla 3.14 se muestran los resultados.

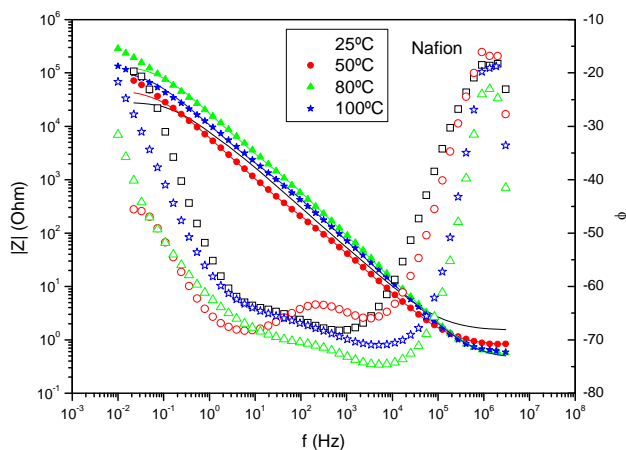


Fig. 3.36 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana Nafion para las diferentes temperaturas medidas.

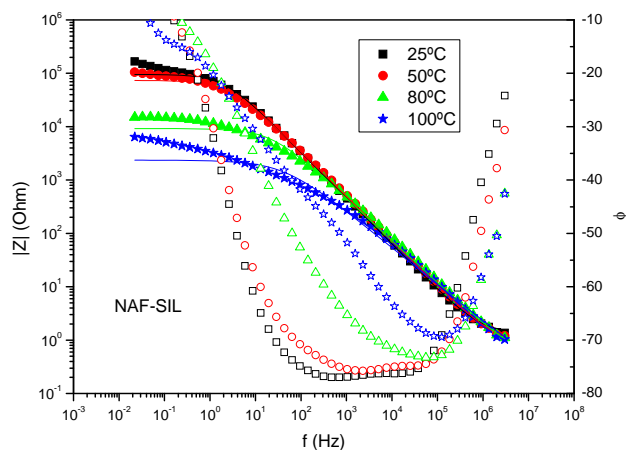


Fig. 3.37 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana NAF-SIL para las diferentes temperaturas medidas.

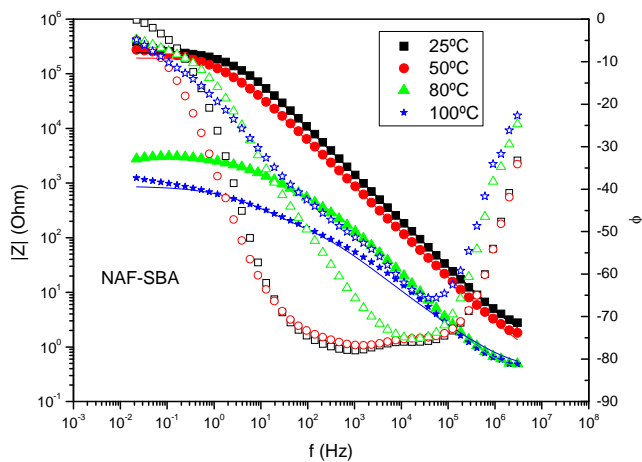


Fig. 3.38 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana NAF-SBA para las diferentes temperaturas medidas.

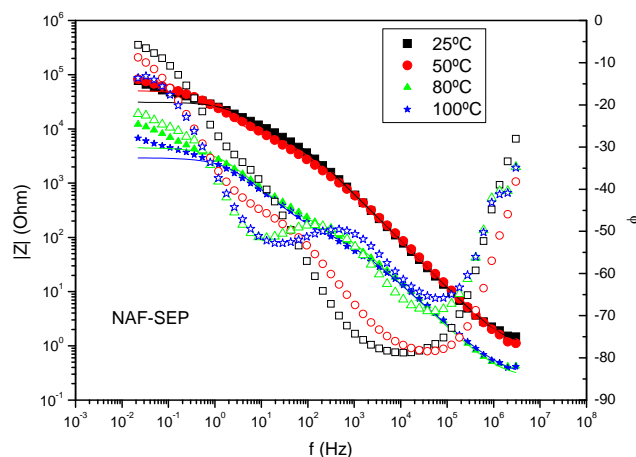


Fig. 3.39 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana NAF-SEP para las diferentes temperaturas medidas.

Tabla 3.14 Conductividad de las muestras en función de la temperatura obtenidas de los diagramas de Bode.

T (°C)	σ (S/cm)			
	25	50	80	100
Nafion	1,93E-02	3,22E-02	4,40E-02	6,60E-02
NAF-SIL	1,42E-02	1,60E-02	1,74E-02	4,15E-02
NAF-SBA	7,92E-03	1,21E-02	4,75E-02	4,84E-02
NAF-SEP	6,24E-03	9,42E-03	3,30E-02	2,66E-02

Como se puede observar, las conductividades obtenidas son similares a las de los diagramas de Nyquist. La conductividad del Nafion es superior a las de las muestras híbridas dado que el Nafion tiene una capacidad de intercambio iónico mayor que las muestras con SBA y sepiolita y muy similar a la de la muestra con sílice. Si bien, no existen grandes diferencias en las conductividades medidas, algo de esperar ya que las diferencias en las capacidades de intercambio iónico no son demasiado grandes como ya se vio en el apartado correspondiente. En cuanto a la variación con la temperatura, se observa como a bajas temperaturas la conductividad es más baja, mientras que a altas temperaturas (80-100°C) se estabiliza en las muestras con SBA y sepiolita mientras que las muestras Nafion y NAF-SIL, la conductividad sigue aumentando.

3.2.9 PERMEABILIDAD AL OXIGENO

El proceso de transporte del oxígeno se describe introduciendo la presión parcial p del aire que se encuentra en equilibrio con la fase líquida y que determina la concentración de oxígeno. Al estar relacionadas ambas magnitudes por la ley de Henry, podemos escribir la ley de Fick como:

$$J = -Dk \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (3.7)$$

siendo D el coeficiente de difusión del oxígeno en el sistema membrana+disolución y k el coeficiente de solubilidad del gas, siendo x la distancia en

la dirección normal al film. El producto Dk define al coeficiente de permeabilidad aparente de la membrana que es una magnitud intrínseca del material.

Cuando el proceso de difusión del oxígeno acoplado con el proceso de reducción en la célula potencioestática alcanza el estado estacionario, la relación entre la corriente eléctrica y la densidad de flujo de oxígeno viene dada por:

$$I = -\nu \cdot F \cdot A \cdot J \quad (3.8)$$

siendo A el área del cátodo, ν el número de electrones transferidos en la reacción catódica ($\nu = 4$), y el signo menos se impone por el hecho de que nosotros tomamos el valor positivo de I considerando que $J < 0$. Llevando la ec.(3.8) a la ec.(3.7) esta última se expresa como

$$I = -\nu \cdot F \cdot A \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) \quad (3.9)$$

Teniendo en cuenta la conservación de la masa, el cambio de presión de oxígeno satisface la segunda ley de Fick, es decir

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (3.10)$$

La solución $p(x,t)$ de la ec.(3.10), bajo las condiciones de contorno descritas en la figura (3.40),

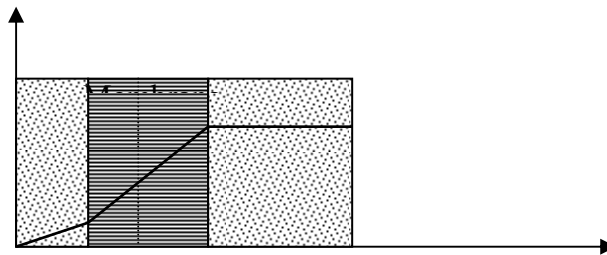


Fig. 3.40 Perfil del gradiente de presiones en estado estacionario.

donde se tiene en cuenta la técnica experimental utilizada correspondiente al método electroquímico

$$\begin{array}{lll} p = 0 & 0 < x < 1 & ; \quad t = 0 \\ p = p_0 & x = 0 & ; \quad t > 0 \\ p = p_L & x = 1 & ; \quad t > 0 \end{array}$$

da lugar a la siguiente solución⁶⁶

$$p(x,t) - p_0 = \Delta p \left[\frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right] \quad (3.11)$$

donde $\Delta p = p_L - p_0$.

Sustituyendo la ec.(3.11) en la ec. (3.9) obtenemos para la dependencia temporal de la intensidad de corriente la expresión:

$$I(t) = \nu F A D k \frac{\Delta p}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(1 - e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}} \right) \right] \quad (3.12)$$

Una vez el estado estacionario ha sido alcanzado, la ec. (3.12) se expresa como

$$I(t \rightarrow \infty) = \nu F A \Delta p \left(\frac{Dk}{l} \right) \quad (3.13)$$

Consecuentemente, la transmisibilidad aparente (Dk/L) puede determinarse a partir de las medidas de la corriente en estado estacionario por medio de la expresión:

$$\frac{Dk}{L} = \frac{I_{st}}{\nu F A \Delta p} \quad (3.14)$$

y el coeficiente de permeabilidad aparente, se obtiene multiplicando la transmisibilidad por el espesor medio de la membrana.

$$P = Dk = \frac{I_{st} \cdot L}{\nu F A \Delta p} \quad (3.15)$$

3.2.9.1. MEDIDA DE LA TRANSMISIBILIDAD Y PERMEABILIDAD APARENTE

Nosotros en el presente trabajo hemos optado por seguir el procedimiento (B) descrito anteriormente. Típicos resultados experimentales de la variación de la corriente eléctrica en función del tiempo, para este segundo procedimiento, se muestra en la figura 3.41.

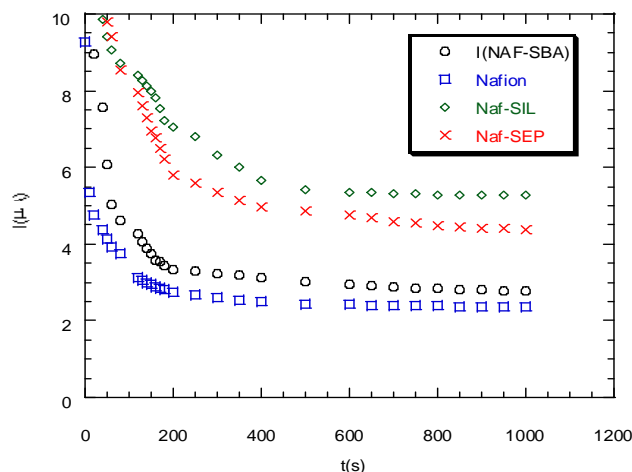


Fig. 3.41 Variación de la intensidad de corriente eléctrica en función del tiempo de acuerdo con el procedimiento experimental empleado

Siguiendo los procedimientos (B) mostrado en la figura 3.41 para las membranas Nafion 117, NAF-SEP, NAF-SBA y NAF-SIL, podemos obtener la intensidad de corriente en el estado estacionario. Esta se obtiene a partir del valor asintótico de la intensidad en las curvas de $I=I(t)$, cuando t tiende a infinito. Sustituyendo dicho valor en las ecuaciones (3.14) y (3.15) obtenemos los valores de la transmisibilidad y permeabilidad aparente, de las membranas en estado de saturación de agua, respectivamente,

Los valores obtenidos para los coeficientes de transmisibilidad y permeabilidad aparentes usando las intensidades de corriente mostradas en la figura 3.41 se recogen en la tabla 3.15. Una inspección de estos resultados nos muestra que los coeficientes de permeabilidad al oxígeno siguen la tendencia $P(\text{Nafion}) \cong P(\text{NAF-SEP}) > P(\text{NAF-SBA}) > P(\text{NAF-SIL})$. De acuerdo con ello podemos indicar que la incorporación de las cargas disminuye el entrecruzamiento de oxígeno en las membranas indicando la buena compatibilidad entre las cargas y la matriz polimérica del Nafion 117. Parece lógico pensar que estos valores de permeabilidad todavía serán menores cuando se analice la permeabilidad al metanol.

Tabla 3.15. Valores de la transmisibilidad y permeabilidad aparente para las membranas.

Membrana	Espesor (μm)	Ist (μA)	Transmis. (Barrer/ μm)	P (Barrer)
Nafion 117	180 \pm 5	2.35 \pm 0.3	6.2 \pm 0.7	12.1 \pm 1.6
NAF+SIL	60 \pm 2	5.70 \pm 0.4	15.0 \pm 1.0	9.8 \pm 0.8
NAF+SBA	160 \pm 5	2.45 \pm 0.3	6.3 \pm 0.8	10.1 \pm 0.7
NAF+SEP	100 \pm 4	4.3 \pm 0.4	11.3 \pm 1.0	11.3 \pm 0.4

3.2.10

REFERENCIAS

- ⁵⁵ J. Shen, J. Xi, W. Zhu, L.Chen, X. Qiu, J. of Pow. Sourc. 159, 2, (2006) 894-899
- ⁵⁶ V. Di Noto, R. Gliubbizzi, E. Negro, G. Pace, J. Phys. Chem. B **110**, (2006) 24972-24986,
- ⁵⁷ Q. Deng, C.A. Wilkie, R.B. Moore, K.A. Mauritz, Polymer, **39**, (1999) 5961-5972
- ⁵⁸ C.A. Wilkie, J.R. Thomsen, M.L. Mittleman, J. Appl. Pol. Sci. **42**, (1991) 901-909
- ⁵⁹ S.R. Samms, S. Wasmus, R.F. Savinell, J. Electrochem. Soc. **143**, (1996) 1498-1504
- ⁶⁰ Q. Deng, R.B. Moore, K.A. Mauritz, J. Appl. Pol. Sci., **68**, (1998) 747-763
- ⁶¹ I. D. Stefanithis, K. A. Mauritz, Macromolecules **23**, (1990), 2397-2401
- ⁶² S. de Almeida, Y. Kawano, J.of Thermal Anal. and Calorim. **58**, (1999) 569-577
- ⁶³ K.A. Page, K.M. Cable, R.B. Moore, Macromolecules **38**, (2005), 6472-6484
- ⁶⁴ Polymer Handbook. 4th edition. Wiley-Interscience. 1999
- ⁶⁵ N. G. McCrum, J. Pol. Sci. **34**, (1959), 355-369
- ⁶⁶ K.D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, J. Maier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **293** (1993), 273-281
- ⁶⁷ Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, (2004)
- ⁶⁸ C. del Rio, J. R. Jurado, J. L. Acosta, Polymer **46**, (2005) 3975-3985
- ⁶⁹ S. J. Paddison, Ann. Rev. Mater. Res. **33**, (2003) 289
- ⁷⁰ R. Mohr, V. Kudela, J. Schauer, K. Richau, Deslination **147** (2002) 191-196

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS MEMBRANAS sSEBS Y sSEBS HÍBRIDAS

3.3.1. ABSORCIÓN DE AGUA Y CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO

Los resultados de las medidas de absorción de agua, capacidad de intercambio iónico obtenida por valoración y por análisis elemental se muestran en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Absorción de agua y capacidad de intercambio iónico, obtenida por valoración y por análisis elemental de las membranas sSEBS

Muestra	Absorción agua (%)	IEC (mmol H ⁺ /g membrana seca) Valoración	IEC (mmol H ⁺ /g membrana seca) Análisis elemental	IEC (mol agua/mol SO ₃ H ⁻)
sSEBS	74.3	1.58	1.46	26.12
sSEBS -SIL	69.2	1.42	1.29	27.07
sSEBS -SBA	65.2	1.34	1.29	27.03
sSEBS -SEP	64.4	1.21	1.38	25.92

Como se puede ver en la tabla 3.16, las membranas sSEBS tienen mayor absorción de agua que las membranas Nafion. Lo mismo ocurre con la capacidad de intercambio iónico, donde se han obtenido similares resultados tanto por valoración como por análisis elemental. Un comportamiento idéntico al que ocurría con las membranas Nafion se observa en estas al incorporar las cargas; una reducción de la absorción de agua y de la capacidad de intercambio iónico por la sustitución del 10% del polímero por las cargas.

Diferentes investigadores han mostrado que son necesarias un mínimo de 6 o 7 moléculas de agua por grupo sulfónico para que la conductividad sea suficiente para poder usar la membrana en una PEM.⁷¹ Teniendo en cuenta los resultados experimentales, el número de moléculas de agua por grupo sulfónico es suficiente para poder garantizar una buena conductividad protónica.

3.3.2. MICROSCOPIA ELÉCTRICA DE BARRIDO (SEM)

En las figuras 3.40 a 3.46 se muestran las micrografías para las membranas sSEBS, sSEBS-SIL, sSEBS-SBA y sSEBS-SEP. Se han tomado imágenes de la superficie y del lateral fracturadas en condiciones criogénicas para tener una fractura frágil, evitando la deformación plástica.

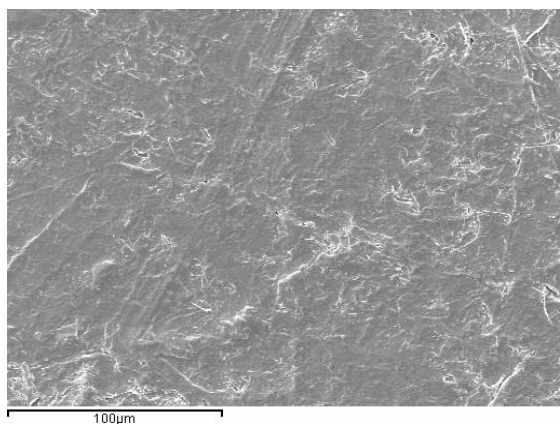
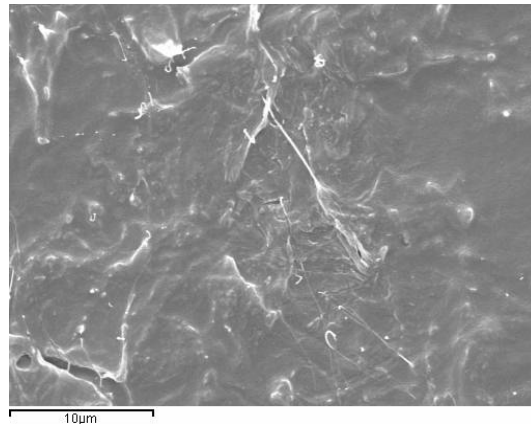


Fig 3.40 sSEBS x500 superficie



sSEBS x3500 superficie

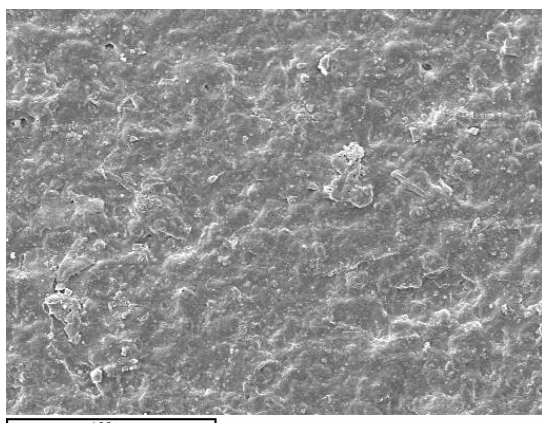
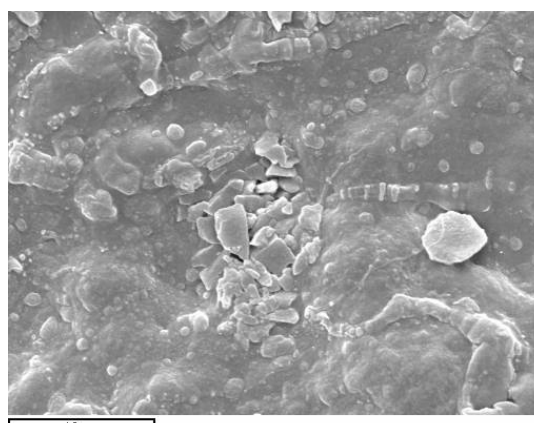


