



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Campus Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Departamento de Química

Síntesis y Caracterización de un Novedoso Polisiloxano Per
Arilado Sulfonado, para su Posible Aplicación como Ionómero
en Celdas de Combustible Tipo PEM

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

Doctor en Ciencias Químicas

PRESENTA

Q. GUILLERMO MANUEL GONZÁLEZ GUERRA

ASESOR

Dr. M. ALEJANDRO ALATORRE ORDAZ

CO ASESOR

Dr. GERARDO GONZÁLEZ GARCÍA

Guanajuato, GTO.

Mayo 2022

Declaratoria

Por medio de la presente, nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

“Síntesis y Caracterización de un Novedoso Polisiloxano Per Arilado Sulfonado, para su Posible Aplicación como Ionómero en Celdas de Combustible Tipo PEM”

Realizado por el Q. Guillermo Manuel González Guerra, para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Directores de Tesis:

Dr. M. Alejandro Alatorre Ordaz

Dr. Gerardo González García

Miembros del H. jurado del examen de titulación que para obtener el grado de Doctor en Química, presenta el Q. Guillermo Manuel González Guerra con el trabajo titulado:

“Síntesis y Caracterización de un Novedoso Polisiloxano Per Arilado Sulfonado, para su Posible Aplicación como Ionómero en Celdas de Combustible Tipo PEM”

Dr. José Antonio Villegas Gasca

Presidente

Dra. Aracely Jacobo Azuara

Secretario

Dra. Abel Hernández Guerrero

Vocal

Dra. Beatriz Ruiz Camacho

Vocal

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Vocal

Dr. José Antonio Guerra Contreras

Suplente

Dedicatoria

A todas y todos mis ángeles que ahora, me cuidan e inspiran desde el cielo y de lo más profundo del extenso universo. Mis abuelitas, tío Antonio Mijez y mi querido amigo Kevin Juárez; ustedes me han enseñado lo valioso de la vida, las ganas y el entusiasmo que se necesita para seguir adelante, de no claudicar, y de continuar para lograr este sueño.

Este trabajo de investigación es para ustedes, por todo el valioso apoyo y comprensión que me brindaron, por su cariño y por todo lo que han representado en mi vida.

Soy de los que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un Químico en su laboratorio no es sólo un técnico; es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de Hadas.

Marie Curie

Agradecimientos

A **Dios**, por ser luz en la oscuridad, por iluminarme en todo momento para trabajar día a día por mis sueños, por permitirme llegar a este momento tan crucial en mi formación académica.

A **mi familia, mamá, papá y hermano**; son el motor y la columna vertebral de este pobre mortal. Agradezco infinitamente que siempre me apoyen, aún en mis peores momentos, que confíen en mí y en mis sueños, y que se encuentren a mi lado para disfrutar el hermoso viaje que es la vida.

A mi asesor **Dr. Alejandro Alatorre**, gracias por ser mi guía, por sostenernos en las peores tormentas y apoyarnos en todas las ideas que se vienen a la cabeza. Por confiar en mí, por ser más que un tutor académica, mi amigo.

A mi co asesor **Dr. Gerardo González**, por la paciencia y orientación en todo momento, por los consejos y ser una parte muy importante de este trabajo de investigación.

A **Chava**, amigo mío, tu presencia incondicional significa una parte fundamental en mi vida, me apoyas para que pueda realizar cada meta que me propongo, me alientas, y confías en mí.

Al **maestro Fernando Amezcuita**, me faltarían las palabras para agradecer todas las enseñanzas que me ha brindado, es mi mentor y amigo, gracias a su orientación personal y académica me encuentro hoy aquí.

A la **Dra. Clarisa Villegas**, gracias por la paciencia y el apoyo incondicional, por sus consejos y por ser una parte importante de mi formación académica.

A la **Dra. Aracely Jacobo**, por ser mi colega, amiga y mentora, le agradezco toda la confianza y su invaluable apoyo para que este trabajo doctoral se pudiera presentar.

Al **Dr. Fernando Gómez**, por confiar en mis capacidades como investigador, por permitirme ser parte tan valiosos proyectos y continuar con la vida universitaria.

Al **Dr. Raúl Lugo**, por brindarme la oportunidad de seguir explotando mis capacidades, por los consejos y la guía en este camino académico.

A mis sinodales: **Dra. Beatriz Ruiz, Dr. Antonio Villegas, Dr. Salvador Jaime, Dr. Abel Hernández y Dr. Antonio Guerra**, por sus invaluable aportaciones al proyecto, por la paciencia en la revisión y todos sus valiosos comentarios; gracias por aportar en mi formación durante todos estos años, son un ejemplo a seguir.

A **Mario Sandoval**, por convertirte en un amigo incondicional, por alentarme a lograr este sueño, por tus aportaciones y por aventurarnos en el congreso internacional.

A **Edgar Cordero, Antonio Infante y Ernesto Enríquez**, mis amigos incondicionales desde la carrera, gracias por estar ahí en cada momento de mi formación, por siempre creer en mí y nunca olvidarse de nuestra valiosa amistad.

A mis queridos amigos: **Isaac, Francisco, Cesar y Oscar**, los mejores seres humanos que la vida me pudo dar para crecer y aprender en cada momento, gracias por siempre estar a mi lado.