Fig 3.41 sSEBS-SILx500 superficie



sSEBS-SIL x3500 superficie

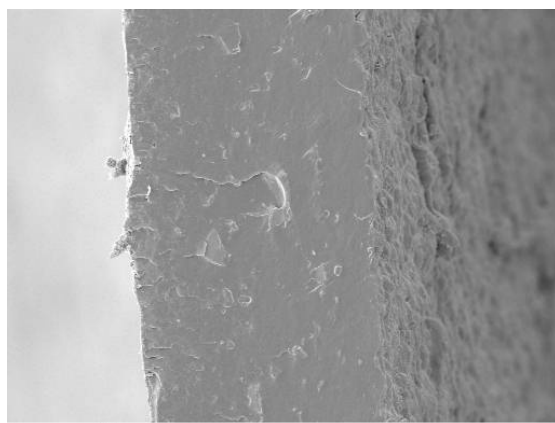
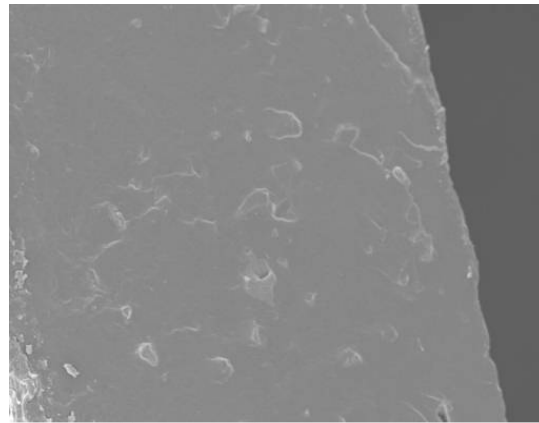


Fig 3.42 sSEBS -SIL x500 lateral



sSEBS-SIL x1000 lateral

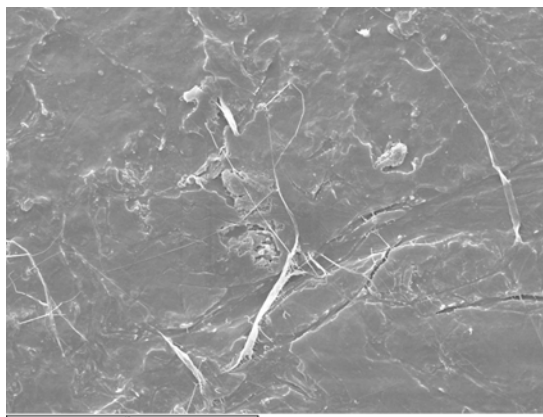
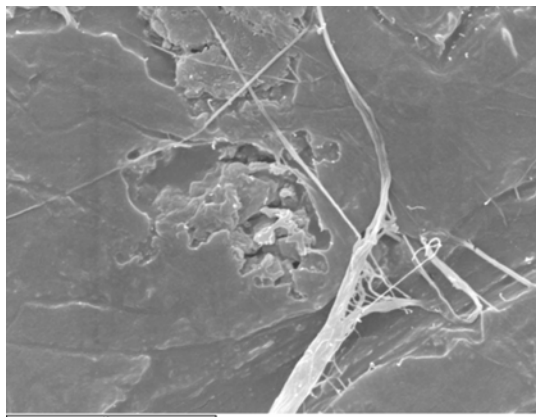


Fig 3.43 sSEBS-SBA x1500 superficie



sSEBS-SBA x5000 superficie

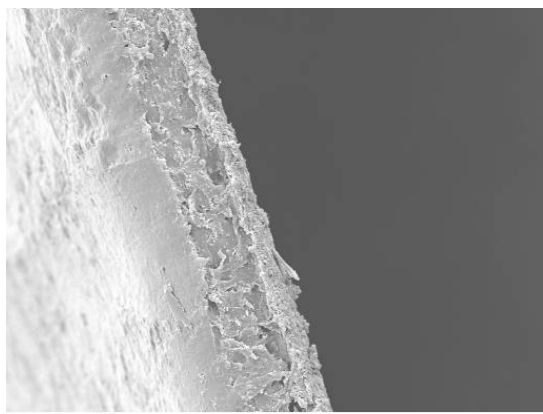
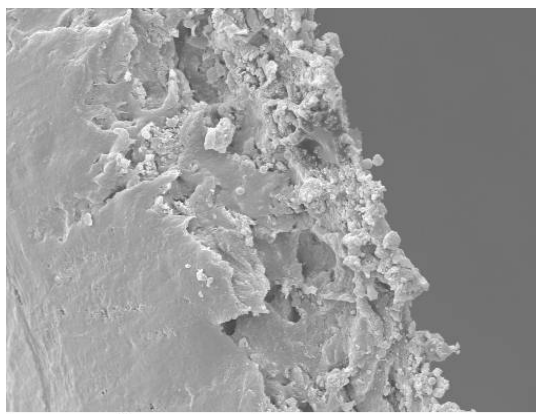


Fig 3.44 sSEBS-SBA x500 lateral



sSEBS-SBA x1500 lateral

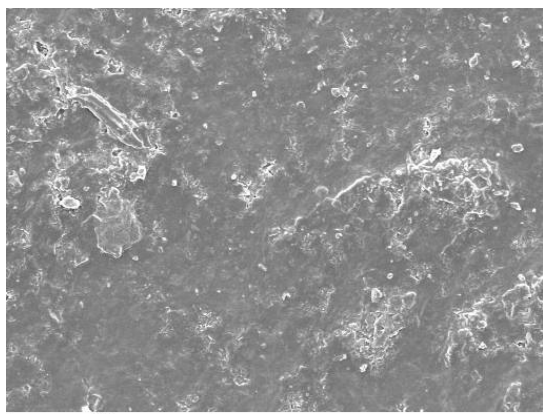
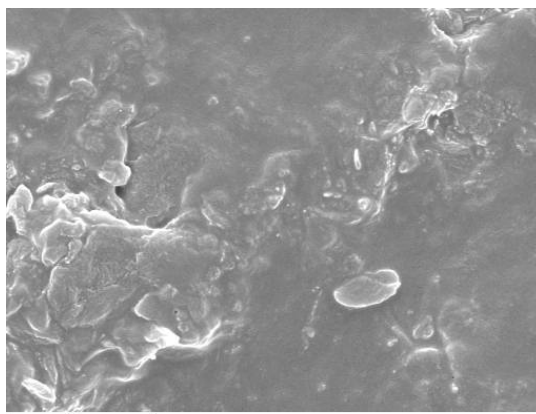
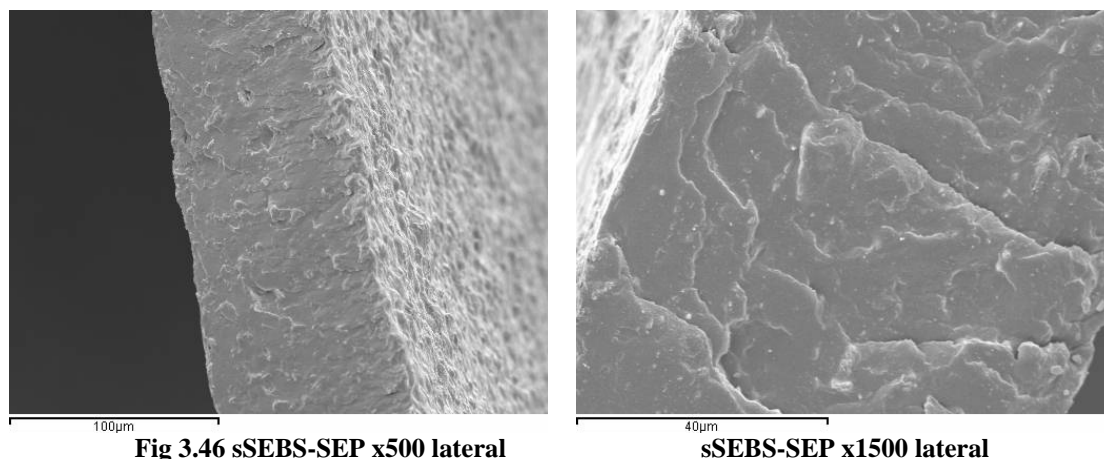


Fig 3.45 sSEBS-SEP x500 superficie



sSEBS-SEP x3500 superficie



La homogeneidad es mayor que en las membranas Nafion dada la mayor velocidad de evaporación del disolvente.

Las micrografías del sSEBS son típicas de un material polimérico.

En las membranas híbridas, se observa como las cargas se distribuyen por igual a lo largo de la sección lateral, no hay sedimentación por la rápida evaporación del disolvente.

En las muestras con SBA-15 y sílica gel se observa, figs 3.41 y 3.43, como se forman aglomerados con las cargas debido a la poca afinidad entre las cargas y el polímero. Entre ambos sólo existe la interacción electrostática por puentes de hidrógeno entre los grupos ácidos del polímero y los grupos ácidos y OH de las cargas. Este fenómeno también se observa en la muestra con SEP, fig 3.45, sin embargo, el polímero envuelve el aglomerado posiblemente debido a una mayor interacción carga-matriz polimérica.

La fractura en todas las muestras ha sido frágil para poder observar el lateral sin deformación plástica. En las muestras con sepiolita la fractura es frágil donde las líneas de fractura son perpendiculares al plano. El corte es más homogéneo lo que indica un material con mayor resistencia mecánica que el caso de la membrana con SBA-15. En la muestra con sílice se observa un comportamiento similar al de la sepiolita. En la SBA-15 se observa una superficie muy irregular indicando que las partículas de SBA-15 no interactúan con el polímero y no actúan de refuerzo.

3.3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los termogramas representados en la figura 3.47 muestran que por debajo de 400°C la pérdida de peso del SEBS es despreciable. Sin embargo, por encima de esta temperatura, el SEBS sufre una degradación masiva a medida que aumenta la temperatura. La pérdida de peso observada en los termogramas para el sSEBS y las membranas híbridas entre 50 y 150°C está presumiblemente asociada con la evaporación de agua presente en el polímero y en las cargas. La pérdida entre 250 y 370°C se corresponde con la degradación de los grupos sulfónico. Por encima de 370°C las membranas sufren una degradación. Una inspección de los termogramas sugiere que la sulfonación confiere estabilidad térmica a las membranas.⁷²

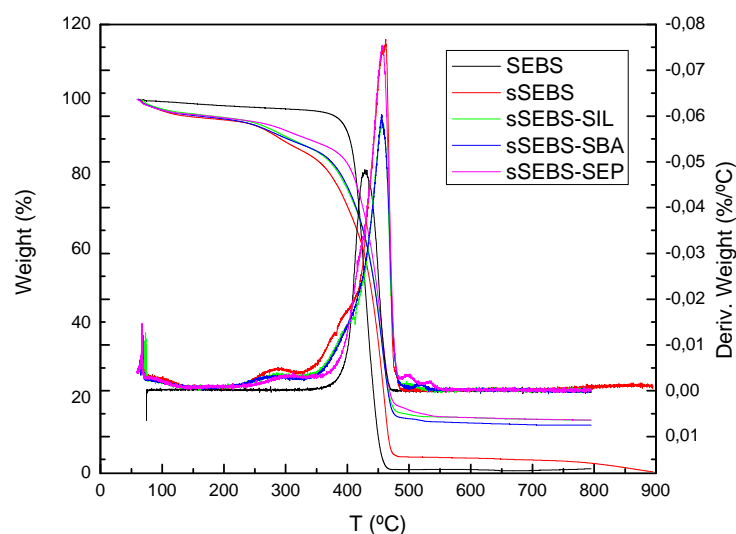


Fig. 3.47 Termogramas de las membranas sSEBS y sSEBS híbridas. La línea continua representa la pérdida de peso en función de la temperatura. La línea discontinua, la primera derivada de la pérdida de peso en función de la temperatura.

En la tabla 3.17 se muestran los porcentajes de pérdida de peso. Se puede observar que el % de pérdida de grupos sulfónico es similar en todas las muestras a pesar de que las muestras híbridas tienen un 10% de polímero menos que el sSEBS. Este resultado está de acuerdo con la medida de la capacidad de intercambio iónico y el análisis elemental que dieron similares resultados de azufre para todas las membranas. En las membranas híbridas se observa otra pérdida de peso después de la descomposición del polímero que corresponde a un 1% en peso. Esto se puede explicar por la pérdida de los grupos orgánicos anclados en las cargas. Las cargas representan aproximadamente el 10% del peso total de la muestra y los grupos orgánicos anclados representan el 10% en peso de la carga, como puede verse en los resultados del TGA de las cargas. Por tanto esta pérdida del 1% puede ser atribuida a estos grupos.

El residuo final en las membranas híbridas es mayor debido a la presencia de las cargas que no se descomponen a las temperaturas del experimento.

Tabla 3.17 % pérdida de peso para las membranas sSEBS y sSEBS híbridas

Muestra	Agua (%peso)	SO ₃ H (%peso)	Polímero (%peso)	Cargas (%peso)	Residuo (%peso)
SEBS	-	-	98.50	-	1.50
sSEBS	4.72	8.01	81.88	-	3.75
sSEBS-SIL	3.68	8.66	72.24	1.14	14.68
sSEBS-SBA	3.56	7.42	73.34	1.02	12.94
sSEBS-SEP	4.17	6.80	70.32	1.37	14.47

En la tabla 3.18 se muestran las temperaturas del máximo de la curva de la primera derivada de la pérdida de peso frente a la temperatura. Como ya se ha indicado, se observa que la sulfonación introduce estabilidad, mientras que no se observa diferencias entre el sSEBS y las membranas híbridas.

Tabla 3.18 Máximo de la curva $d(\% \text{ pérdida de peso})/dT$

Muestra	SO ₃ H (°C)	Polímero (°C)	Cargas (°C)
SEBS	-	428.9	-
sSEBS	289.3	459.8	-
sSEBS-SIL	284.2	456.6	496.2
sSEBS-SBA	285.7	455.9	518.4
sSEBS-SEP	307.2	456.4	497.3

3.3.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En la figura 3.48 se muestran los resultados del DSC. La línea continua corresponde al primer barrido mientras que las discontinuas al Segundo.

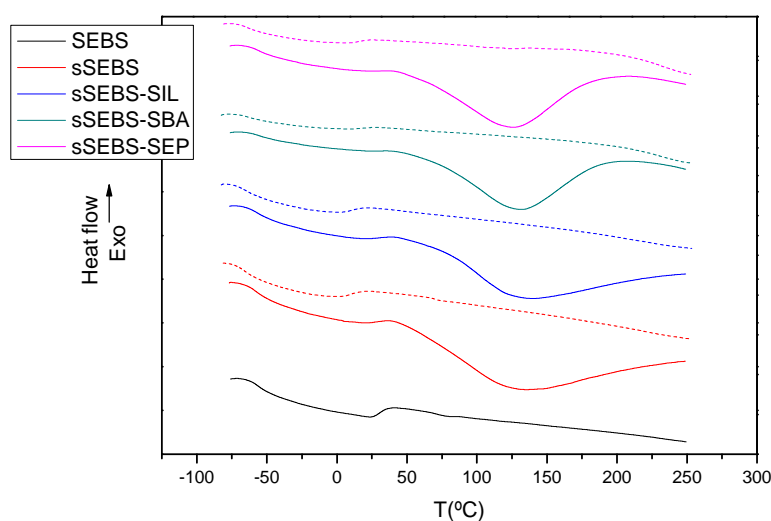


Fig. 3.48 Resultados del DSC SEBS, sSEBS y sSEBS híbrido. La línea continua corresponde al primer barrido mientras que las discontinuas al Segundo. Las curvas se han desplazado para una mejor visualización.

Se observan varias transiciones, algunas de ellas aparecen en los dos barridos mientras que otras desaparecen en el segundo como se explicará a continuación.

-En torno a -50°C se observa una transición endotérmica que puede asignarse a una transición vítrea, T_g .

-A continuación, en torno a 0°C , aparece una fusión.

-En las muestras sulfonadas, se observa una transición endotérmica en el primer barrido, en torno a 100°C , que desaparece en el segundo.

-Finalmente, en el SEBS sin sulfonar, se observa otra transición endotérmica cercana a 90°C que también se asigna a una transición vítrea, T_g .

La primera transición observada se asigna a la transición vítrea de los bloques etilén/butilén (PEB).⁷³ La T_g del PEB permanece invariable tras la sulfonación dado que esta no afecta a estos bloques. La incorporación de las cargas tampoco afecta a esta transición.

La transición observada a 90°C en el SEBS se asigna a la transición vítrea de los bloques estirénicos (PS). Esta transición solo se observa en el SEBS sin sulfonar.⁷⁴

A continuación de la T_g del PEB, aparece el inicio de una fusión. El máximo de la curva se ha tomado como la temperatura de fusión, T_m . Esta fusión ha sido denominada transición β por otros autores⁷⁵. El ancho de la curva y la pequeña área de la fusión sugieren que el tamaño de los cristales presentes en la muestra es muy pequeño como se muestra en la tabla 3.19.

La transición β solo aparece en polímeros semicristalinos.⁷⁴ La naturaleza de esta transición depende de la cristalinidad del polímero.⁷⁵

La transición endotérmica observada en torno a 100°C en el primer barrido en las muestras sulfonadas se podría asignar a dos procesos superpuestos. Por una parte, se debe a la presencia de trazas de agua en las muestras, mientras que por otro lado, a temperaturas más elevadas, a la presencia de interacciones iónicas entre los grupos sulfónico⁷⁶. Estas interacciones no aparecen en el segundo barrido; el agua es eliminada y las interacciones iónicas rotas, aunque se pueden recuperar rehidratando la muestra.

Como existe separación de fase en el polímero debido a la incompatibilidad entre bloques, es de esperar que se observen dos transiciones vítreas, como ocurre con el SEBS. En la práctica, solo se observa la T_g del PEB en las muestras sulfonadas y la del PS que se observa en el SEBS es apenas perceptible.

Las temperaturas de las transiciones para todas las muestras se representan en la tabla 3.19. Los valores han sido obtenidos del segundo barrido. También se ha calculado el calor de fusión asumiendo que el calor de fusión del poliestireno 100% cristalino es de 288 J·g⁻¹.

Tabla 3.19 Temperaturas a las que tienen lugar las transiciones en el DSC de las membranas SEBS.

Muestra	T_g PEB (°C)	T_g PS (°C)	T_m (°C)	ΔH (J·g ⁻¹)	% Cristalinidad
SEBS	-56.28	94.06	21.31	18.98	6.59
sSEBS	-55.91	-	-2.30	20.18	7.01
sSEBS-SIL	-56.88	-	0.30	12.33	4.28
sSEBS-SBA	-56.63	-	-1.57	12.75	4.43
sSEBS-SEP	-55.58	-	1.25	13.28	4.62

Se puede observar que el porcentaje de cristalinidad está entre los valores descritos en la bibliografía para este tipo de muestras.⁷⁴ En el caso de las membranas híbridas, el porcentaje de cristalinidad es inferior al del SEBS sin sulfonar, probablemente debido a la reducción de movilidad de las cadenas inducida por la interacción entre cargas y matriz.

3.3.5. ANÁLISIS MECANO-DINÁMICO (DMA)

Las figuras 3.49, 3.50 y 3.51 muestran, respectivamente, el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas y la δ en función de la temperatura, medidos a la frecuencia de 1 Hz.