A mi inseparable amigo, **Miguel Landeros**, tu apoyo en cada proyecto, tu presencia en cada momento y tus alentadoras palabras para gestar este y otros sueños, amigo mio te mereces el cielo.

Al **Dr. Ricardo Navarro** y su grupo de investigación, **Dra. Paulina y Dra. Liliana**, les agradezco todo el apoyo en la realización del proyecto, su enorme disposición y el tremendo cariño que me han brindado.

A mis adorados y adoradas amigas: **Reyna, Alejandro, Rolando, Antonio Vega, Luz, Brianda, Álvaro, Mayra y Amaranta**; ustedes representan todas las virtudes que un buen amigo tiene, en cada instante de mi vida ustedes están presentes, sus enseñanzas, consejos y compañía me hacen ser quien se encuentra aquí, académica y profesionalmente. Los y las quiero mucho.

A **Sonia Herrera**, por tu incondicional presencia y cariño.

A **Paulina Garnica**, por ser la mejor amiga y compañera de laboratorio.

Índice General

I.	Resumen -----	1
II.	Justificación y Estado del Arte -----	2
III.	Hipótesis -----	4
IV.	Objetivo General -----	4
V.	Objetivos Específicos -----	5

Capítulo I

Antecedentes

1.1	Problemática ambiental del uso de combustibles Fósiles -----	7
1.2	Celdas de Combustible -----	8
1.3	Funcionamiento Celdas de combustible -----	11
1.4	Componentes de las Celdas de Combustible tipo PEM -----	12
1.5	Materiales alternativos de la membrana intercambiadora de protones -----	17
1.6	Polisiloxanos -----	24
1.7	Características principales de los polisiloxanos -----	25
1.8	Propiedades generales de los polisiloxanos: conformación y configuración espacial -----	26
1.9	Flexibilidad en las cadenas siloxanos -----	27
1.10	Referencias -----	28

Capítulo II

Síntesis y caracterización de un polisiloxano per arilado sulfonado

2.1	Síntesis de polisiloxanos -----	33
2.2	Hidrólisis de clorosilanos -----	33
2.3	Hidrólisis neutra, ácida y básica de clorosilanos -----	34
2.4	Parte experimental	
2.4.1	Síntesis del polisiloxano per arilado -----	36
2.4.2	Sulfonación del polisiloxano per arilado -----	39

2.4.3 Separación de fracciones hidrofóbica e hidrofílica del polisiloxano per arilado sulfonado -----	42
2.4.4 Caracterización de productos por espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y reflectancia totalmente atenuada (ATR) -----	43
2.4.5 Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C -----	43
2.4.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si en estado sólido -----	44
2.4.7 Análisis termogravimétrico -----	44
2.4.8 Calorimetría diferencial de barrido -----	44
2.4.9 Capacidad de absorción de agua -----	44
2.5 Resultados y discusión	
2.5.1 Síntesis del polisiloxano per arilado -----	45
2.5.2 Sulfonación del polisiloxano per arilado -----	46
2.5.3 Separación de fracciones hidrofóbica e hidrofílica del polisiloxano per arilado sulfonado -----	46
2.5.4 Caracterización de productos por espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y reflectancia totalmente atenuada (ATR) -----	48
2.5.5 Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C -----	53
2.5.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si en estado sólido -----	56
2.5.7 Análisis termogravimétrico -----	57
2.5.8 Calorimetría diferencial de barrido -----	59
2.5.9 Capacidad de absorción de agua -----	60
2.6 Conclusiones -----	62
2.7 Referencias -----	64

Capítulo III

Evaluación electroquímica y de conducción del polisiloxano per arilado sulfonado

3.1 Evaluación de la permeabilidad de protones -----	67
3.2 Determinación de área real superficial del electrodo de platino -----	67

3.3 Parte experimental	
3.3.1 Caracterización electroquímica	
3.3.1.1 Conformación de la celda electroquímica -----	72
3.3.1.2 Limpieza del electrodo de trabajo (ET) -----	73
3.3.1.3 Activación del electrodo policristalino de Pt -----	73
3.3.1.4 Electrodepositos del polisiloxano per arilado sulfonado y del Nafión® ---	73
3.3.2 Microscopia óptica del microelectrodo de Pt -----	75
3.3.3 Evaluación de la capacidad de intercambio iónico -----	75
3.4 Resultados y discusión	
3.4.1 Respuesta del electrodo de Pt a los electrodepositos de PPAS y Nafión® -----	76
3.4.2 Microscopia óptica del microelectrodo de Pt -----	80
3.4.3 Evaluación de la capacidad de intercambio iónico -----	82
3.5 Conclusiones -----	82
3.8 Referencias -----	84

Capítulo IV

Obtención de ensambles membrana electrodo y depósitos del PPAS, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM

4.1 Principio de funcionamiento de la PEMFC -----	87
4.2 Curva de polarización -----	88
4.2.1 Sección uno: corrientes internas y pérdidas por cruce -----	90
4.2.2 Sección dos: pérdidas de activación -----	91
4.2.3 Sección tres: pérdidas óhmicas (resistivas) -----	91
4.2.4 Sección cuatro: pérdidas por concentración -----	92
4.3 Transporte iónico de membranas -----	92