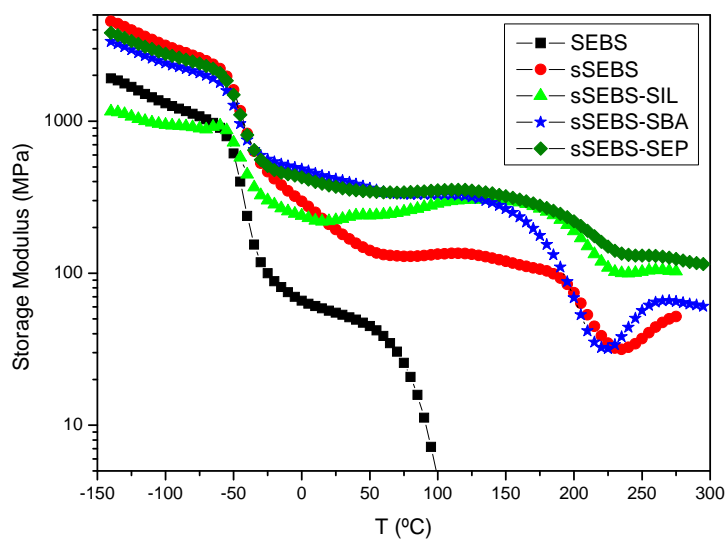


Fig. 3.49 Módulo de almacenamiento de las membranas SEBS en función de la temperatura a 1 Hz

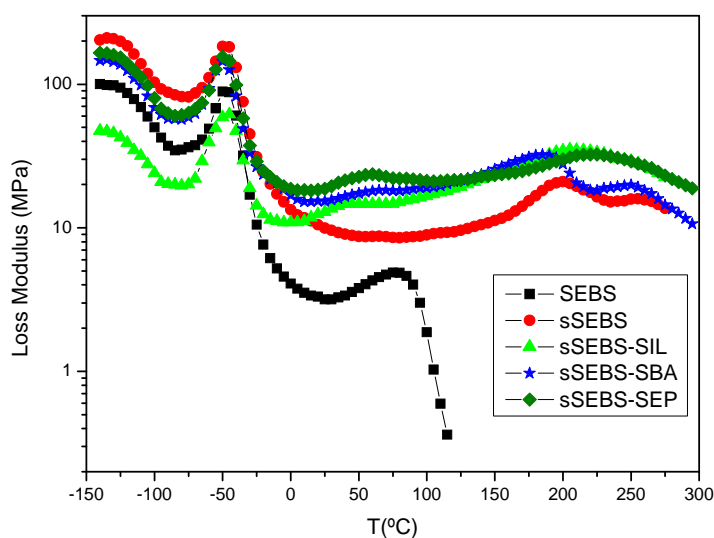


Fig. 3.50 Módulo de pérdidas de las membranas SEBS en función de la temperatura a 1 Hz

Se observan dos transiciones vítreas diferentes correspondientes, una los bloques de etilén/butilén (PEB) a bajas temperaturas y la otra, correspondiente a los bloques estirénicos (PS), a altas temperaturas. Las temperaturas de las relajaciones se han obtenido de las curvas de la $\tan \delta$ a 1 Hz con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

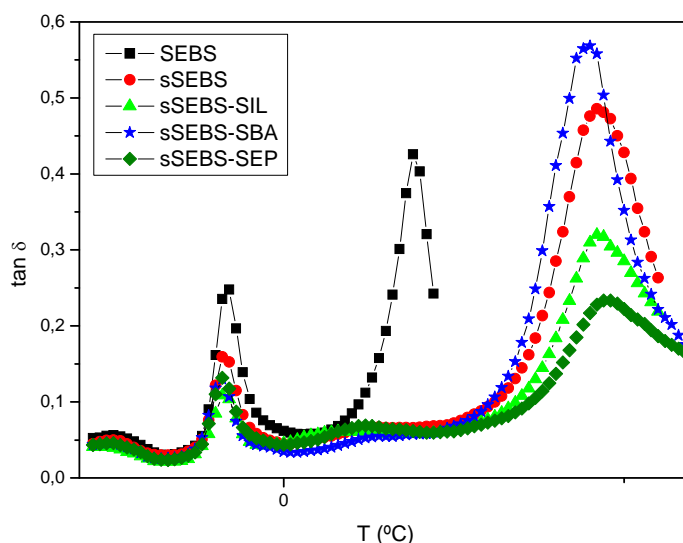


Fig. 3.51 $\tan \delta$ de las membranas SEBS híbridas en función de la temperatura a 1 Hz

Las temperaturas de las transiciones se muestran en la tabla 3.20. Para comparar, se muestran también los valores obtenidos con el DSC. Estos valores son similares y las diferencias que puedan existir provienen de la diferente naturaleza de la respuesta de las muestras a las condiciones experimentales de ambas técnicas.

Tabla 3.20 Temperaturas de las transiciones en las membranas SEBS obtenidas por DSC y DMA

Muestra	Tg PEB (°C)		Tg PS (°C)	
	DSC	DMA	DSC	DMA
SEBS	-56.28	-45.02	94,06	95.59
sSEBS	-55.91	-43.37	-	232.12
sSEBS-SIL	-56.88	-43.21	-	230.14
sSEBS-SBA	-56.63	-45.91	-	224.15
sSEBS-SEP	-55.58	-45.47	-	237.87

Excepto por la altura del máximo, la Tg de la fase PEB es prácticamente invariante. Este resultado sugiere que ni la sulfonación ni la incorporación de las cargas interfieren en la movilidad de las cadenas en las regiones del PEB. Esto es una evidencia indirecta de que las cargas están alojadas principalmente en los dominios estirénicos.

Por otra parte, la transición vítrea del PS viene afectada por la formación del ionómero y también por la incorporación de las cargas, en el caso de la sepiolita, aumentando su valor. Es razonable pensar que cuando los grupos iónicos se incorporan al polímero, las interacciones electrostáticas resultantes impiden la movilidad de las cadenas en estos dominios.⁷⁷ Además, en el caso de los sistemas híbridos, es necesario considerar la reducción de la movilidad causada por la presencia de la carga⁷⁶.

En la curva E' vs T, se observa un plateau cauchoso, entre las dos transiciones vítreas citadas. El valor del módulo de este plateau es superior en el caso de las muestras sulfonadas. La sulfonación introduce fuertes interacciones por enlace de hidrógeno entre los diferentes bloques de PS restringiendo la movilidad de las cadenas,

lo que puede conducir a un aumento del módulo de este plateau⁷⁸. Otro factor a tener en cuenta es un cambio en la morfología tras la sulfonación que puede causar un aumento del valor del plateau.

3.3.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se observan algunas diferencias entre los espectros del SEBS y de las muestras sulfonadas. Las más importante es la presencia de bandas asociadas a los grupos SO₃H.

Las figuras 3.52 a 3.55 muestran los espectros de las muestras sulfonadas.

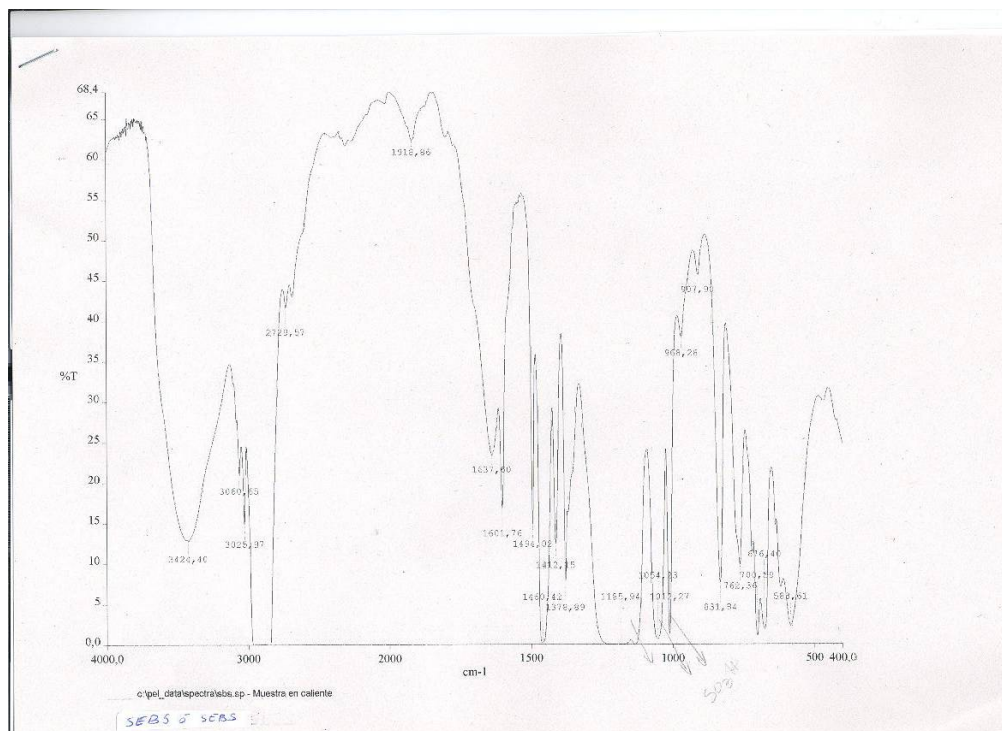


Fig 3.52 Espectro de FTIR del sSEBS.

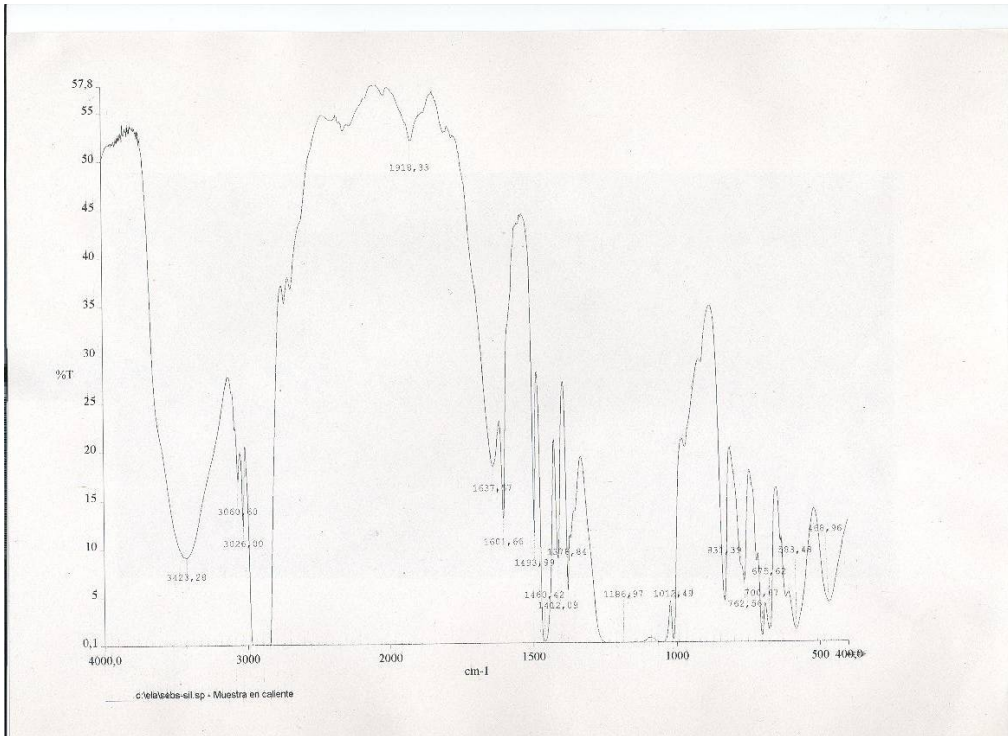


Fig 3.53 Espectro de FTIR del sSEBS -SIL.

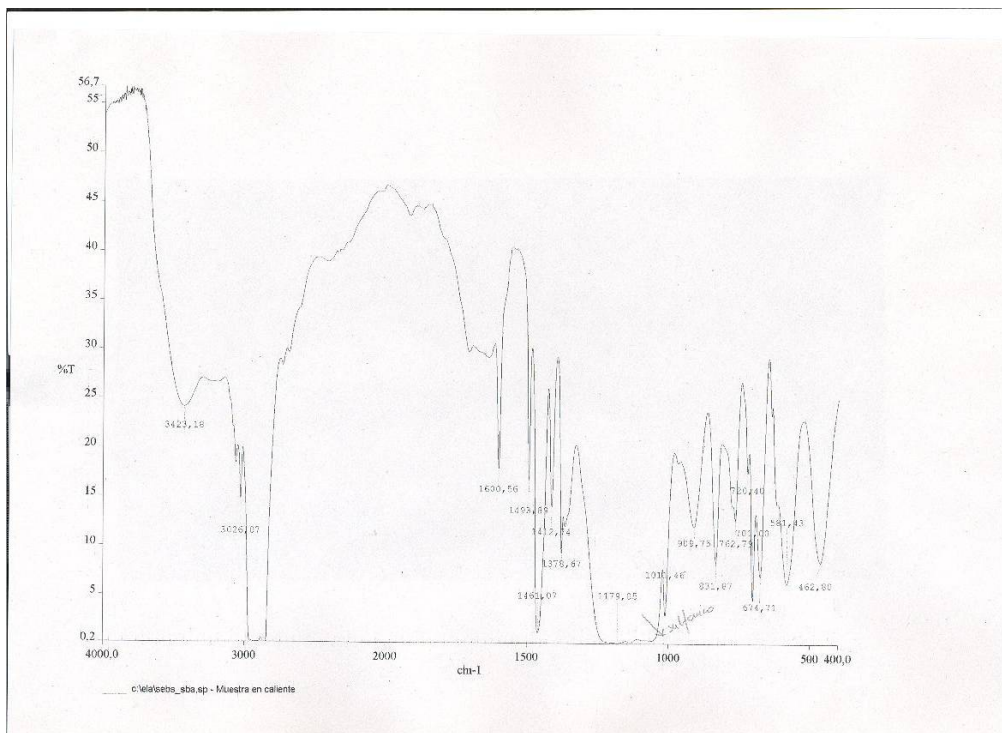


Fig 3.54 Espectro de FTIR del sSEBS-SBA.

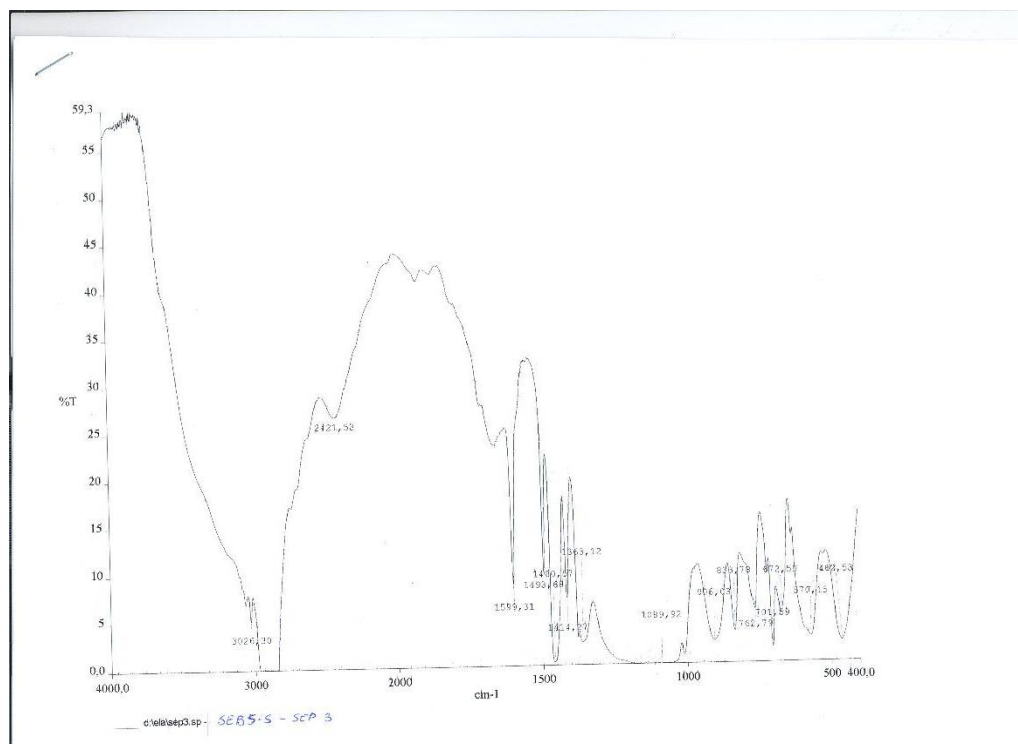


Fig 3.55 Espectro de FTIR del sSEBS-SEP.

A continuación se detallan las bandas más significantes.

La banda que aparece a 463 cm^{-1} se asigna a la flexión del enlace Si-O-Si. Esta banda solo está presente en las muestras híbridas, como era de esperar. Otras bandas asociadas a los silicatos están enmascaradas por las bandas de los grupos sulfónico en la región de $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$.

Las bandas intensas a 700 y 762 cm^{-1} en todas las muestras confirman la presencia de un anillo aromático monosustituido. Estas bandas se deben a la vibración fuera del plano del enlace C-H y a la deformación fuera del plano del anillo aromático respectivamente.

En las muestras sulfonadas aparece una banda a 830 cm^{-1} indicando la presencia de un grupo fenilo disustituido por la sulfonación de los anillos aromáticos.⁷⁹

Las bandas más características asociadas con los grupos SO_3H son la distorsión simétrica y antisimétrica del $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ que aparecen en el intervalo $1250\text{-}1140\text{ cm}^{-1}$ y $1070\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El aumento de la intensidad de la banda ancha entre 1600 y 1800 cm^{-1} se cree que viene asociado con la distorsión del enlace O-H de los grupos sulfónico hidratados.⁷⁶ La banda correspondiente al agua aparece en el intervalo $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ en las muestras sulfonadas.

La banda a 1600 cm^{-1} presente en todas las muestras corresponde a la vibración de alargamiento de los anillos aromáticos.

En cuanto a las muestras con las cargas, el espectro está mejor resultado en las muestras SEBS-SBA y SEBS-SIL lo que indica una mejor interacción entre la carga y el polímero que en el caso de la muestra con sepiolita.

Las bandas asociadas a la sílica aparecen la mayoría en la misma región que las bandas asociadas a los grupos SO_3H . Estas últimas son más intensas llegando incluso a saturar el detector del equipo y enmascarando las bandas de la sílica.

3.3.7. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD PROTÓNICA

3.3.7.1 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA

Las figuras 3.56 a 3.59 muestran los diagramas de Nyquist de las membranas sSEBS y sSEBS híbridas. El hecho que en la región de altas frecuencias los arcos intersecten el eje de abscisas parece descartar contribuciones inductivas a la impedancia medida. La gráfica permite determinar la resistencia protónica, R_0 , a partir de la intersección del arco con el eje de abscisas.

La interpretación de los resultados en términos de un circuito equivalente es similar a la que se hizo con las membranas Nafion. Al igual que se hizo con las membranas Nafion, se empleó un segundo arco para un mejor ajuste de los datos experimentales. El exponente del elemento de fase constante indica la complejidad del proceso de polarización, siendo esta mayor cuando menor es el valor del exponente. Los parámetros de los circuitos se muestran en la tabla 3.21.

La microestructura del sSEBS completamente hidratado posiblemente consista en dominios estirénicos sulfonados hidrofílicos dispersos en una matriz hidrofóbica de etilén/butilén. Los clusters del ionómero hidratados forman canales de percolación a través de los cuales tiene lugar el transporte iónico. La estabilidad mecánica de las membranas de sSEBS viene dada por la fase elastomérica no sulfonada.