4.4 Parte experimental	
4.4.1 Obtención de ensambles membrana electrodo	
4.4.1.1 Preparación del MEA -----	93
4.4.1.2 Tratamiento de la membrana -----	95
4.4.1.3 Ensamble a presión y calor -----	95
4.4.1.4 Aplicación del MEA en la celda de combustible tipo PEM -----	96
4.4.2 Obtención y caracterización de depósitos -----	99
4.4.2.1 Análisis de los depósitos por ángulo de contacto -----	100
4.4.2.2 Microscopia SEM/EDS -----	100
4.4.2.3 Cálculo IEC de los depósitos -----	100
4.5 Resultados y discusión	
4.5.1 Aplicación de MEA en celda de combustible tipo PEM -----	101
4.5.2 Obtención y caracterización de depósitos -----	109
4.5.3 Análisis de los depósitos por ángulo de contacto -----	111
4.5.4 Microscopia SEM/EDS -----	113
4.5.5 Cálculo IEC depósitos -----	115
4.5.6 Análisis de costos -----	116
4.6 Conclusiones -----	119
4.5 Referencias -----	121
Conclusiones generales-----	123
Perspectivas-----	125
Anexo I: propiedades Carbón Vulcan®	
Anexo II: descripción electroquímica del electrodo de Pt en H₂SO₄.	
Anexo II: cálculo del área electroquímicamente activa	
Anexo III: propuesta del proceso de transporte protónico del polisiloxano per arilado sulfonado	
Anexo IV: productos generados del trabajo de tesis	

Índice de Figuras

Capítulo I: Antecedentes

<i>Figura 1.1 Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alimentada por hidrógeno.</i>	12
<i>Figura 1.2 (a) vista general de una monocelda; (b) vista general de un apilamiento (stacks) de celdas de celdas de combustible de 100 watts.</i>	13
<i>Figura 1.3 Estructura química del Nafión®.</i>	17
<i>Figura 1.4 Materiales poliméricos preparados como PEM.</i>	20
<i>Figura 1.5 Polisiloxanos que pueden ser funcionalizados y ser usados como PEM.</i>	25
<i>Figura 1.6 Flexibilidad Si-O.</i>	26
<i>Figura 1.7 Tipos de conformaciones en la cadena siloxano.</i>	27

Capítulo II: Síntesis y caracterización de un polisiloxano per arilado sulfonado

<i>Figura 2.1 Reacción de hidrólisis dialquilclorosilanos, reacción de descomposición molécula silanol y reacción condensación silanoles.</i>	34
<i>Figura 2.2 Reacciones que conducen a la formación de polímeros siloxano.</i>	35
<i>Figura 2.3 Proceso de formación de polímeros lineales a partir del diclorodifenilsilano.</i>	35
<i>Figura 2.4 Diagrama de la síntesis del polisiloxano per arilado.</i>	37
<i>Figura 2.5 Hidrólisis y condensación de los reactivos utilizados.</i>	38
<i>Figura 2.6 Mecanismo de reacción para la sulfonación del anillo aromático.</i>	40
<i>Figura 2.7 Diagrama de la sulfonación del polisiloxano per arilado.</i>	41
<i>Figura 2.8 Sulfonación con ácido cloro sulfónico de anillos aromáticos.</i>	41
<i>Figura 2.9 Estructura propuesta para el PPAS. *Ph=Benceno</i>	42
<i>Figura 2.10 Espectro IR-ATR, para el producto de la reacción R_{PPA}.</i>	48
<i>Figura 2.11 Espectro IR-ATR, para los productos de la reacción R_{PPA}, a diferentes tiempos de reflujo: a) 2 horas, b) 10 horas y c) 24 horas.</i>	50

<i>Figura 2.12 Espectro IR-Pastilla KBr, para el producto R_{PPA} y R_{PPAS}.</i>	51
<i>Figura 2.13 Espectro IR-Placas KBr, para la fracción hidrofóbica disuelta en cloroformo.</i>	52
<i>Figura 2.14 Espectro IR-Placas KBr, para la fracción hidrofílica disuelta en metanol.</i>	53
<i>Figura 2.15 RMN ¹H en CDCl₃ del polisiloxano per arilado.</i>	54
<i>Figura 2.16 RMN ¹³C en CDCl₃ del polisiloxano per arilado.</i>	55
<i>Figura 2.17 RMN ¹H en C₂D₆O del polisiloxano per arilado sulfonado.</i>	55
<i>Figura 2.18 RMN ¹³C en C₂D₆O del polisiloxano per arilado sulfonado.</i>	56
<i>Figura 2.19 RMN ¹H en CDCl₃ de la fracción hidrofóbica.</i>	56
<i>Figura 2.20 RMN ²⁹Si aplicada sólidos, del polisiloxano per arilado sulfonado; a) 2 horas de reflujo, b) 10 horas de reflujo, c) 24 horas de reflujo.</i>	57
<i>Figura 2.21 Análisis TGA y DTA para A) PPA y B) PPAS</i>	58
<i>Figura 2.22 Análisis DSC para A) PPA y B) PPAS</i>	59
<i>Figura 2.23 DSC Nafión[®] para A) PPA y B) PPAS</i>	60
<i>Figura 2.24 Espectro IR del hexafenilciclotrisiloxano, obtenido a un tiempo de reflujo de 2 horas en la síntesis del PPAS.</i>	60
 Capítulo III: Evaluación electroquímica y de conducción del polisiloxano per arilado sulfonado	
<i>Figura 3.1 curva corriente-potencial obtenida por voltamperometría cíclica para un electrodo policristalino de Pt en contacto con una solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/s y 25 °C.</i>	69
<i>Figura 3.2 Estación de la celda electroquímica con sistema de tres electrodos.</i>	72
<i>Figura 3.3 Esquema de la impregnación de la superficie del electrodo con el polisiloxano per arilado sulfonado y Nafión[®].</i>	74
<i>Figura 3.4 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C.</i>	76