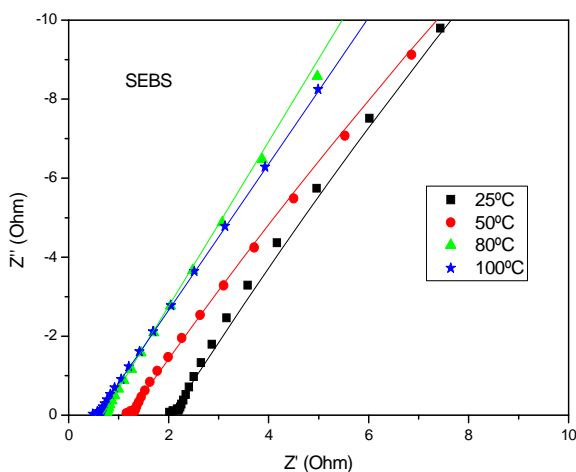


Fig. 3.56 Diagrama de Nyquist de la muestra sSEBS mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

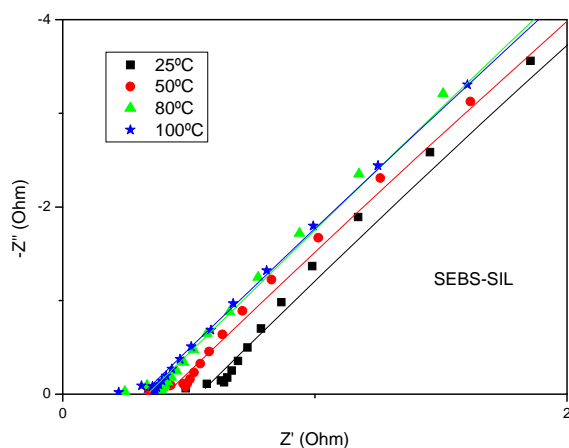


Fig. 3.57 Diagrama de Nyquist de la muestra sSEBS-SIL mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

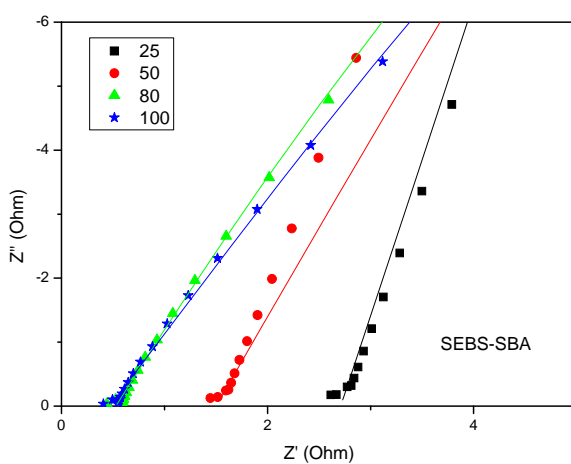


Fig. 3.58 Diagrama de Nyquist de la muestra sSEBS-SBA mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

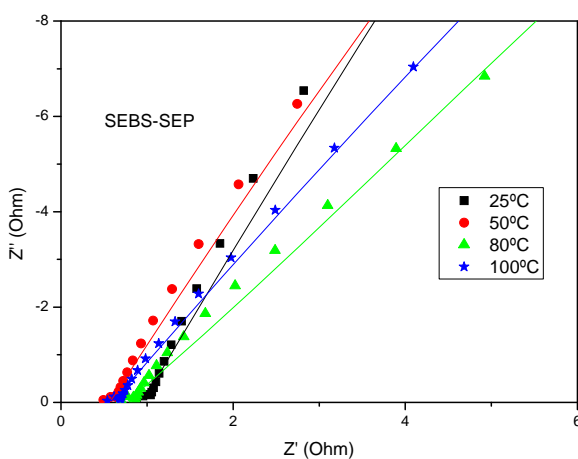


Fig. 3.59 Diagrama de Nyquist de la muestra sSEBS-SEP mostrando los circuitos equivalentes ajustados a los resultados experimentales en función de la temperatura.

La semejanza en la conductividad de las membranas de sSEBS y las membranas híbridas indica que las cargas no interrumpen los canales de percolación que se forman en el sSEBS completamente hidratado.

Tabla 3.21 Parámetros del ajuste del circuito equivalente y conductividad obtenida para las membranas sSEBS y sSEBS híbridas

SEBS									
	R_0 (Ohm)	R_1 (Ohm)	τ_1	n_1	R_2 (Ohm)	τ_2	n_2	e(mm)	σ (S/cm)
25	2,06E+00	1,30E+02	3,56E-06	7,13E-01	6,42E+02	1,51E-05	6,78E-01	2,54E-01	1,57E-02
50	1,21E+00	8,15E+01	6,11E-06	6,80E-01	8,91E+02	1,30E-05	6,81E-01	2,54E-01	2,68E-02
80	6,73E-01	9,34E+03	7,67E-06	6,96E-01	2,17E+03	4,30E-05	7,75E-01	2,54E-01	4,80E-02
100	5,57E-01	1,92E+04	6,06E-06	6,82E-01	6,56E+02	2,07E-03	1,00E+00	2,54E-01	5,80E-02
SEBS-SIL									
	R_0 (Ohm)	R_1 (Ohm)	τ_1	n_1	R_2 (Ohm)	τ_2	n_2	e(mm)	σ (S/cm)
25	5,43E-01	7,48E+01	3,94E-06	7,83E-01	3,47E+03	5,10E-06	7,61E-01	1,79E-01	4,20E-02
50	4,09E-01	4,49E+01	1,05E-05	8,05E-01	3,33E+03	5,87E-06	7,42E-01	1,79E-01	5,58E-02
80	3,36E-01	5,63E+01	3,17E-05	8,02E-01	3,25E+03	1,01E-05	7,59E-01	1,79E-01	6,79E-02
100	3,15E-01	3,57E+01	3,80E-05	7,32E-01	4,94E+03	1,57E+05	7,87E-01	1,79E-01	7,23E-02
SEBS-SBA									
	R_0 (Ohm)	R_1 (Ohm)	τ_1	n_1	R_2 (Ohm)	τ_2	n_2	e(mm)	σ (S/cm)
25	2,71E+00	7,39E+02	1,81E-06	9,15E-01	3,42E+03	1,50E-06	8,32E-01	1,42E-01	6,69E-03
50	1,50E+00	1,05E+02	1,08E-03	9,41E-01	1,08E+03	5,73E-07	7,82E-01	1,42E-01	1,21E-02
80	5,27E-01	1,43E+01	2,77E-05	8,15E-01	3,25E+03	8,15E-06	7,45E-01	1,42E-01	3,44E-02
100	4,68E-01	6,09E+00	7,81E-05	8,80E-01	6,81E+03	6,88E-06	7,02E-01	1,42E-01	3,87E-02
SEBS-SEP									
	R_0 (Ohm)	R_1 (Ohm)	τ_1	n_1	R_2 (Ohm)	τ_2	n_2	e(mm)	σ (S/cm)
25	9,46E-01	1,72E+02	3,43E-06	8,28E-01	4,31E+03	2,92E-06	7,74E-01	1,36E-01	1,83E-02
50	5,64E-01	7,03E+01	6,32E-06	8,41E-01	2,03E+03	3,73E-06	7,43E-01	1,36E-01	3,07E-02
80	7,57E-01	2,14E+01	8,10E-05	9,97E-01	3,21E+02	3,82E-06	6,23E-01	1,36E-01	2,29E-02
100	5,97E-01	1,35E+02	8,88E-06	7,26E-01	1,75E+03	1,26E-05	7,04E-01	1,36E-01	2,90E-02

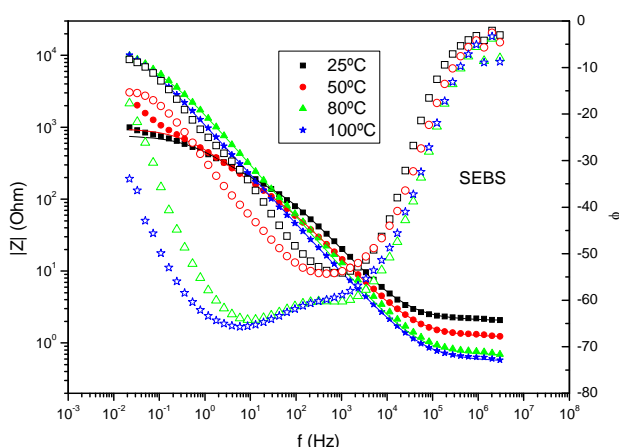


Fig. 3.60 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana sSEBS para las diferentes temperaturas medidas.

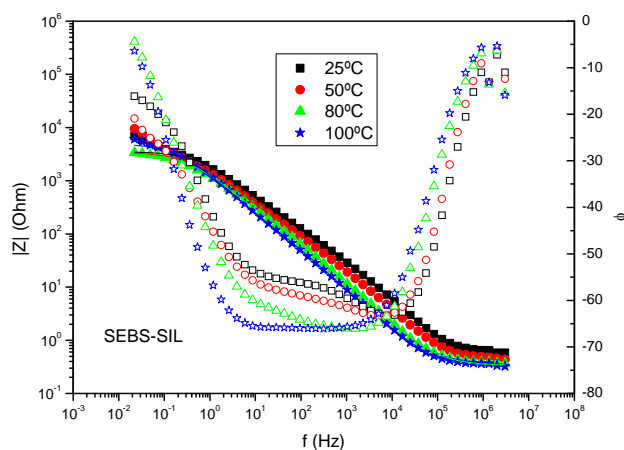


Fig. 3.61 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana sSEBS-SIL para las diferentes temperaturas medidas.

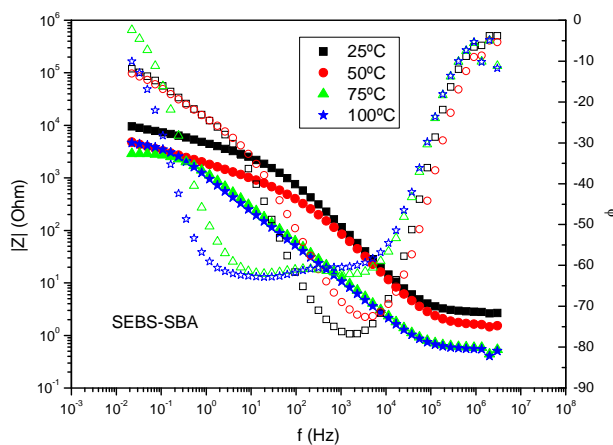


Fig. 3.62 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana sSEBS-SBA para las diferentes temperaturas medidas.

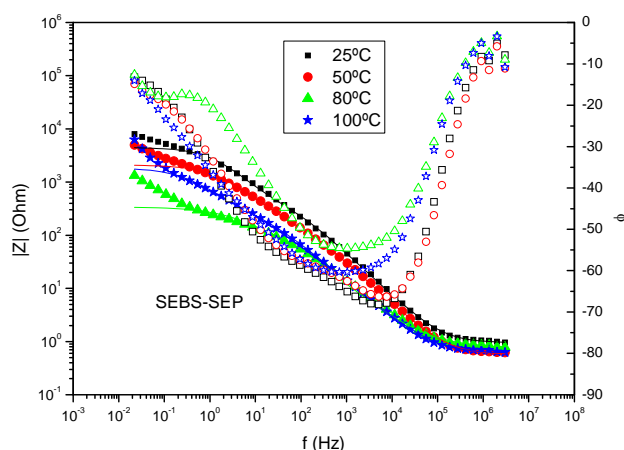


Fig. 3.63 Diagramas de Bode representando la conductividad y el ángulo de fase en función de la frecuencia de la membrana sSEBS para las diferentes temperaturas medidas.

En la tabla 3.22 se muestran las conductividades obtenidas a partir de los diagramas de Bode. Puede observarse que son similares a las obtenidas a partir del ajuste del circuito equivalente a los datos experimentales.

Tabla 3.22 Conductividad de las muestras sSEBS y sSEBS híbridas en función de la temperatura obtenidas de los diagramas de Bode.

T (°C)	σ (S/cm)			
	25	50	80	100
sSEBS	1,49E-02	2,48E-02	4,28E-02	5,12E-02
sSEBS-SIL	3,54E-02	4,64E-02	5,79E-02	6,23E-02
sSEBS -SBA	6,49E-03	1,12E-02	3,09E-02	3,29E-02
sSEBS -SEP	1,67E-02	2,68E-02	2,04E-02	2,53E-02

La conductividad del sSEBS-SIL es superior a del resto de muestras. Si bien, no existen grandes diferencias en las conductividades medidas, algo de esperar ya que las diferencias en las capacidades de intercambio iónico no son demasiado grandes como ya se vio en el apartado correspondiente. En cuanto a la variación con la temperatura, se observa como aumenta la conductividad con la temperatura excepto en la muestra con sepiolita donde se midió un valor estable a partir de 50°C.

3.3.7.2 CORRIENTE CONTINUA

La conductividad de las membranas se midió también en corriente continua utilizando un dispositivo de medida de 4 puntas. Una corriente I entre dos puntos adyacentes, genera una diferencia de potencial ΔV entre los otros dos puntos que es medida. Representando ΔV vs I para diferentes valores de ΔV , se obtiene una línea recta de cuya pendiente se determina la resistencia protónica. La conductividad obtenida por este método para las membranas híbridas equilibradas con diferentes grados de humedad se muestra en la figura 3.53. Se puede ver que la conductividad es bastante menor cuando las muestras están en ambientes de baja humedad relativa. Sin embargo, la conductividad aumenta rápidamente en atmósferas a partir del 70% de humedad, sugiriendo que existe un nivel crítico de agua necesaria para que tenga lugar el transporte protónico a través de la membrana. Los canales iónicos de percolación parecen no formarse en atmósferas por debajo del 70% de humedad.

La comparación entre las conductividades en corriente alterna y continua para las membranas completamente hidratadas se muestra en la tabla 3.23. Se puede observar que la conductividad en corriente continua es algo inferior. La polarización de los electrodos en corriente continua puede ser la respuesta a este hecho.

Tabla 3.23 Comparación de las conductividades obtenidas en corriente alterna (AC) y en corriente continua (DC). Muestras saturadas de agua.

Muestra	σ (S/cm)	
	AC	DC
sSEBS-SIL	3.44E-2	3.07E-2
sSEBS-SBA	6.90E-2	3.39E-2
sSEBS-SEP	3.54E-2	1.35E-2

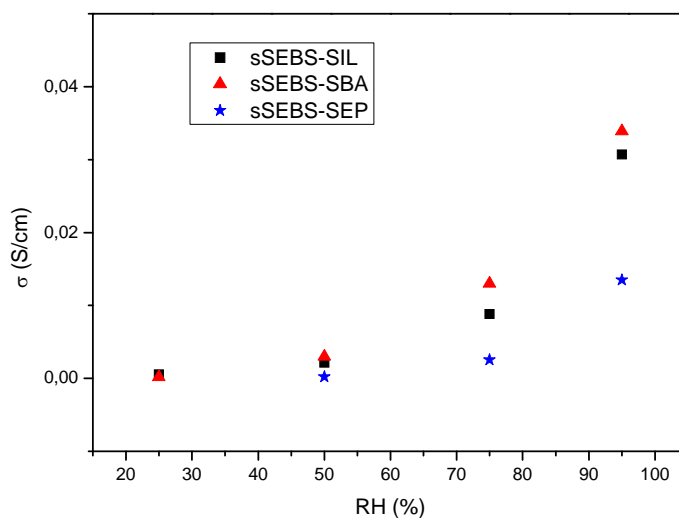


Fig. 3.64 Conductividad en corriente continua de las membranas sSEBS híbridas equilibradas en atmósferas de diferentes grados de humedad relativa.

3.3.8. REFERENCIAS

⁷¹J.B. Mecham, Direct polymerization of sulfonated Poly(arylene ether) random copolymers and poly(imide) sulfonated poly(arylene ether) segmented copolymers: new candidates for proton exchange membrane fuel cell material systems. 2001. Tesis doctoral.

⁷²F.J. Fernández-Carretero, V. Compañ, E. Riande, *J. of Pow. Sourc.* **173** (2007) 68–76

⁷³Polymer Handbook. 4th edition. Wiley-Interscience. 1999

⁷⁴C. A. Sierra, C. Galan, J. G. Fatou, M. D. Parellada, J. A. Barrio, *Polymer* **38**, (1997) 4325-4335

⁷⁵E. Passaglia, S. Ghetti, F. Picchioni, G. Ruggeri, *Polymer* **41**, (2000) 4389-4400

⁷⁶C. del Rio, J. R. Jurado, J. L. Acosta, *Polymer* **46**, (2005) 3975-3985

⁷⁷K. A. Mauritz, R. F. Storey, D. A. Mountz, D. A. Reuschle, *Polymer* **43**, (2002) 4315-4323

⁷⁸K. A. Mauritz, R. I. Blackwell, F. L. Beyer, *Polymer* **45**, (2004) 3001-3016

⁷⁹Socrates, G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, (2004)

4. ENSAYOS DE POLARIZACIÓN EN MONOCELDA

4.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTROCATALIZADOR (MEA'S).

El ensamble membrana-electrocatalizador (MEA), es una estructura de cinco capas, es la estructura fundamental de una pila de combustible. En el centro de la estructura de la MEA se encuentra la membrana de conducción protónica; a los lados se encuentran los electrodos y a los extremos se encuentran los difusores de gases.

La primera etapa en la preparación de los ensambles membrana electrocatalizador fue la limpieza química y activación de la membrana de conducción protónica. Este proceso tiene como objetivo eliminar residuos de disolventes orgánicos y cationes remanentes de la síntesis del ionómero y de la polimerización de la membrana. La limpieza consistió en mantener sumergida a la membrana en las siguientes soluciones en el orden que se enumeran:

- 1) Peróxido de hidrógeno al 3% a 80°C por una hora.
- 2) Agua destilada a 80°C por una hora.
- 3) Ácido sulfúrico 2M a 80°C por una hora.
- 4) Agua destilada a 80°C por una hora.

Entre cada uno de los baños químicos las membranas se lavaron con agua destilada. El orden de los lavados garantiza la eliminación de contaminantes por parte del H₂O₂ y posteriormente la saturación de iones móviles (protones). Las membranas de conducción protónica así tratadas se conservaron en agua destilada hasta antes de su utilización.

La siguiente etapa en la formación de la MEA fue la preparación de la suspensión o tinta electrocatalítica. La tinta electrocatalítica está compuesta de un electrocatalizador mezclado o soportado en carbón Vulcan (Cabot XC-72R), etanol como disolvente y una dilución de Nafion® ionómero al 5% peso (Aldrich). El carbón Vulcan es un tipo de grafito nanoparticulado (~20 nm). El carbón Vulcan es necesario para asegurar la conductividad electrónica dentro del electrodo, mientras que el polielectrolito asegura la conductividad protónica.

Se prepararon tintas electrocatalíticas de composición constante de Pt para los ánodos de las diferentes MEA's. La forma del platino utilizado consistió de nanopartículas de Pt (~5 nm) soportadas en carbón Vulcan al 10% peso, comercialmente conocido como Pt-E TEK (de ElectroChem). La formulación de la tinta anódica fue: 0.8 mgPt ETEK 10% cm⁻²; 10μL Nafion 5% cm⁻² (ionómero) y 300μL etanol cm⁻². Es importante observar que existe una cantidad óptima de electrolito sólido (Nafion® ionómero) en el electrodo, que maximiza la utilización del electrocatalizador y minimiza las limitaciones de transporte de masa. Se ha encontrado que este contenido óptimo es independiente de la carga de electrocatalizador puro, pero sí dependiente de la carga del material de dispersión o soporte (Carbon Vulcan). Las cantidades de cada uno de los componentes empleados en la formulación de las tintas catalíticas siguen la misma proporción Carbon Vulcan/ Nafion®/ Etanol optimizada para la tinta de Pt de los ánodos. Una proporción adecuada para la construcción de un ensamble de Nafion, Nafion con cargas y SEBS con cargas es la de emplear una carga de dispersión de 0.5 mg/cm².

Para homogenizar las tintas electrocatalíticas y facilitar el proceso de depósito sobre la membrana de conducción protónica, las tintas se someten, en primer lugar, a una agitación en ultrasonido durante aproximadamente media hora hasta obtener una suspensión homogénea. La siguiente etapa en la elaboración de la MEA consiste en depositar la tinta electrocatalítica. En esta etapa existen dos opciones, depositar la tinta directamente sobre la membrana de conducción protónica o sobre los difusores de gases.^{80,81} Sin embargo, se ha observado que depositar la tinta o suspensión sobre la membrana de conducción protónica produce un mejor desempeño de la MEA cuando se utiliza papel Toray como difusor de gases. Los métodos para depositar la suspensión son variados: pintado, aspersión, electrodeposición, electrospray, etc.^{81,82,83,84} De todos ellos uno de los más utilizados por su homogeneidad es el método de depósito por aspersión, mediante un dispositivo semiautomático diseñado y construido para dicho fin (figura 4.1) Las tintas electrocatalíticas fueron colocadas en la parte superior de un aerógrafo que sirvió como mecanismo aspersor. Las membranas de conducción protónica se colocan sobre un plato situado directamente debajo de la punta del aspersor. Este plato tiene movimientos programables en los ejes x - y , además de giros de 90° para depositar la tinta en forma de cuadros del tamaño deseado. El área depositada en las MEA's en ánodo y cátodo es variable dependiendo del tamaño de celda del equipo de pruebas. En nuestro caso dicha área fue de 5 cm^2 en ambas caras.



Fig. 4.1 Fotografía mostrando el dispositivo para la deposición de la tinta electrocatalítica sobre la membrana

La etapa final en la elaboración de las MEA's es la unión de los difusores de gases con la membrana de conducción protónica depositada con electrocatalizadores. Como difusores de gases se suele utilizar papel de carbón tratado con teflón, comercialmente disponible como *Toray paper* (ElectroChem). Con el fin de hacer un buen contacto entre los difusores de gases y prevenir resistencias óhmicas con la membrana, las MEA's suelen someterse a un proceso de prensado en caliente.^{80,81}

Este proceso se realiza en una prensa con calentamiento programable (Figura 4.2). Las condiciones de prensado en caliente idóneas son las de una temperatura de 120°C y una presión de 4.3 bar durante 5 min. La temperatura del prensado en caliente se corresponde con la temperatura de transición vítrea del Nafion®. Esta temperatura es elegida para maximizar la integración de la membrana de conducción protónica con el electrocatalizador y el carbón Vulcan®. Durante el proceso de prensado en caliente, gran parte del etanol usado como disolvente se evapora. Sin embargo, es necesario un tiempo adicional de curado de la membrana para asegurarse de obtener el máximo desempeño de las MEA's así elaboradas. Las MEA's ya formadas se almacenan durante

5 días a temperatura ambiente dentro de un humidificador con el fin de favorecer la hidratación de la membrana.



Fig. 4.2 Prensa con calentamiento programable para la obtención de los ensambles membrana electrocatalizador

Con todo lo descrito anteriormente hemos preparado todos los ensambles membrana-electrocatalizador utilizando platino como electrocatalizador en ánodo y cátodo para ser usados como referencia. La carga usada en el ánodo y cátodo es de $0.5 \text{ mgPt ETEK } 10\% \text{ cm}^{-2}$.

4.2. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD DE LA MEA

Los ensambles preparados tanto de las membranas Nafion con cargas como los de las SEBS con cargas, fueron caracterizados en cuanto a la medida de su conductividad, del mismo modo que se hizo con las membranas y que antes ya se ha comentado en el capítulo 3.

Los resultados obtenidos para los ensambles, NAF-SIL, NAF-SBA y NAF-SEP a las temperaturas de 25°C , 50°C , 80°C y 100°C , se muestran en las figuras 4.3, 4.4 y 4.5, respectivamente.

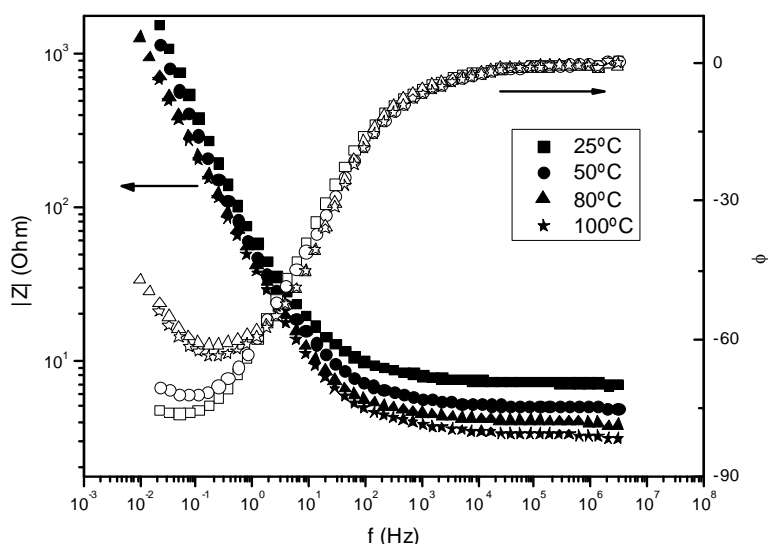


Fig. 4.3 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana NAF-SIL

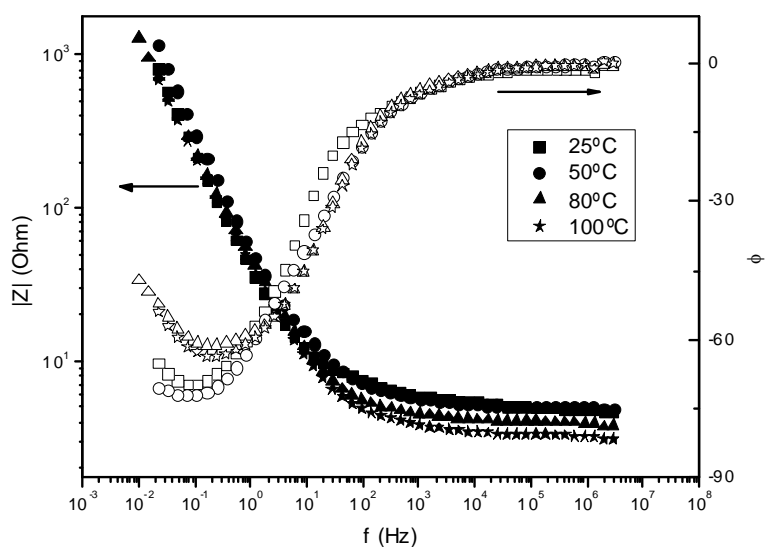


Fig. 4.4 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana NAF-SBA

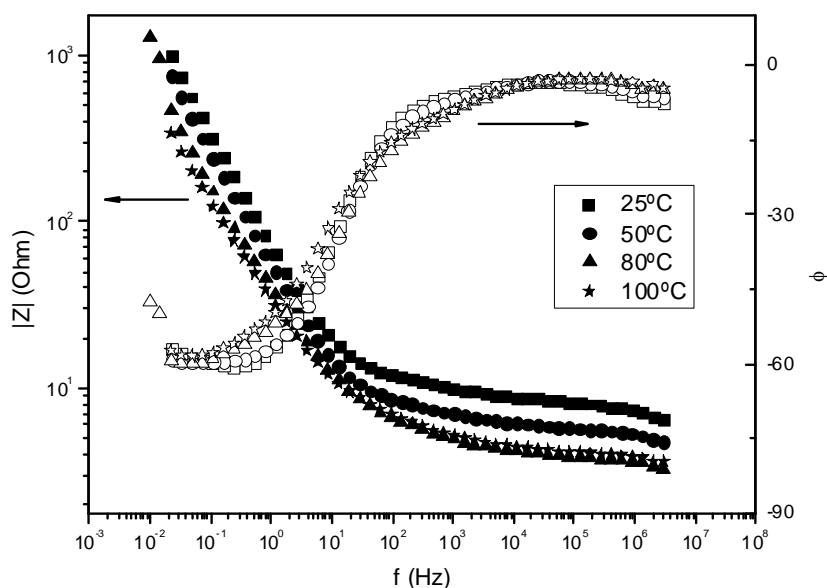


Fig. 4.5 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana NAF-SEP

Una inspección de las figuras anteriores nos muestra que cuando el ángulo de fase tiende a cero el modulo de la impedancia adquiere un valor constante con la frecuencia. Dicho valor es la resistencia de la membrana, que llevado a la ecuación

$$\sigma = \frac{L}{R_0 A} \quad (4.1)$$

donde L , R₀ y A denotan el espesor, resistencia y área de la membrana, permite calcular la conductividad de los ensambles.

Análogamente para las los ensambles construidos con las membranas, SEBS-SIL, SEBS-SBA y SEBS-SEP los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8, respectivamente.

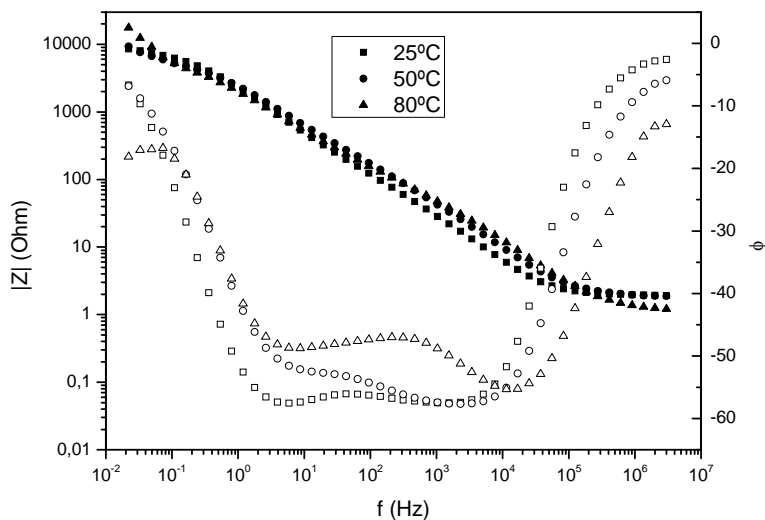


Fig. 4.6 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana SEBS-SIL

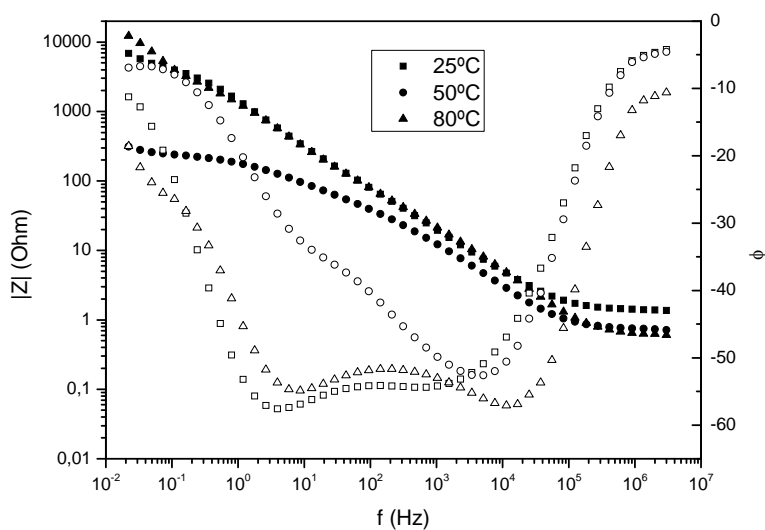


Fig. 4.7 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana SEBS-SBA

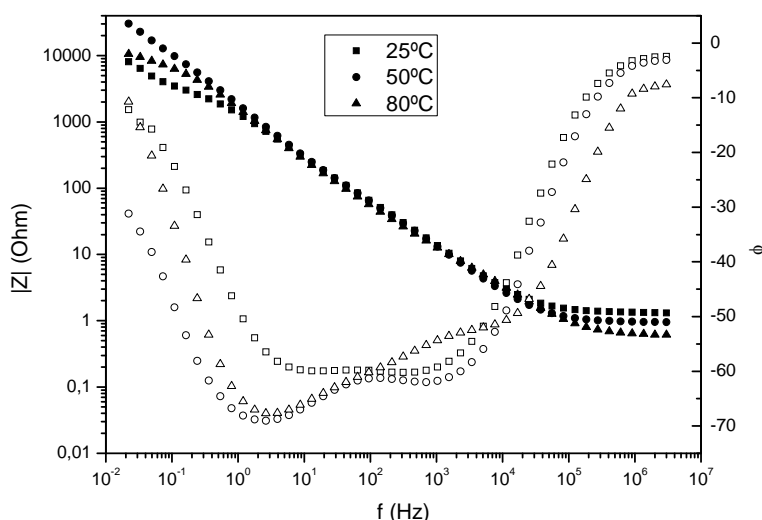


Fig. 4.8 Diagrama de Bode para el ensamble de la membrana SEBS-SEP

En las tablas 4.1 y 4.2 se resumen los valores obtenidos para las resistencias y las conductividades de todas las membranas en función de la temperatura. La tabla 4.3 nos proporciona la información de los espesores de las membranas y las MEA's. Con ellos hemos calculado las conductividades teniendo en cuenta que el área de los electrodos para la medida de las conductividades en todos los casos era de 0.785 cm^2 .

Tabla 4.1 Resistencia en Ω para las membranas directamente sandwichadas entre los electrodos y las MEAs en función de la temperatura

T, (°C)	R, Ω	R, Ω	R, Ω	R, Ω	R, Ω	R, Ω
	SEBS-SIL MEA	NAF-SIL MEA	SEBS-SBA MEA	NAF-SBA MEA	SEBS-SEP MEA	NAF-SEP MEA
25	1.95	2.43	1.40	3.53	1.33	5.39
50	1.91	2.08	0.75	2.56	0.96	3.82
80	1.31	2.29	0.63	2.19	0.63	2.51
100	-	1.88	-	2.32	-	2.67

Tabla 4.2 Conductividad en S/cm para las membranas directamente sandwichadas entre los electrodos y las MEAs en función de la temperatura

T, (°C)	σ , S/m	σ , S/m	σ , S/m	σ , S/m	σ , S/m	σ , S/m
	SEBS-SIL MEA	NAF-SIL MEA	SEBS-SBA MEA	NAF-SBA MEA	SEBS-SEP MEA	NAF-SEP MEA
25	1.30	0.79	1.30	0.86	1.50	0.46
50	1.40	1.14	2.40	1.19	2.00	0.65
80	1.90	1.45	2.90	1.39	3.10	0.99
100	-	1.77	-	1.31	-	0.93

Tabla 4.3 Valores medidos para los espesores de las membranas y las MEAs.

Membrana	L(membrana) (μm)
NAF-SIL	151.6
NAF-SBA	172.9
NAF-SEP	125.0
SEBS-SIL	198.0
SEBS-SBA	145.0
SEBS-SEP	154.0

4.3. CURVAS DE POLARIZACIÓN: TENSIÓN-INTENSIDAD Y POTENCIA-INTENSIDAD.

Los ensambles descritos anteriormente fueron caracterizados colocándolos dentro de la estructura de una pila de combustible (ElectroChem FC05-01SP-REF) (Figura 4.9). Esta monopila es la forma más sencilla de construcción de una pila de combustible.⁸⁵ Consta de dos platos monopolares de grafito pirolítico no poroso. Estos platos también funcionan como colectores de corriente. En los platos monopolares se encuentran maquinados los campos de flujo de gases, con un área de 5 cm² y dispuestos en forma de serpentin. Adyacentes en la parte externa de los platos monopolares, se colocan los platos finales; estos le dan soporte mecánico a todo el conjunto de la pila de combustible. Esta monopila cuenta con parches o sellos térmicos para que el sistema quede perfectamente estanco a los gases a las temperaturas de trabajo. En arreglos o *stacks* de pilas de combustible, no es necesario contar con sistemas de calentamiento. Por el contrario, es indispensable diseñar sistemas de enfriamiento para disipar el calor generado.^{85,86}

Todos los ensambles membrana electrocatalizador fueron caracterizados en un módulo de prueba Fuel Cell Test System 890B de ElectroChem (Figura 4.10). Las variables del sistema fueron controlados por medio del programa Fuel Cell V2.0 de Scribner Associates. En el módulo de prueba se pueden controlar de forma independiente los parámetros experimentales del ánodo y cátodo. Los parámetros controlados son: temperatura de la pila, presión de gases, temperatura de gases, temperatura de humidificación y flujo de gases. El control electroquímico de este módulo de prueba es muy similar a un potencióstato; se impone un potencial a la pila y se observa su respuesta en corriente.

Las MEAs fueron caracterizadas en un intervalo de temperaturas de 25 a 80°C, a una presión de operación de 30psi en ánodo y cátodo, respectivamente. Los flujos de gases utilizados fueron 50 cm³ min⁻¹ para ánodo y cátodo. Se utilizó hidrógeno y oxígeno de alta pureza como gases reactantes, para el ánodo y cátodo, respectivamente, y argón de alta pureza como gas de arrastre. Previamente, los gases reactantes fueron humedecidos al estado de saturación a una temperatura 5°C por encima de la temperatura de operación de la pila de combustible. Este proceso previo se realizó con el fin de compensar las pérdidas de calor que ocurren en los conectores y las tuberías del sistema no aisladas térmicamente.

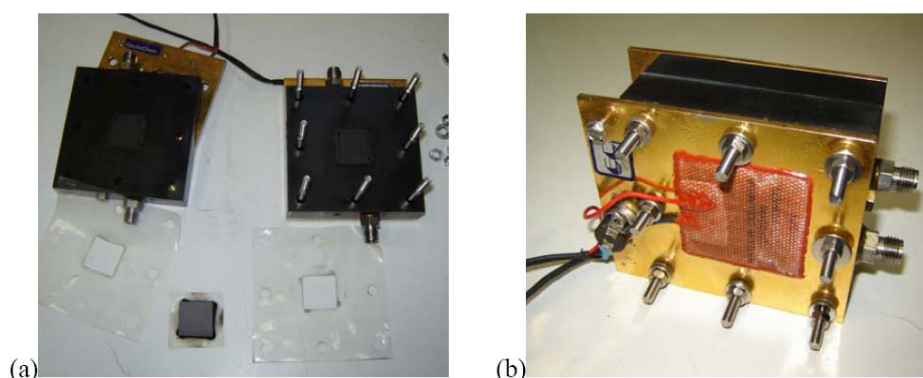


Fig. 4.9 Monopila de combustible ElectroChem FC05-01SP-REF. a) vista de componentes y canales de flujo, b) monopila cerrada preparada para operar.



Fig. 4.10. Fotografía del sistema completo de pruebas de la monocelda (Fuel Cell Test System 890B de Electrochem)

Una vez preparados y caracterizados los ensambles o MEA's en cuanto a su conductividad en estado de saturación, el paso siguiente consistió en la preparación de un proceso de activación adecuado para las MEAs, ello es necesario para obtener un desempeño elevado respondiendo con unos valores óptimos de potencia.

El proceso de activación fue largo, implicó el acondicionamiento de la MEA en cuanto a limpieza del electrocatalizador (Pt-Pt), así como de la correcta hidratación de la membrana. Las MEAs fueron sometidos a sucesivos barridos en potencial, este proceso es semejante a una voltamperometría cíclica. Los barridos fueron llevados a cabo iniciando a temperatura ambiente hasta 80°C; temperatura que corresponde a la temperatura normal de operación de una pila de combustible de baja temperatura con membrana de conducción protónica tipo Nafion.

Para un correcto funcionamiento, las membranas de conducción protónica fueron suficientemente hidratadas para permitir una eficiente conducción protónica. Un exceso o carencia de hidratación causa pérdidas de conducción por inundación o deshidratación, respectivamente.^{87, 80}

Normalmente, la membrana es hidratada por la humedad presente en los gases reactantes y por el agua generada en el cátodo durante la operación de la pila. El proceso de activación fue realizado para todas las MEA's preparadas.

La figura 4.11 es la gráfica típica de desempeño de una pila de combustible. En el eje x se observa la densidad de corriente generada por la pila de combustible. En el eje y izquierdo se muestra el voltaje aplicado a la pila de combustible durante el estudio de desempeño. La velocidad de barrido empleada en todos los experimentos fue de 50 mV s^{-1} . Es recomendable aplicar barridos lentos. Sin embargo, hay un compromiso entre reproducibilidad y tiempo de prueba/ gasto de gases. En el eje y derecho se muestra la densidad de potencia alcanzada por la pila de combustible, obtenido del producto de la densidad de corriente y del voltaje de la pila, ($P=V \cdot i$). Posteriormente la pila de combustible fue sometida a un aumento de temperatura y presión, hasta 80°C y 30 psi en ambos gases reactantes. Existe un aumento en el desempeño del ensamble con el aumento de la temperatura y presión de operación. Las condiciones de operación de una pila de combustible se han fijado en 80°C y 30 psi. Estas condiciones obedecen a las características de óptimo desempeño, resistencia y duración de los componentes de la pila, especialmente de la membrana de conducción protónica.⁸⁸ En la figura 4.11 se representan los desempeños para tres membranas típicas de conducción protónica como son las membranas Nafion 112, 115 y 117, donde los electrodos han sido preparados con tela de carbón con platino disperso.