Figura 3.5 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino con depósito Pt-Nafión® y Pt-PPAS, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C. 77

Figura 3.6 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino con depósito Pt-PPAS fracción hidrofóbica, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C. 78

Figura 3.7 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino desnudo, así como su respuesta con depósitos Pt-PPAS, Pt-Nafión® y Pt-PPAS fracción hidrofóbica, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C. 79

Figura 3.8 Fotografías de la superficie del electrodo de Pt y depósitos; a) electrodo “desnudo”, b) Pt-Nafión®, c) Pt-PPA, d) Pt-PPAS, e) Pt-Fracción hidrofóbica y f) Pt-Fracción hidrofílica. 81

Capítulo IV: Obtención de ensambles membrana electrodo y depósitos del PPAS, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM

Figura 4.1 Componentes típicos de una celda de combustible tipo PEM. 87

Figura 4.2 Curva de polarización típica. 89

Figura 4.3 Tipos de mecanismos de transporte del protón, en celda de combustible tipo PEM. 93

Figura 4.4 Tela de carbono con tinta catalítica del PPAS y PPA. 95

Figura 4.5 Ensamble membrana electrodo. 96

Figura 4.6 Prototipo de celda UG tipo PEM. 98

Figura 4.7 Estación de trabajo para la aplicación del ensamble membrana-electrodo en la celda de combustible tipo membrana intercambiadora de protones. 99

Figura 4.8 Voltamperometría cíclica para el MEA de Nafión®. 102

Figura 4.9 Curva de polarización MEA Nafión®. 103

Figura 4.10 Comparativa con la curva de polarización del MEA usando el polisiloxano per arilado sulfonado y su fracción hidrofóbica. 104

Figura 4.11 Comparativa con la curva de polarización de los MEAs obtenidos. 105

<i>Figura 4.12 Comparativa con la curva de la actividad másica y potencia másica de los MEAs de Nafión® y PPAS.</i>	105
<i>Figura 4.13 Comparativa con la curva de la actividad másica y potencia másica de los MEAs de la fracción hidrofóbica del PPAS.</i>	106
<i>Figura 4.14 Eficiencia del prototipo de la celda de combustible.</i>	107
<i>Figura 4.15 Comparativa curva de polarización del PPAS utilizado 60 y 90 días posteriores a su primera aplicación en el prototipo de celda de combustible tipo PEM.</i>	109
<i>Figura 4.16 Fotografías de los depósitos en superficie de vidrio de a) PPAS y b) PPA.</i>	110
<i>Figura 4.17 Fotografías de los depósitos en superficie de vidrio de a) PPAS y b) PPA.</i>	110
<i>Figura 4.18 Fotografías: a) molde utilizado para la obtención de membranas, b) película PPA.</i>	111
<i>Figura 4.19 Fotografía de una gota de agua interaccionando con a) PPAS y b) PPA.</i>	113
<i>Figura 4.20 Micrografías SEM: a) PPA, b) PPAS y c) mezcla 50-50.</i>	114
<i>Figura 4.21 EDS Micrografías: a) PPA, b) PPAS y c) mezcla 50-50.</i>	115

Índice de Tablas

Capítulo I: Antecedentes

<i>Tabla 1.1 Clasificación de los distintos tipos de celdas de combustible según sus características.</i>	11
<i>Tabla 1.2 Polisiloxanos utilizados en celdas de combustible.</i>	18
<i>Tabla 1.3 Poliméricos aromáticos alternativos al Nafión®.</i>	22

Capítulo II: Síntesis y caracterización de un polisiloxano per arilado sulfonado

<i>Tabla 2.1 Valores del momento dipolar y la constante dieléctrica para los disolventes utilizados.</i>	43
<i>Tabla 2.2 Rendimiento de la reacción R_{PPAS} a diferentes tiempos de reflujo.</i>	45
<i>Tabla 2.3 Solubilidad del polisiloxano per arilado sulfonado.</i>	46
<i>Tabla 2.4 Peso de las fracciones del polímero al disolverse en cloroformo y metanol.</i>	47
<i>Tabla 2.5 Asignaciones de las principales bandas de absorción correspondientes al espectro de la reacción R_{PPA}.</i>	49
<i>Tabla 2.6 Asignaciones de las principales bandas de absorción correspondientes al espectro de la reacción R_{PPAS}.</i>	51

Tabla 2.7 Porcentaje de absorción de agua para el polisiloxano per arilado sulfonado, a diferentes tiempos de reflujo. 60

Capítulo III: Evaluación electroquímica y de conducción del polisiloxano per arilado sulfonado

Tabla 3.1 Valores del área electroquímicamente activa. 80

Tabla 3.2 IEC de polisiloxanos y Nafion®. 82

Capítulo IV: Obtención de ensambles membrana electrodo y depósitos del PPAS, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM

Tabla 4.1 Resultados de los MEAs a (80-85) °C. 108

Tabla 4.2 Mediciones del ángulo de contacto para la membrana hidrofóbica, Nafión® y PPAS. 112

Tabla 4.3 IEC depósito de polisiloxano de Nafion®. 116

Tabla 4.5 Análisis de costos síntesis del PPAS. Costos disponibles en; <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es> 117

Tabla 4.6 Costos para la aplicación del PPAS. 117

Tabla 4.7 Costos de aplicación del Nafión®. Costos disponibles en; <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es> 118

Tabla 4.8 Comparativa costos de aplicación para el PPAS y el Nafión®. 119

I. Resumen.

En el presente documento doctoral, se describe la síntesis y preparación de un material polisiloxano per arilado (PPA) a partir de una reacción de policondensación, seguida de una funcionalización con HClSO_3 mediante una reacción de sustitución electrofílica, el cual podrá ser aplicado en celdas de combustible tipo PEM (membrana intercambiadora de protones). De acuerdo con las técnicas de caracterización aplicadas, se obtuvo un polisiloxano perarilado sulfonado, (PPAS). El propósito de este material es obtener un ionómero y una membrana que pueda ser aplicado en celdas de combustible de hidrógeno del tipo PEM. La reacción para producir el precursor del polisiloxano se llevó a cabo con los reactivos comerciales: PhSiCl_3 , Ph_2SiCl_2 y Ph_3SiCl en THF anhidro a $75\text{ }^\circ\text{C}$ y el material sulfonado PAPS se obtuvo por sulfonación del precursor con ácido clorosulfónico. El PPA y PPAS se caracterizaron mediante las técnicas RMN de ^1H , y ^{13}C para líquidos, RMN de ^{29}Si para sólidos, IR-ATR, TGA, DTA, DSC, SEM, IEC, voltamperometría cíclica y ángulo de contacto. Además, se realizó un análisis de la influencia de los tiempos de reflujo en la síntesis del polisiloxano; asimismo, una metodología con la que se propone la separación de fracciones hidrofóbica e hidrofílica, que constituyen al polisiloxano per arilado sulfonado. Los espectros de RMN ^{29}Si , muestran que el PPA y PPAS contienen regiones de entrecruzamiento debido al PhSiCl_3 , zonas de crecimiento de la cadena polimérica debido al Ph_2SiCl_2 y zonas de terminación del polímero debido al Ph_3SiCl , obteniéndose una mezcla de siloxanos. El análisis por voltamperometría cíclica, el cálculo de IEC, y las películas obtenidas, indican que el polisiloxano per arilado sulfonado tiene un comportamiento similar al del material comercial Nafión[®].

II. Justificación y Estado del Arte.

Desde principios del siglo XX, la producción de energía ha girado en torno a los recursos no renovables, principalmente el petróleo, cuyo principal consumidor son las máquinas de combustión interna, automóviles y centrales termoeléctricas. El uso de este tipo de recursos ha causado contaminación por generación de gases, que están provocando el calentamiento global del planeta a través del efecto invernadero. Una alternativa para la producción de energía limpia son las denominadas celdas de combustible (FC, por sus siglas en inglés) que de forma general, se pueden definir como dispositivos electroquímicos que producen electricidad, mediante reacciones químicas de tipo óxido-reducción.

En una FC la energía proviene de la “*combustión*” de un reactivo, generalmente hidrógeno, en presencia de un oxidante, generalmente oxígeno. En las FC basadas en H_2 y O_2 como reactivos, el residuo principal de la reacción global es agua, y la electricidad es producida en forma continua mientras se suministra el combustible.

Aunque la tecnología de las FC se conoce desde principios del siglo XIX y se desarrolló de forma acelerada en los años 60's, gracias a los programas espaciales de la NASA en particular el programa Gemini en donde se incluyeron módulos de producción de energía eléctrica. La aplicación de las FC a gran escala se ha visto limitada debido al alto costo de los componentes, principalmente los catalizadores de platino soportado en carbón, necesario para llevar a cabo la reacción electroquímica de reducción en la celda, así como de la membrana de intercambio iónico que separa los electrodos y permite el transporte de iones.

Actualmente se han desarrollado diferentes tipos de FC las cuales pueden clasificarse en diferentes categorías, según el combustible, el electrolito y el intervalo de temperatura de operación. Entre las que más destacan están las denominadas celdas de membrana de intercambio protónico o PEMFC (por sus siglas en inglés; Proton Exchange Membrane Fuel Cell), como las más adecuadas por la versatilidad de sus aplicaciones. A pesar de los avances en la optimización de eficiencias y costos de los componentes, su introducción todavía no es redituable

para competir con las energías que se basan en el carbono. Por este motivo, actualmente se investigan materiales alternativos de más bajo costo que ofrezcan rendimientos aceptables y que permitan ampliar el rango de la temperatura de operación; en este sentido, el estudio de catalizadores, ionómeros y las membranas de intercambio protónico (Nafion[®]), representan un importante desafío para afrontar el costo-beneficio de las celdas de combustible tipo PEM.