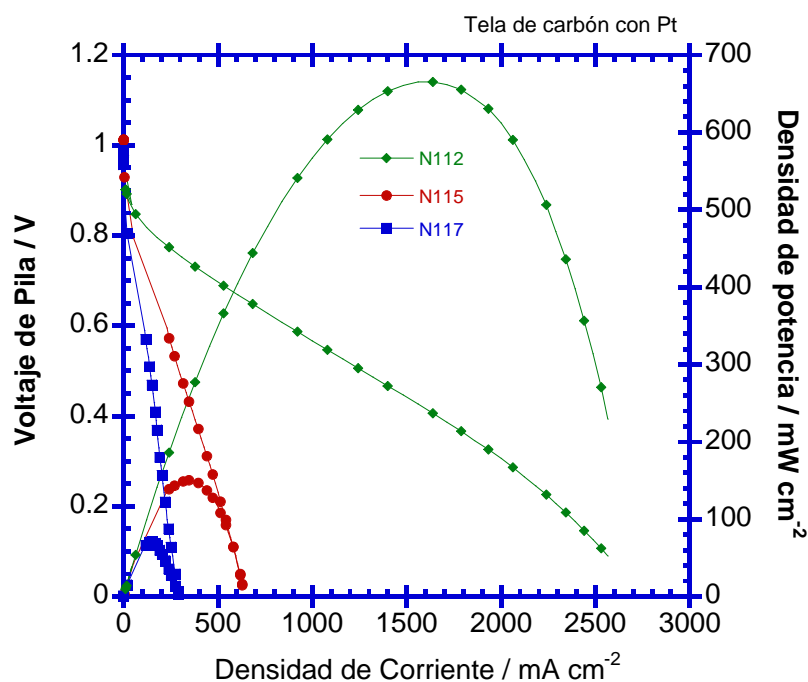


Figura 4.11 Curvas de polarización V-I y P-I para los ensambles obtenidos con las membranas Nafion comerciales 117, 115 y 112. La temperatura de operación era de 80°C y la presión la atmosférica.

Una inspección de la figura 4.11 nos muestra un mejor desempeño de las membranas Nafion 112 en comparación con las otras dos, dicho resultado esta ligado al espesor de las membranas ya que en función de este la resistencia varía. Al ser el espesor de la membrana Nafion112 < Nafion115 < Nafion117, las resistencias escalan con los espesores y consiguientemente de ahí que se observen estos comportamientos. No obstante, nos llama mucho la atención el bajo rendimiento que presentan las membranas comerciales Nafion 115 y Nafion 117, ello puede ser debido a una mala construcción del ensamble para dichas membranas.

En la figura 4.12 se puede observar la caracterización obtenida para las membranas SEBS con carga. Estos desempeños se comparan con el desempeño de la membrana Nafion 115 a 80°C y presión ambiente (sin presión). En general el desempeño de estas membranas es bueno pero consideramos que es necesario incrementar su resistencia mecánica.

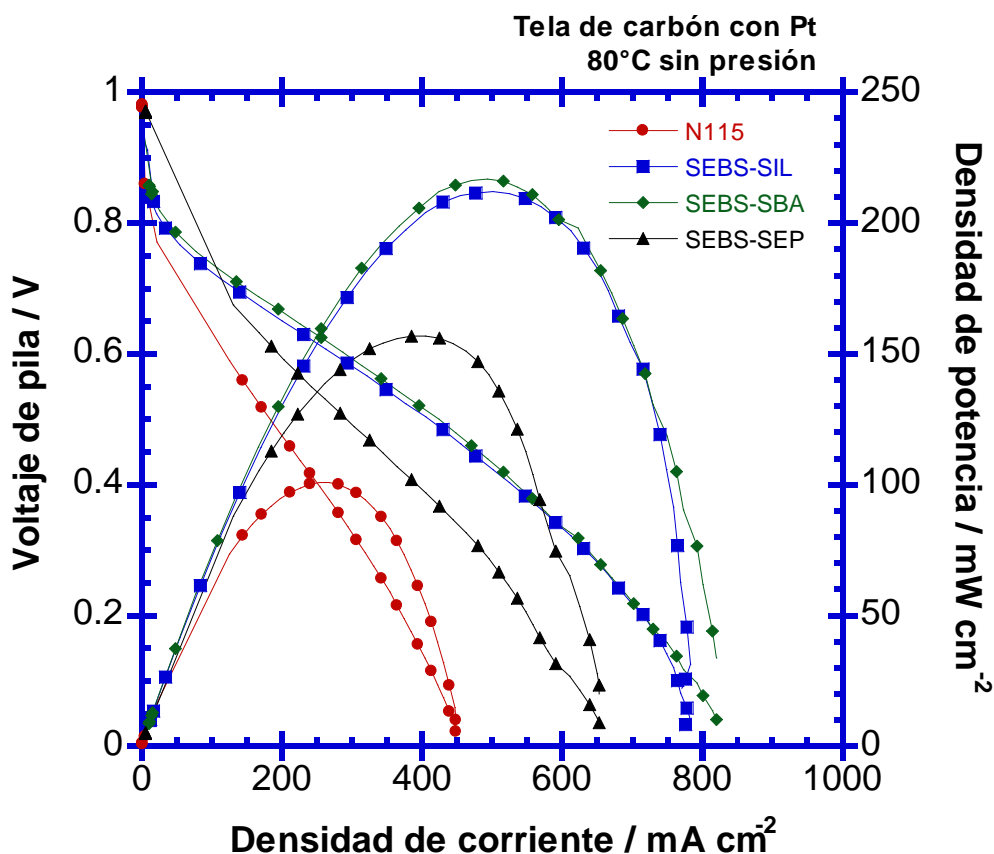


Fig. 4.12 Curvas de polarización V-I y P-I para los ensambles obtenidos con las membranas SEBS con cargas. Una comparación con la membrana Nafion 115 es efectuado. La temperatura de operación era de 80°C y la presión la atmosférica

En la figura 4.13 se muestra el desempeño de las membranas Nafion con las diferentes cargas (SEP, SBA, SIL), también se muestran el desempeño de las membranas Nafion 115 y Nafion 117, para estimar una comparación. Los desempeños corresponden a 80°C y 30 psi. El desempeño de la membrana NAF-SBA esta situada entre el desempeño de la membrana N115 y la N117. El desempeño de la membrana

NAF-SIL es semejante al desempeño de la membrana N117, mientras que el desempeño de la membrana NAF-SBA es casi el doble que la membrana N115. Finalmente observamos un mejor desempeño de las membranas Nafion preparadas con las cargas de sepiolita, observándose un máximo de la densidad de potencia entorno a los 250 mW/cm^2 para una densidad de corriente de 600 mA/cm^2 . Para facilitar la visualización de los desempeños en la figura 4.14 se muestran solamente las membranas Nafion modificadas.

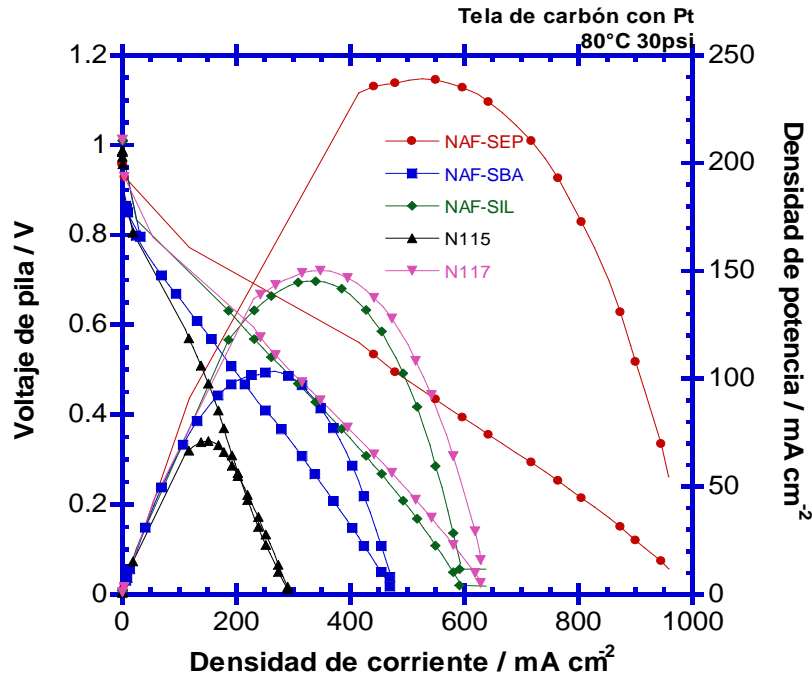


Fig. 4.13 Curvas de polarización V-I y P-I para los ensambles obtenidos de las membranas Nafion con las diferentes cargas (SEP, SBA, SIL). La temperatura de operación fue de 80°C y la presión de 30 psi.

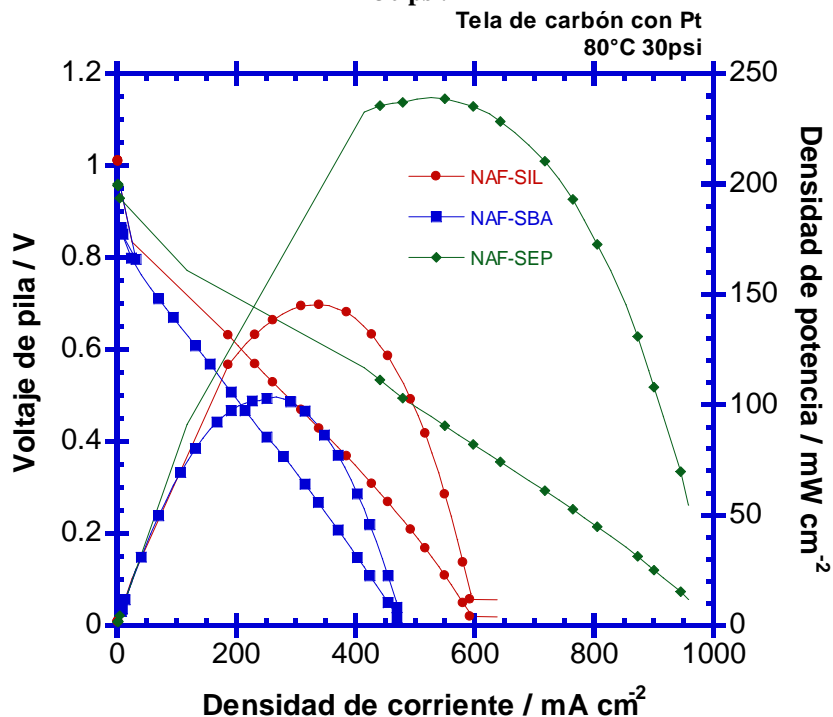


Fig. 4.14 Curvas de polarización V-I y P-I para los ensambles obtenidos de las membranas Nafion con las diferentes cargas (SEP, SBA, SIL). La temperatura de operación fue de 80°C y la presión de 30 psi. Sólo se muestran los resultados de las membranas híbridas

De los resultados observados en la figura 4.14 podemos afirmar que los desempeños de nuestras membranas siguen la tendencia NAF-SEP > NAF-SIL > NAF-SBA. Este comportamiento puede estar ligado a que las interacciones polímero carga son más favorables en el caso de las membranas NAF-SEP que en las demás. Esto mismo sucedía cuando analizábamos las propiedades mecánicas donde el tamaño de partícula dispersa en el polímero al ser menor para la sepiolita, las interacciones eran más idóneas.

En la figura 4.15 se representan todos los resultados para todas las membranas analizadas. La temperatura de operación era de 80°C y la presión de 30 psi para las membranas Nafion con cargas y a la misma temperatura y la presión atmosférica para las SEBS con cargas.

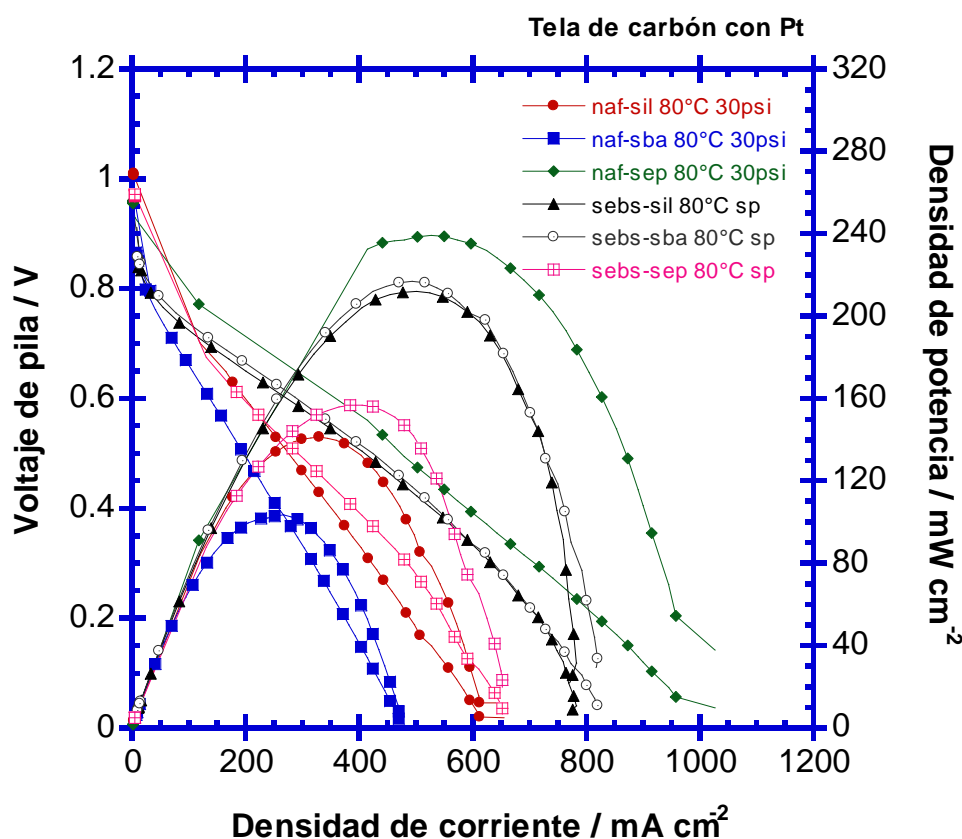


Fig. 4.15 Curvas de polarización V-I y P-I para todos ensambles obtenidos con las membranas SEBS con cargas y Nafion con cargas

Un análisis comparativo de las prestaciones de cada uno de los ensambles dispuestos en monocelda concluye que las cargas de sepiolita dispersas tanto en el polímero Nafion117 como en SEBS proporcionan mejor rendimiento que las demás cargas. En la tabla 4.4 se indican los valores de los parámetros de funcionamiento en monocelda de todas las membranas. Además cuando comparamos los resultados entre Nafion117 con cargas con las membranas SEBS con cargas, en todos los casos dan mejores resultados las Nafion.

Muestra	E0 (V)	máx. ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)
NAF-SIL	1.009	145.2
NAF-SBA	0.988	103.5
NAF-SEP	0.963	239.1
SEBS-SIL	0.943	212.0
SEBS -SBA	0.952	216.8
SEBS -SEP	0.968	156.8

Tabla 4.4 Potencial de circuito abierto y máxima densidad de potencia

4.4. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN SOBRE LAS MEA'S

La caracterización de cada membrana se llevo a cabo mediante una serie de seis corridas. Cada corrida consistió de siete pruebas. Las pruebas consistieron en un barrido desde el potencial a circuito abierto (fem máxima) hasta 0V. Si bien es cierto que las pilas de combustible no operan a potenciales bajos, el valor final de 0V se escogió para tener un espectro amplio en voltaje. La primera prueba se realizó a presión ambiente y 25°C. La segunda prueba se realizó a 30°C y 30 psi. A partir de este punto las pruebas se realizaron siempre a 30 psi (2.068 bar) con incrementos de 10°C en la temperatura, es decir 30, 40, 50, 60, 70 y 80°C. No se llevaron a cabo pruebas a mayores temperaturas debido a que el equipo está limitado a operar en estos intervalos de temperatura. A temperaturas mayores a 80°C se hace difícil controlar las variables. En las figuras 4.16 y 4.17 se representan las caracterizaciones en monocelda de dos membranas Nafion 117. Una comercial y otra sintetizada por nosotros en nuestro laboratorio.

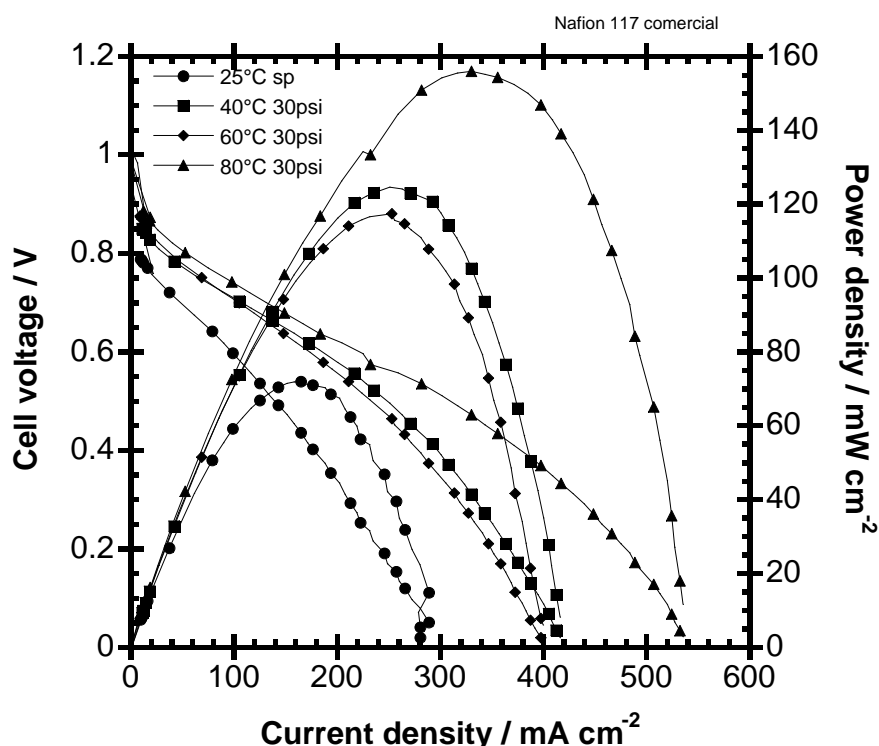


Fig. 4.16 Curvas de polarización y potencia para una membrana Nafion 117 comercial

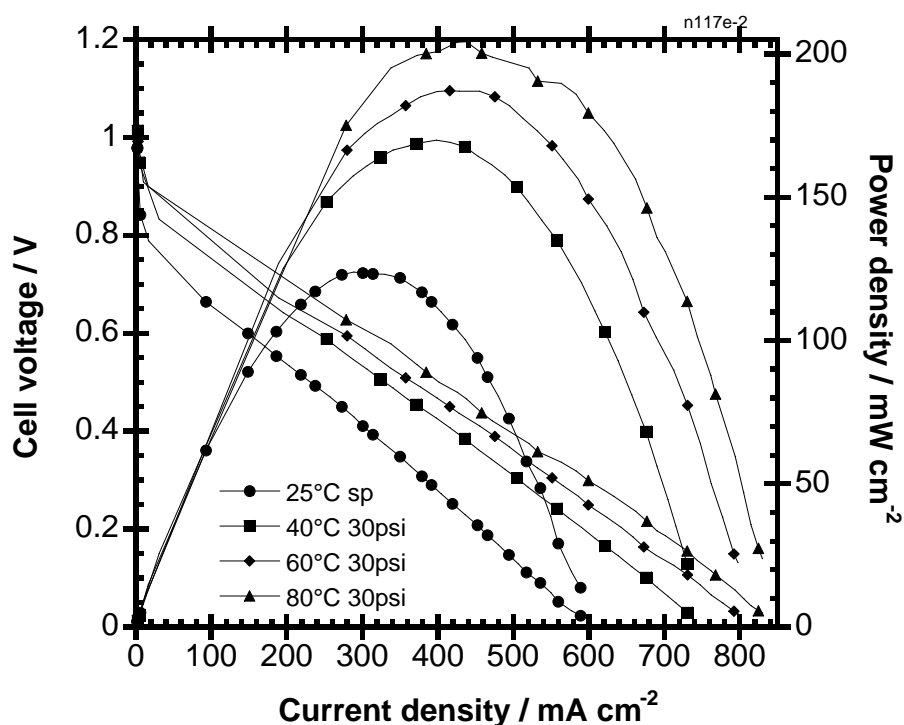


Fig. 4.17 Curvas de polarización y potencia para una membrana Nafion 117 sintetizada por nosotros en nuestro laboratorio

Como puede observarse la membrana sintetizada por nosotros presenta un mejor desempeño que la comercial para el mismo rango de temperaturas y presiones. Nótese que a 25°C y sin presión la respuesta de nuestra membrana tiene un voltaje de máximo desempeño igual a 0.72V mayor que el correspondiente a la Nafion 117 comercial donde este valor era de 0.55V. Asimismo a la temperatura de 80°C y presione en ánodo y cátodo de 30 psi, valores típicos para el desempeño normal de una monocelda del tipo PEMFC la potencia que desarrollaba nuestra membrana era entorno a 200 mW/cm², mientras que la comercial presentaba un valor de unos 150 mW/cm², lo que da como resultado una potencia de 1.3 veces mayor. Por otro lado se observa un incremento de unos 20 mW/cm² al incrementar la temperatura en 20 °C, incrementándose también la densidad de corriente en un 1 mA/cm² por cada grado incrementado.

En las figuras 4.18-4.20, se representan las curvas de las membranas NAF-SIL, NAF-SBA y NAF-SEP, respectivamente.

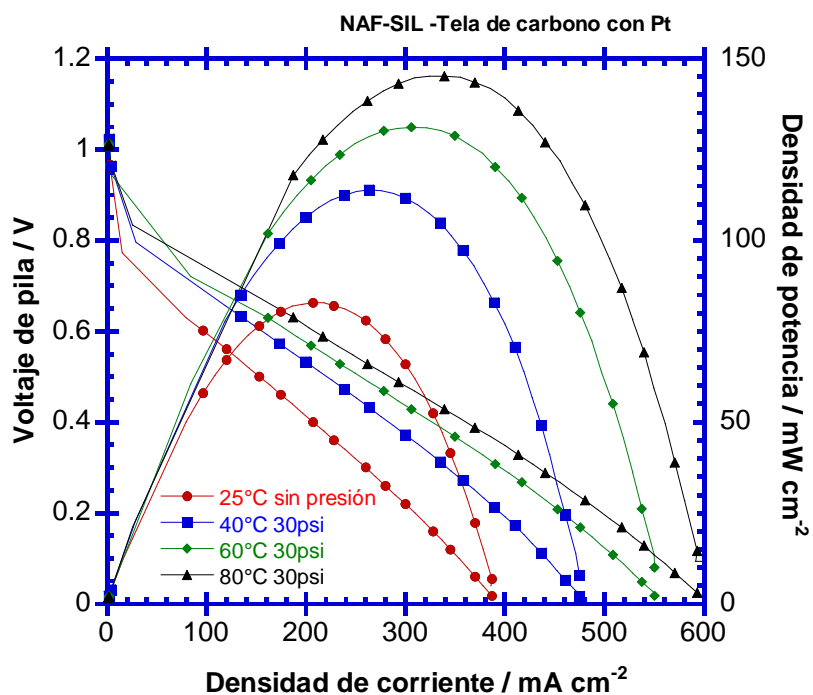


Fig. 4.18 Caracterización de la membrana NAF-SIL con electrodos de tela de carbono con Pt disperso

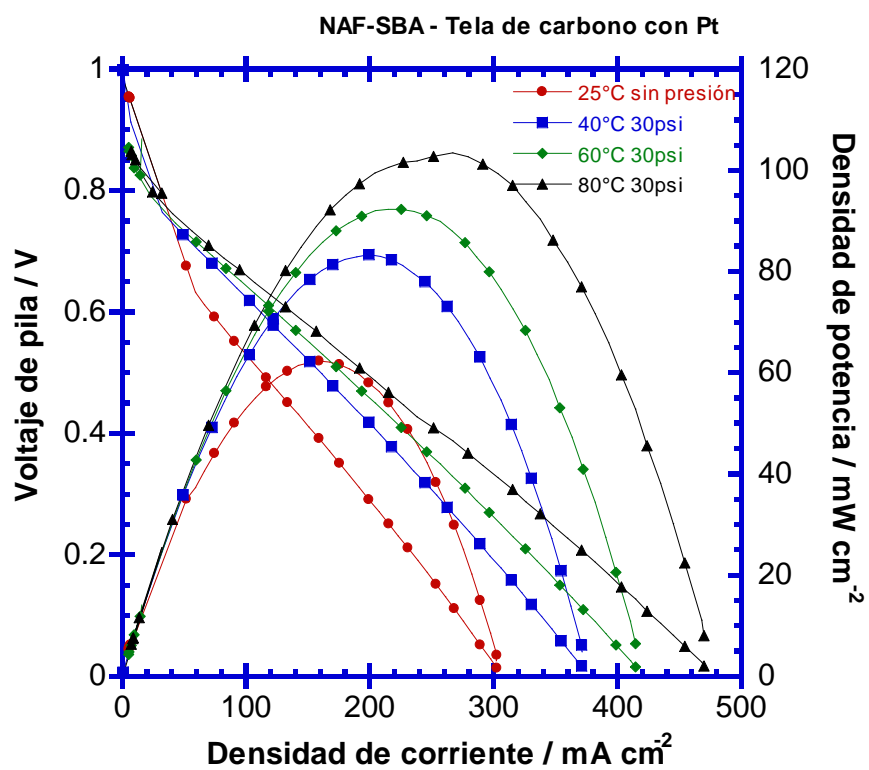


Fig. 4.19 Caracterización de la membrana NAF-SIL con electrodos de tela de carbono con Pt disperso

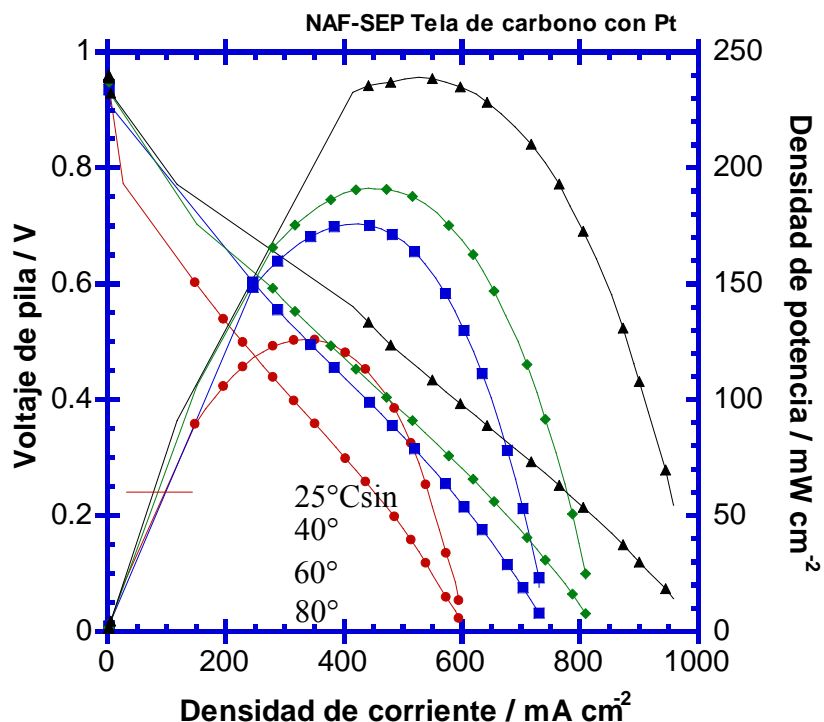


Fig. 4.20 Caracterización de la membrana NAF-SEP con electrodos de tela de carbono con Pt disperso

En todos los casos, el funcionamiento de las membranas mejora al aumentar la temperatura y la presión como era de esperar. En las medidas a 40, 60 y 80°C, se mantuvo la presión constante y se observó como mejoraba la densidad de corriente al aumentar la temperatura.

En la tabla 4.5 se muestran los voltajes operando en circuito abierto y la máxima densidad de potencia.

Tabla 4.5 Voltajes operando en circuito abierto y la máxima densidad de potencia para las membranas Nafion en función de la temperatura

Muestra	25°C 1atm		40°C 2.04 atm		60°C 2.04 atm		80°C 2.04 atm	
	E0 (V)	Max (mW cm ⁻²)	E0 (V)	Max (mW cm ⁻²)	E0 (V)	Max (mW cm ⁻²)	E0 (V)	Max (mW cm ⁻²)
Nafion 112	0,984	421,3	0,998	529,1	0,988	607,1	0,982	665,5
Nafion 117	0,924	45,1	0,962	59,8	1	67,4	0,973	72,5
NAF-SIL	0,961	82,9	1,016	114	1,009	131,1	1,009	145,2
NAF-SBA	0,951	62,3	0,999	83,4	0,885	92,3	0,988	103,5
NAF-SEP	0,938	126,0	0,936	175,9	0,953	191,2	0,963	239,1

Se observa que el funcionamiento de la membrana Nafion 112 es mejor, obteniéndose unas densidades de potencia 10 veces mayores que con el resto de membranas. Esto se explica porque el espesor de la Nafion 112 que es menor que las muestras preparadas, 50 μm frente a 120 μm por término medio.

En cuanto a las membranas híbridas, la membrana con sepiolita es la que da mejores resultados seguido de la que tiene sílice. Todas las membranas híbridas han

dado mejores resultados que la Nafion 117, sin embargo, los resultados obtenidos con ésta son muy pobres más de lo que se debería esperar de esta membrana.

En la figura 4.21 se efectúa un estudio comparativo de las membranas nafion117 con las diferentes cargas. Asimismo el desempeño de la Nafion 117 comercial también aparece en el mismo gráfico con la idea de efectuar una comparación entre todas.

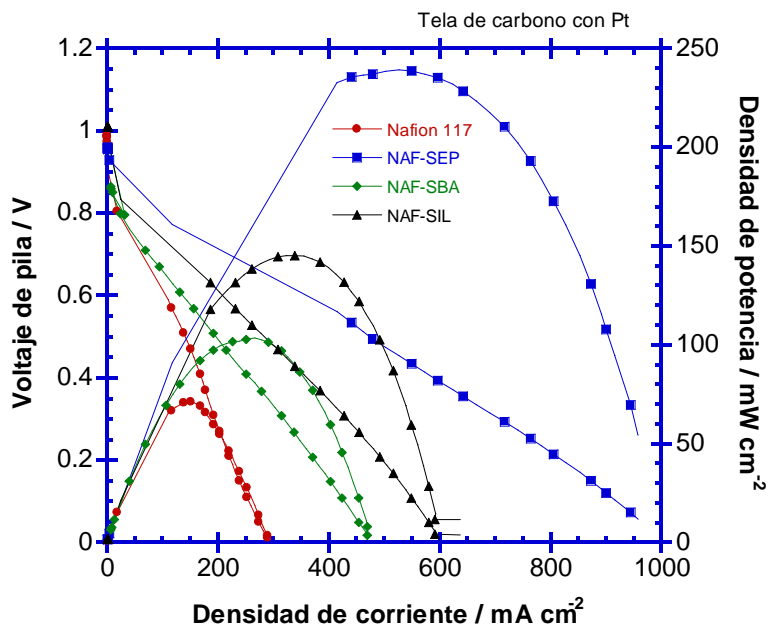


Fig. 4.21. Estudio comparativo entre los desempeños de las membranas Nafion 117, NAF-SIL, NAF-SBA y NAF-SEP a 80°C y 30 psi

En la figura 4.21 se representan las curvas I-V y las curvas de potencia para cada membrana a 80°C y 2.04 atm de presión (30 psi). En ella podemos observar que las membranas NAF-SEP son las que mejor resultado proporcionan siendo este casi el doble que la NAF-SIL y alrededor de tres veces mayor potencia que la NAF-SBA.

4.5. AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Con el fin de poder comparar los valores de la resistencia obtenida a partir de las medidas de impedancia de las MEAs, se han ajustado los datos experimentales de las curvas de polarización a la ecuación general de la monocelda tal como se describe a continuación.

El análisis de la reacción redox en los electrodos, se lleva a cabo mediante el uso de un voltaje de activación, V_A , obtenido extrapolando los datos experimentales a densidades de corriente nulas. Argumentos cinéticos y termodinámicos llevan a la ecuación de Butler-Vollmer. Esta ecuación relaciona la densidad de corriente en la pila con V_A . Despreciando la reacción reversible, esta ecuación se puede escribir como:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{2\alpha F \Delta V_{act}}{RT}\right) = i_0 \exp(A) \quad (4.1)$$

donde i_0 es la corriente directa e inversa en el equilibrio en condiciones de circuito abierto, denominada densidad de corriente de intercambio, α es el coeficiente de transferencia de carga, F es la constante de Faraday y R y T son, respectivamente la constante de los gases y la temperatura absoluta. Teniendo en cuenta las pérdidas óhmicas IR que se derivan del transporte protónico en la membrana y las pérdidas por

concentración producidas por la ligera reducción de reactantes en los electrodos $m \exp(ni)$, el voltaje de la pila de combustible se puede expresar en términos de densidad de corriente mediante:

$$V = V_{oc} - A \cdot \ln \frac{i}{i_0} - I \cdot R + m \ln(n \cdot i) \quad (4.2)$$

donde A se le conoce como pendiente de Tafel.

El ajuste de la ecuación (4.2) a las curvas V vs i nos permite obtener, los valores de los parámetros cinéticos y electroquímicos de nuestros ensambles. Estos valores denotados por A, i_0 , R, m y n para todas las membranas ensambladas se muestran en las tablas 4.6 y 4.7.

Membrana	T (°C)	A (mV)	α	i_0 (mA/cm ²)	R (Ω)	$m \times 10^3$ (V)	n (cm ² /mA)
Nafion	25	47.4	0.27	0.143	0.221	-0.06	0.0061
	40	43.0	0.31	0.341	0.190	-0.02	0.0043
	60	40.9	0.35	0.372	0.172	-0.21	0.0040
	80	35.3	0.43	0.408	0.184	-0.02	0.0040
NAF-SIL	25	53.0	0.24	0.220	0.340	-0.76	0.0180
	40	43.4	0.31	0.300	0.284	-0.02	0.0168
	60	40.5	0.35	0.354	0.262	-0.01	0.0151
	80	38.3	0.40	0.372	0.246	-0.05	0.0076
NAF-SBA	25	50.7	0.25	0.026	0.660	-1.36	0.0010
	40	48.4	0.28	0.028	0.400	-1.05	0.0095
	60	42.1	0.34	0.037	0.330	-1.25	0.0070
	80	39.3	0.39	0.045	0.320	-1.78	0.0123
NAF-SEP	25	53.3	0.24	0.233	0.200	-1.03	0.0078
	40	46.1	0.29	0.409	0.180	-0.88	0.0063
	60	43.8	0.32	0.426	0.171	-0.93	0.0052
	80	38.3	0.40	0.451	0.162	-1.39	0.0052

Tabla 4.6 Resumen de los parámetros del modelo obtenidos para las MEAs NAF-SIL, NAF-SBA y NAF-SEP. Los valores del coeficiente de transferencia de carga también se han tabulado.

Membrana	T (°C)	A (mV)	α	i_0 (mA/cm ²)	R (Ω)	$m \times 10^3$ (V)	n (cm ² /mA)
sSEBS-SIL	25	43.6	0.29	0.372	0.124	-0.50	0.0070
	40	41.6	0.32	0.412	0.120	-6.00	0.0049
	60	38.6	0.37	0.452	0.118	-2.20	0.0062
	80	36.0	0.42	0.460	0.108	-1,50	0.0064
sSEBS-SBA	25	44.0	0.29	0.162	0.141	-0.35	0.0065
	40	42.4	0.32	0.180	0.135	-0.01	0.0050
	60	38.8	0.37	0.200	0.138	-0.03	0.0050
	80	37.0	0.41	0.210	0.127	-0.21	0.0085
sSEBS-SEP	25	64.8	0.20	0.302	0.190	-0.82	0.009
	40	61.5	0.22	0.402	0.176	-0.72	0.006
	60	58.6	0.24	0.452	0.146	-2.47	0.0057
	80	57.0	0.27	0.502	0.135	-3.47	0.0061

Tabla 4.7 Resumen de los parámetros del modelo obtenidos para las MEAs sSEBS-SIL, sSEBS-SBA y sSEBS-SEP. Los valores del coeficiente de transferencia de carga también se han tabulado.

Se observa que en todos los casos la pendiente de Tafel (A) disminuye conforme aumenta la temperatura mientras que la densidad de corriente de intercambio aumenta al aumentar la temperatura. Este comportamiento está de acuerdo con la teoría tal y como cabía esperar.

Las membranas híbridas muestran un incremento en la corriente de intercambio comparadas con las membranas Nafion. La resistencia de las MEAs de las membranas híbridas es mayor que la del Nafion. Únicamente la muestra NAF-SEP es comparable con la MEA de Nafion 117. Para las membranas de sSEBS sin embargo se han obtenido resistencias menores a la del Nafion en todos los casos.

Las diferentes pendientes de Tafel probablemente vengan de un cambio en el mecanismo de reducción del oxígeno, donde la reacción implica una rápida transferencia inicial seguido de una etapa de reacción química, que es la determinante en la velocidad de reacción^{89,90}. En todos los casos, el parámetro de Tafel disminuye cuando la temperatura aumenta. La pendiente de Tafel, para las MEAs analizadas, sigue la tendencia, en orden decreciente: NAF-SEP \cong NAF 117> NAF-SBA> NAF-SIL. Esto se podría relacionar con el espesor de las membranas y la solubilidad del oxígeno en las membranas tal y como ha sido reportado por Ticianelli⁹¹. Para las membranas sSEBS la tendencia sería: sSEBS-SEP> sSEBS-SBA \cong NAF 117> sSEBS-SIL

Cuando uno compara los resultados obtenidos para las resistencias de los ensambles membrana-electrodos obtenidos con los ajustes de las curvas de polarización (figuras 4.21 a 4.27) y los que se habían obtenido a partir de los diagramas de Bode por espectroscopía de impedancias, figuras (4.3 a 4.8), vemos que los resultados son coherentes ya que para las medidas de los diagramas de Bode el área de los electrodos era 0.785 cm² mientras que en la monocelda esta es de 5 cm² y los espesores también son diferentes. En la tabla 4.6 se dan los valores obtenidos para la conductividad a partir de los resultados obtenidos para las resistencias de las MEA's desde los ajustes a la ecuación (4.2). Comparando estos valores con los que se obtienen desde el diagrama de Bode, tabla 4.1, puede observarse que ambos métodos son comparables.

El parámetro más importante, responsable de la caída del voltaje de la celda a bajas densidades de corriente es i_0 . La teoría indica que cuanto mayor es su valor, menor será la caída del voltaje. En las tablas 4.6 y 4.7 se muestran los valores de i_0 para las MEAS de Nafion® 117, NAF-SIL, NAF-SP y NAF-SBA y SEBS-SIL, SEBS-SBA y SEBS-SEP respectivamente. Los valores de α obtenidos a partir de la pendiente de Tafel, A , se muestran también en la cuarta columna de las tablas mencionadas. En todos los casos α toma valores comprendidos en el intervalo 0.1-0.5, tanto para los ensambles con membranas Nafion como para las sSEBS. A partir de los valores de R mostrados en las tablas 4.6 y 4.7, se ha calculado la conductividad. Los resultados pueden verse en la tabla 4.8. Una inspección de los valores obtenidos muestra claramente que estos son similares a los obtenidos a partir de las medidas de la conductividad de las MEA's por espectroscopía de impedancia, tabla 4.2.