A este respecto, los polisiloxanos son polímeros híbridos que pueden ser combinados con grupos funcionales orgánicos, y por esta propiedad poseen propiedades fisicoquímicas muy interesantes que los hacen atractivos en diversos campos de la ciencia, y también para aplicaciones comerciales. [1]

En razón de estas particulares propiedades, (las cuales pueden obtenerse con la asociación de elementos orgánicos e inorgánicos del grupo silanol), se han estudiado una gran cantidad de combinaciones de las cuales, a título de ejemplo, y por la afinidad estructural del ionómero híbrido que se diseñó en este trabajo, se presentan las 3 familias siguientes:

- Polímeros lineales de tipo $[-SiRR'O-]$, que pueden contener grupos laterales alquílicos o arílicos.
- Sesquisiloxanos con posibles estructuras laterales.
- Polímeros siloxanos-silarilenos, de tipo $[-Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2(C_6H_4)_m-]$.

Estas combinaciones presentan una gran variedad en propiedades físicas importantes, como son la flexibilidad, temperatura de transición, permeabilidad y la estructura en sí. Debido a estas propiedades, los polisiloxanos pueden funcionar como elastómeros, recubrimientos, películas, membranas e implantes, entre otras muchas aplicaciones. [2]

Como se mencionó anteriormente, en el caso particular de la aplicación para ionómeros y membranas intercambiadoras de iones, existe el área de interés de las PEMFC, objeto del desarrollo del presente trabajo. Los prototipos experimentales y los equipos comerciales más desarrollados de PEMFC utilizan como composite y membrana el ionómero perfluorosulfónico, conocido como Nafion[®]. [3] Las ventajas

que presenta este material son su estabilidad térmica y química a temperaturas menores de 80 °C, su robustez en medios ácidos, alcalinos, oxidantes o reductores, su alta conductividad de protones en membrana hidratada y su baja resistencia eléctrica.^[4] Sus principales desventajas son la baja estabilidad térmica a temperaturas superiores a los 80 °C liberando gases tóxicos y corrosivos, la pérdida de la capacidad de retención de agua y su conductividad protónica, que disminuyen con la temperatura. El Nafión® también se utiliza como ionómero en las tintas catalíticas de los denominados ensambles membrana electrodo mezclado con Carbón Vulcan® y el catalizador metálico a la escala nanométrica, en donde presenta problemas de aglomeración del material nanoestructurado, con la progresiva degradación del ionómero. ^[3]

En base a lo anterior, se puede apreciar que el Nafión® y el catalizador representan un importante uso en las celdas de combustible, y que debido a su baja eficiencia no representan un equilibrio en el costo para su aplicación en las celdas de combustible tipo PEM.

Por lo tanto, se requiere del desarrollo de nuevos materiales tanto para la membrana intercambiadora de iones, así como para el MEA de las PEMFC. En el presente trabajo de tesis, se propone un material que pueda competir con el Nafión®, estructuralmente y en el transporte de protones, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM, el polisiloxano per arilado sulfonado muestra resultados prometedores para obtener un material ionomérico, con potencial capacidad para desarrollar una membrana intercambiadora de iones. Se observó que este material presenta una fracción hidrofílica, capaz de transportar eficientemente protones, la cual presenta fragilidad mecánica, y una parte hidrofóbica, con interesantes propiedades plásticas, pero muy baja permeabilidad iónica; propiedades que le permitirán al polisiloxano per arilado sulfonado ser una alternativa atractiva respecto al Nafión®.

III. Hipótesis.

La síntesis de materiales polisiloxanos a partir de precursores clorosilanos, le podrán conferir propiedades mecánicas, térmicas y sitios activos para la funcionalización con grupos sulfónicos, lo que le podrá brindar alta conducción de protones. La sinergia de ambas propiedades, podrán permitir la obtención de ionómeros y/o membranas intercambiadoras de protones para los sistemas tipo PEM, como alternativa respecto al Nafión®.

IV. Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar un material polisiloxano per arilado sulfonado, a partir de precursores clorosilanos, que le confieran al polímero características estructurales de unidades T, D y M, que pueda aplicarse en MEAs para un prototipo de celda de combustible tipo PEM.

Objetivo Específicos.

- ✓ Proponer la síntesis de un polisiloxano per arilado sulfonado, con sitios activos para la funcionalización del material.
- ✓ Llevar a cabo la sulfonación del polisiloxano per arilado, para la evaluación de su capacidad en el transporte de protones.
- ✓ Realizar la caracterización estructural de los materiales obtenidos, a través de espectroscopia IR, RMN y análisis termogravimétrico.
- ✓ Realizar la caracterización electroquímica y de conducción protónica del polisiloxano per arilado sulfonado, para obtener una comparativa con el material de referencia Nafión®.
- ✓ Preparar los MEAs de los materiales obtenidos, para la evaluación en el prototipo de celda de combustible tipo PEM.
- ✓ Obtener depósitos del polisiloxano per arilado sulfonado, para su evaluación de la capacidad en la formación de películas del material.

Capítulo I

Antecedentes

1.1 Problemática ambiental del uso de combustibles Fósiles

La principal problemática ambiental que se deriva del uso de combustibles fósiles consiste en que la combustión de éstos genera contaminación atmosférica, del agua y suelo, y el fenómeno del calentamiento global, aunando al lento, pero inminente agotamiento de las fuentes convencionales de este tipo de recursos no renovables.

La contaminación atmosférica es un gran problema ambiental ya que es ocasionado en los últimos 2 siglos principalmente por el mismo hombre, habiendo diferentes causas que ocasionan este problema, siendo las más importantes las actividades industriales, comerciales, domésticas y agropecuarias. La contaminación del aire, ocasionada por la quema de combustibles fósiles en plantas de energía, humos industriales, y vehículos automotores, es responsable de la muerte de alrededor de medio millón de personas en el mundo y también es causa de varias enfermedades crónicas. ^[4]

Los principales contaminantes del aire se clasifican en primarios y secundarios. Los primarios permanecen en la atmósfera y son emitidos por la fuente, como los óxidos de azufre, monóxido de carbono, óxido de nitrógeno, hidrocarburos y partículas; mientras que los secundarios están sujetos a cambios químicos, entre los que destacan los oxidantes fotoquímicos y algunos radicales de corta existencia como el ozono, debiendo destacar que donde encontramos más contaminación atmosférica son aquellos lugares con alta industria. ^[5]

En la ciudad de México los niveles de contaminación son alarmantes, debido a que en esta ciudad se tiene contaminación por ozono en un promedio de 20 días al año por encima de la norma. Es importante agregar que las reservas petroleras del país y en el mundo en general están limitadas y próximas a acabarse, es por esta razón y por las mencionadas anteriormente por las cuales se debe empezar a buscar nuevas fuentes de energía para el futuro. ^[6]

1.2 Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son un claro ejemplo de tecnología ecológicamente limpia. Las más desarrolladas y estudiadas son las de tipo PEMFC, y su funcionamiento se basa en la oxidación de hidrógeno para formar agua, obteniendo al mismo tiempo electricidad; cuando el hidrógeno es generado mediante electrólisis del agua a partir de energías renovables se minimiza su impacto en el medio ambiente. Esto hace que su desarrollo sea interesante desde el punto de vista medioambiental y por ello están siendo ampliamente estudiadas en estas últimas décadas.

Dos de las ventajas más importantes de las FC son:

- ✓ Eficiencia superior a los motores térmicos ya que no están sujetas a la eficiencia máxima impuesta por el ciclo de Carnot.
- ✓ Son totalmente silenciosas y no presentan vibraciones al no tener partes móviles.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se diferencian en la naturaleza de los elementos que las componen y en la temperatura de trabajo, pudiéndose distinguir así entre FC de alta y baja temperatura. Cada tipo se destina a una aplicación, en función de la potencia que es capaz de suministrar, por eso es importante mencionar algunas de las características más importantes de ellas:

Celda de combustible alcalina (AFC)

El electrolito en esta celda es concentrado (KOH 85% en peso) en celdas que operan a alta temperatura (~250 °C), o menos concentrado (KOH (35-50) wt%) para celdas que operan a una temperatura más baja (<120 °C). El electrolito es retenido en matrices de asbestos y pueden utilizarse varios tipos de electrocatalizadores como son níquel, plata, óxidos metálicos, espinelas o metales nobles. El combustible debe ser hidrógeno puro, dado que la principal de este tipo de celdas es que por la naturaleza altamente alcalina del electrolito, la mínima presencia de

CO₂ provoca la formación de carbonatos, los cuales bloquean el separador y los sitios activos del catalizador.

Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

El electrolito utilizado en esta celda es ácido fosfórico concentrado (100%) y se opera a temperaturas entre 150°C y 220°C. A temperaturas bajas, el ácido fosfórico es un conductor iónico limitado, pero tiene una mayor estabilidad que otros ácidos y esto le permite a la celda operar en rangos altos de temperatura (100°C a 220°C). Además el uso de ácido concentrado (100%) minimiza la presión de vapor, así que el manejo de agua en la celda no es difícil. La matriz para retener el ácido es un carburo de silicio y los electrocatalizadores anódicos y catódicos son de platino. [8] El medio ácido en que opera esta celda genera un ambiente corrosivo, que con el tiempo provoca problemas en algunos accesorios (conectores) de la celda.

Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)

El electrolito de esta celda es una combinación de carbonatos alcalinos retenidos en una matriz cerámica de LiAlO₂. La celda opera a temperaturas entre 600°C y 700°C, en los cuales los carbonatos alcalinos forman una sal fundida con alta conductividad iónica. En esta celda no son necesarios electrodos basados en metales nobles, porque la temperatura de operación acelera la cinética de reacción entre el H₂ y el O₂, por lo que se utilizan níquel en el ánodo y óxido de níquel en el cátodo. La limitante que presenta este tipo de celdas es la relativamente baja duración de los electrodos, al degradarse durante los procesos que ocurren a estas temperaturas en la interface electrodo-electrolito.

Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

El electrolito utilizado en esta celda es un óxido metálico no poroso de Y₂O₃-ZrO₂. Operan en un rango de temperatura cercano a los 1000°C, donde la conducción de iones de oxígeno puede ocurrir. El ánodo es de un cemento de Co-ZrO₂ o NiZrO₂, el cátodo es de estroncio dopado con LaMnO₃. Los problemas de degradación de los electrodos a esta temperatura de operación son similares a los de las MCFC.