T (°C)	$\sigma^*(S/m)$ (Nafion)	$\sigma^*(S/m)$ NAF-SIL	$\sigma^*(S/m)$ NAF-SBA	$\sigma^*(S/m)$ NAF-SEP
25	2.68	1.18	1.06	1.56
50	3.13	1.42	1.29	1.72
80	3.22	1.53	1.54	1.81
100	3.45	1.63	1.53	1.91

Tabla 4.8. Valores de conductividad obtenidos a partir de los ajustes de la ec.(4.2).

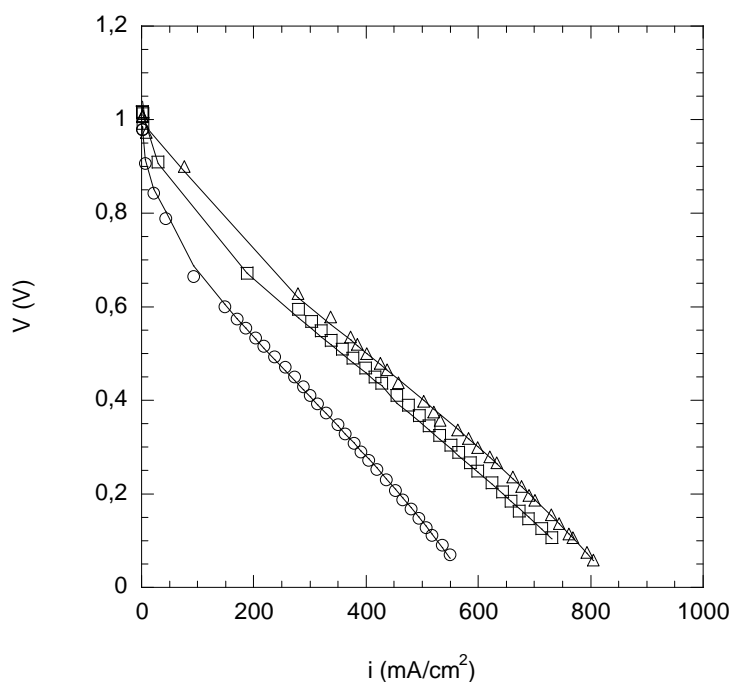


Fig. 4.21 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana NAF-SEP a las temperaturas: (○) 25 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.6

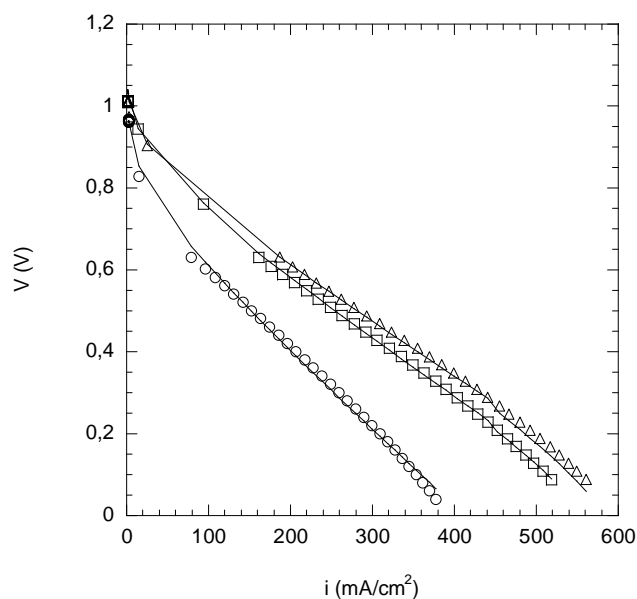


Fig. 4.22 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana NAF-SIL a las temperaturas: (○) 25 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.6

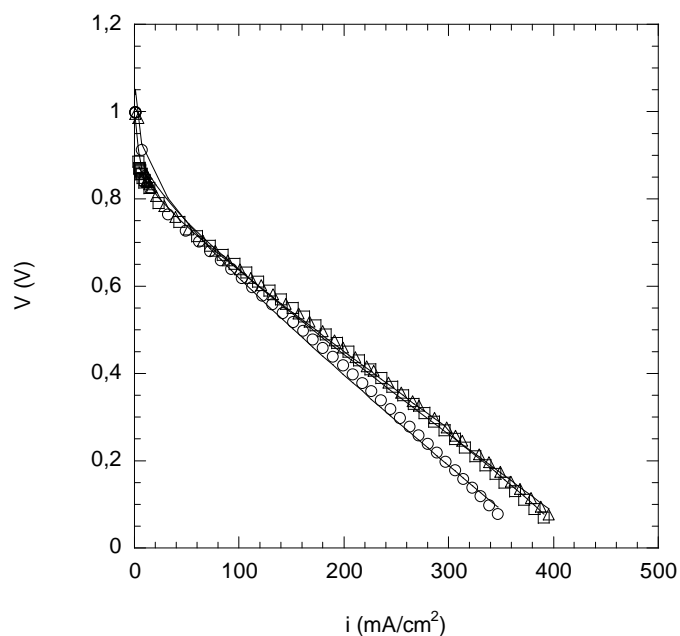


Fig. 4.23 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana NAF-SBA a las temperaturas: (○) 40 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.6

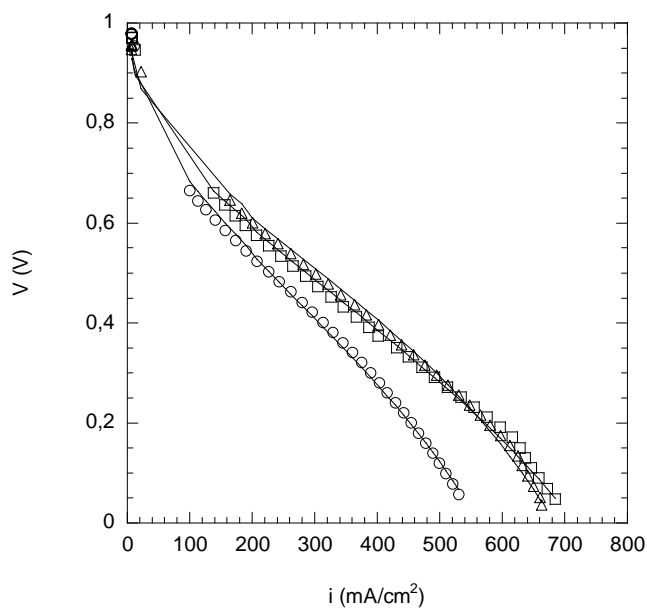


Fig. 4.24 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana SEBS-SEP a las temperaturas: (○) 40 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.6

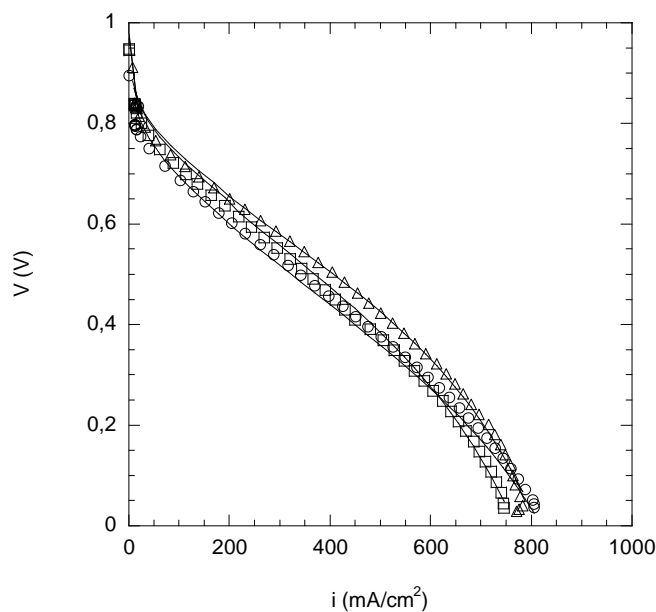


Fig. 4.25 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana SEBS-SIL a las temperaturas: (○) 40 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.7

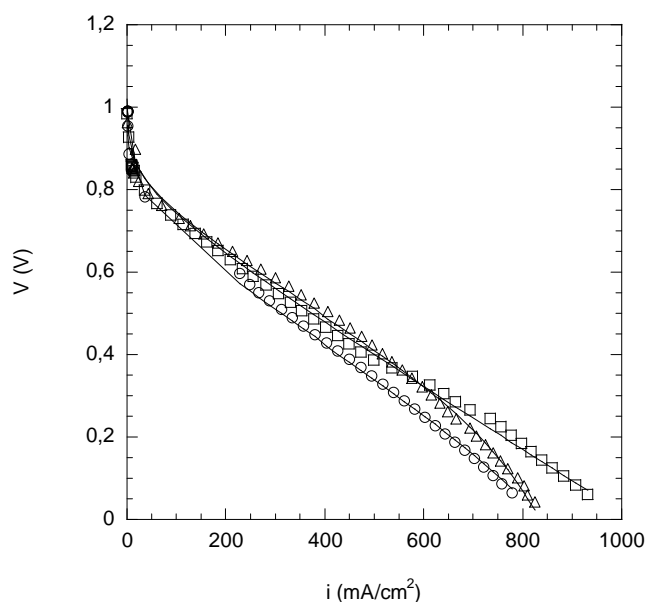


Fig. 4.26 Curva polarización para el ensamble obtenido con la membrana SEBS-SBA a las temperaturas: (○) 40 °C, (□) 60°C y (Δ) 80°C. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de la ecuación general de de la tensión de la monocelda en circuito cerrado. Los parámetros de los ajustes se dan en la tabla 4.7

4.6. REFERENCIAS

- ⁸⁰ S.S. Kocha, W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Chapter 43, John Wiley & Sons, 2003
- ⁸¹ T. Frey, M. Linardi, *Electrochimica Acta*, **50** (2004) 99-105
- ⁸² J. Zhang, G. Yin, Z. Wang, Y. Shao, *J. Pow. Sourc.*, **160** (2006) 1035-1040
- ⁸³ H. Kim, B.N. Popov, *Electrochemical and Solid State Letters*, **7**(4) (2004) A71-A74
- ⁸⁴ A.M Chaparro, R. Benitez, L. Gubler, G.G. Scherer, L. Daza, *J. Pow. Sourc.*, **169** (2007) 77-84
- ⁸⁵ D.P Wilkinson, O. Vanderleeden, en W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Chapter 27, John Wiley & Sons, 2003
- ⁸⁶ K. Rossberg, V. Trapp, en D W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Chapter 26, John Wiley & Sons, 2003
- ⁸⁷ M. Dyle, G. Rajendran, en D W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger (Eds), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications, Vol. 3 Chapter 30, John Wiley & Sons, 2003
- ⁸⁸ P.K. Sinha, C.Y. Wang, U. Beischer, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) B106-B116
- ⁸⁹ Y.W. Rho, O.A. Velez, S. Srinivasan, Y.T. Kho, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 2670.
- ⁹⁰ E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio E. Passalacqua, *J. Power Sources*, **77** (1999) 136
- ⁹¹ E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **135**, (1988), 2209

5. CONCLUSIONES

El objetivo de esta tesis era la preparación de una serie de membranas de intercambio iónico para su uso como polielectrolito sólido en pilas de combustible PEM. Veamos en primer lugar las conclusiones de la preparación de las cargas y a continuación las de la preparación de las membranas y su caracterización.

5.1. CARGAS

Se han preparado una serie de materiales inorgánicos fenil sulfonados para ser incorporados en las membranas. Los materiales empleados fueron sílica gel, SBA-15 y sepiolita.

La SBA-15 se preparó por síntesis a partir de TEOS y de feniltrietoxisilano. El grupo fenilo se incorporó a la SBA-15 por dos vías. Por una parte en el momento de la síntesis, sustituyendo parte del TEOS por feniltrietoxisilano. Por otra parte se incorporó por anclaje a SBA-15 ya preparada de la misma forma que en la sílica gel.

Se incorporaron grupos sulfónico a las cargas mediante sulfonación heterogénea por exposición a una atmósfera de SO_3 se incorporaron.

El análisis elemental y la valoración ácido-base dan como resultado una baja incorporación de grupos sulfónico siendo, en todos los casos, inferior a 0.5 mmol/g. La SBA-15 fenil sulfonada preparada por síntesis es la que presenta mayor cantidad de grupos sulfónico con 0.33 mmol/g, seguido de la sepiolita fenil sulfonada con 0.26 mmol/g y la sílica gel fenil sulfonada con 0.06 mmol/g. Se concluye que son necesarios mayores tiempos de reacción y temperatura. También se observó que la SBA-15 fenil sulfonada preparada por anclaje del grupo orgánico no muestra incorporación de grupos ácidos por lo que se desecha este método de preparar la SBA-15.

Del análisis elemental también se concluye que la sulfonación provoca la eliminación de parte de los grupos orgánicos. Esta pérdida es más acusada en el caso de la sepiolita fenil sulfonada.

A partir de estos resultados se seleccionaron para preparar las membranas, la sílica gel fenil sulfonada (SIL), la SBA-15 fenil sulfonada preparada por síntesis (SBA) y la sepiolita fenil sulfonada (SEP).

Por termogravimetría en atmósfera de oxígeno se determinó que los grupos orgánicos anclados en las cargas son estables hasta 600°C.

Mediante adsorción isoterma de nitrógeno se determinó la superficie específica de las cargas. La SBA-15 fenil sulfonada es la que presenta mayor superficie de las 3 con 780 m^2/g , seguida de la sílica gel fenil sulfonada con 460 m^2/g y la sepiolita con 210 m^2/g . Se observó también que la superficie específica de la sepiolita aumenta con la funcionalización ya que previamente se liberan grupos silanol.

Las imágenes de SEM revelaron que la sílica tiene el mayor tamaño de partícula, 17 μm , seguida de la sepiolita, 7 μm y la SBA-15, 3 μm . Sin embargo, se observa exfoliación en la sepiolita lo cual da lugar a partículas de unos cientos de micras.

5.2. MEMBRANAS

Se prepararon membranas híbridas por casting a partir de una disolución del polímero. Los polímeros utilizados fueron Nafion y SEBS sulfonado. En todos los casos el porcentaje de cargas fue del 10%.

Se prepararon las membranas Nafion y Nafion con cargas a partir de una disolución del polímero por casting en placa Petri. En las membranas sin cargas, se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente. En las membranas con cargas se evaporó el disolvente a 70°C durante dos horas y después se terminó de evaporar a temperatura ambiente. De esta forma se redujo la sedimentación de las cargas, si bien aun queda parte.

Se sulfonó SEBS utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante. Mediante análisis elemental se determinó un grado de sulfonación del 57%.

Las membranas de sSEBS se prepararon a partir de una disolución al 5% del polímero en THF/Etanol (70/30) por casting en una placa de teflón evaporando el disolvente a temperatura ambiente. Las membranas híbridas se prepararon a partir de la misma disolución, evaporando el disolvente a temperatura ambiente. Las imágenes de SEM no revelaron sedimentación de las cargas por la rápida evaporación del disolvente.

En general, la absorción de agua de las membranas Nafion es aproximadamente 1/3 la de las membranas sSEBS. Aunque la capacidad de intercambio iónico de éstas últimas es ligeramente superior a las Nafion, el número de moléculas de agua por grupo iónico en las membranas sSEBS es aproximadamente tres veces superior al de las membranas Nafion.

Las imágenes de SEM mostraron que las cargas inorgánicas se agrupan formando pequeños clusters tanto en las membranas Nafion como en las sSEBS. En las membranas de sSEBS, la fractura criogénica muestra que las membranas con sepiolita tienen mayor resistencia mecánica.

El análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno reveló que las cargas reducen la estabilidad térmica en las membranas Nafion híbridas. Sin embargo esta reducción es pequeña y teniendo en cuenta la temperatura de funcionamiento de una PEMFC no afecta al funcionamiento de la membrana. La estabilidad térmica de las membranas sSEBS es mayor que las Nafion. En ambos casos se observó la pérdida de los grupos sulfónico en el intervalo 280-360°C.

La calorimetría diferencial de barrido reveló que las cargas desplazan a temperaturas más bajas la transición de fase debida a los clusters iónicos en las membranas Nafion. Este comportamiento posiblemente se deba a la interrupción del empaquetamiento de los clusters iónicos por la presencia de las cargas en las regiones hidrofílicas. En las membranas sSEBS se observó como la transición vítrea del poli etilén/butilén no se ve afectada por la incorporación de las cargas. Esto sugiere que se encuentran alojadas en las regiones hidrofílicas. Por otra parte también se observó la fusión del bloque elastomérico, y se calculó el porcentaje de cristalinidad viendo que en las membranas híbridas es inferior. Este resultado se explicó por la disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas provocada al introducir las cargas.

El análisis mecano dinámico reveló la presencia de tres relajaciones en las membranas Nafion. La relajación α , relacionada con cambios en la morfología del Nafion y movimientos moleculares de la cadena principal y las laterales, se ve afectada por la presencia de las cargas aumentando su temperatura siendo la muestra con sepiolita la que mayor aumento de la temperatura experimenta. Este comportamiento se explicó por la reducción de movilidad de las cadenas por la presencia de las cargas. No se encontró una correlación para la relajación β debido a que está fuertemente influida por la presencia de agua en las muestras. La relajación γ está relacionada con movimientos en la región hidrofóbica del polímero. La presencia de las cargas también afecta a esta relajación aumentando su temperatura debido a las restricciones en el movimiento de las cadenas.

En los resultados de DMA en las membranas SEBS se observaron dos transiciones vítreas, una perteneciente al bloque PEB, la otra perteneciente al bloque PS. La transición vítrea de los bloques de PEB no se ve afectada ni por la sulfonación ni por la adición de las cargas lo cual apoya la teoría de que las cargas se alojan preferentemente en los dominios estirénicos hidrofílicos. Sin embargo la transición vítrea de los bloques PS se ve aumentada, en primer lugar por la formación del ionómero tras la sulfonación y en segundo lugar por la presencia de las cargas. La sulfonación implica una restricción en la movilidad de las cadenas poliméricas por interacciones electrostáticas entre grupos sulfónico. La presencia de las cargas añade un impedimento extra a la movilidad de las cadenas, siendo mayor en el caso de la sepiolita, tal y como ocurría con las membranas Nafion.

Por FTIR se observó que en las membranas Nafion híbridas, la mejor interacción polímero-carga se da en la muestra con sepiolita. Por otra parte las bandas asociadas a la sílice aparecían casi todas enmascaradas y fue prácticamente imposible su detección. Por su parte, en las membranas de SEBS, la FTIR sirvió para confirmar la sulfonación por la aparición de las bandas características de los grupos SO_3H . Estas bandas como ocurrían con las Nafion, enmascaraban las bandas más características de la sílice. Los espectros de las muestras con SBA y con SIL son los mejor resueltos indicando una mejor interacción que en la muestra con SEP.

La comparación de los valores de conductividad obtenidos para las membranas sin cargas y las membranas híbridas sugiere que la introducción de las cargas sulfonadas hace que no se pierda conductividad protónica en la membrana. Por otra parte, la conductividad de las membranas de sSEBS similar al Nafion hace que estas membranas sean de interesante aplicación como membrana conductora de protones.

Puestas en funcionamiento las membranas en una monocelda, es la membrana NAF-SEP la que da mejores resultados de todas las preparadas con Nafion. En las membranas de sSEBS son las muestras con SIL y con SBA las que han dado mejores resultados, sin embargo la resistencia mecánica de estas membranas es inferior a las Nafion lo cual dificulta trabajar con presiones elevadas.