En las celdas de combustible de baja temperatura (PEMFC, AFC, PAFC), los transportadores de carga en el electrolito son protones o los iones hidroxilo, mientras que en las celdas de alta temperatura (MCFC, SOFC), son carbonatos o iones de oxígeno. Las diferencias entre los distintos tipos de celdas se presentan en la tabla 1.1. [7]

Celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)

La PEMFC convierte la energía química en energía eléctrica de manera eficiente, con bajas cantidades de ruido y libre de emisiones contaminantes. El electrolito es una membrana polimérica delgada, capaz de conducir protones (generalmente un fluoropolímero sulfonado, llamado Nafión[®], comercializado por la empresa Dupont. La membrana es cubierta por ambos lados con un material catalítico, usualmente basado en platino, soportado sobre partículas de carbono de baja granulometría (usualmente Vulcan) y al mezclarse con el ionómero (típicamente Nafión[®]), forman las denominadas tintas catalíticas; estas tintas se dispersan en un área de la membrana y tela de carbón poroso como difusor de gas, y así forman el ánodo y el cátodo. Este conjunto es conocido como ensamble membrana-electrodo. Como ya se mencionó anteriormente, este tipo de celdas es la más desarrollada a nivel comercial, debido a su temperatura moderada de operación, y simplicidad de operación, sin embargo presenta los problemas ya también previamente señalados relativos a la baja estabilidad de la membrana a largo plazo y su costo.

Tabla 1.1 Clasificación de los distintos tipos de celdas de combustible según sus características.

Variable/ Celda de Combustible	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatura de operación	(70-200) °C	Hasta 120 °C	Hasta 120 °C	(130-220) °C	(600-800) °C	(700-1000) °C
Electrolito	Hidróxido de potasio (KOH)	Membrana polimérica	Membrana polimérica	Ácido fosfórico concentrado	Carbonato de litio/potasio fundido	Óxido sólido cerámico
Combustible	Hidrógeno puro	Hidrógeno, metanol	Etanol, metanol	Hidrógeno, gas natural	Hidrógeno, gas natural	Hidrógeno, gas natural
Intervalo de potencia alcanzado	Hasta 12 KW	Hasta 250 KW	100 W	Hasta 1 MW	Hasta 2 MW	Hasta 10 MW
Aplicación	Espacial, submarino	Portátil, móvil	Portátil, móvil	Pequeñas plantas de potencia	Plantas de potencia	Plantas de potencia

1.3 Funcionamiento Celdas de combustible

El funcionamiento de una celda de combustible puede resumirse de la siguiente manera: el combustible alimenta al ánodo, donde tiene lugar su oxidación, produciéndose electrones y protones. Los electrones son conducidos externamente hasta el cátodo mediante un circuito eléctrico, produciéndose una corriente de electrones que se puede aprovechar para alimentar dispositivos eléctricos.

Por otra parte, los protones viajan a través del electrolito hasta el cátodo, donde se recombinan con los electrones y el oxígeno alimentado, produciéndose la reducción de éste para dar agua. La figura 1.1 muestra un esquema del funcionamiento de una celda de combustible de tipo PEMFC.

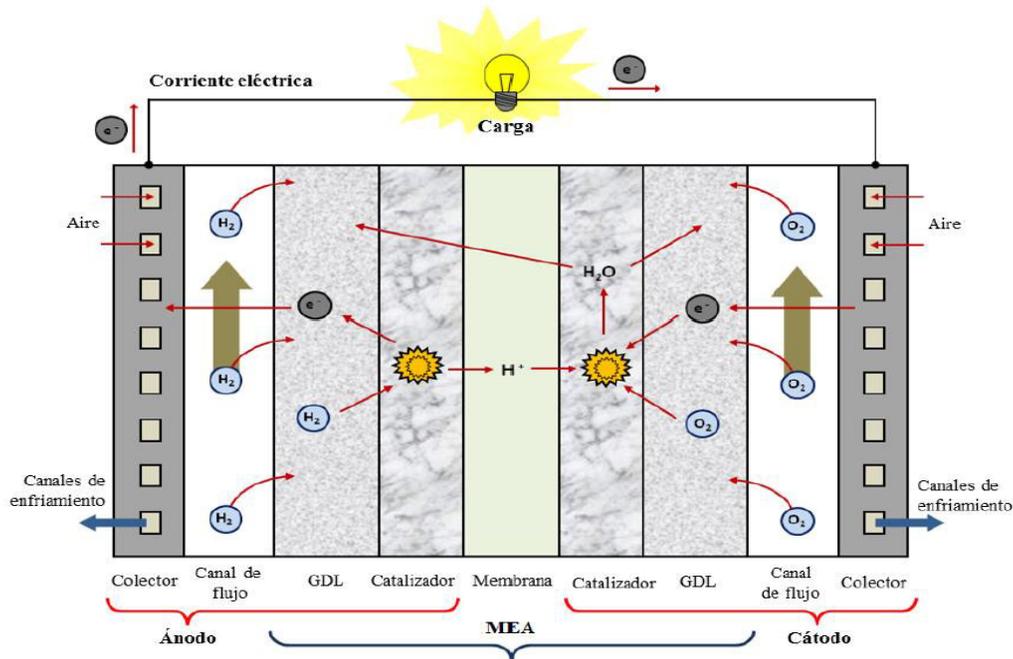
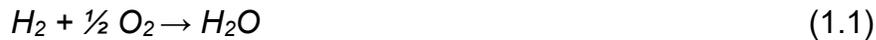


Figura 1.1 Esquema del funcionamiento de una celda de combustible alimentada por hidrógeno.

Si tenemos en cuenta las reacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo de una celda que funciona con hidrógeno, podemos escribir la reacción global como:

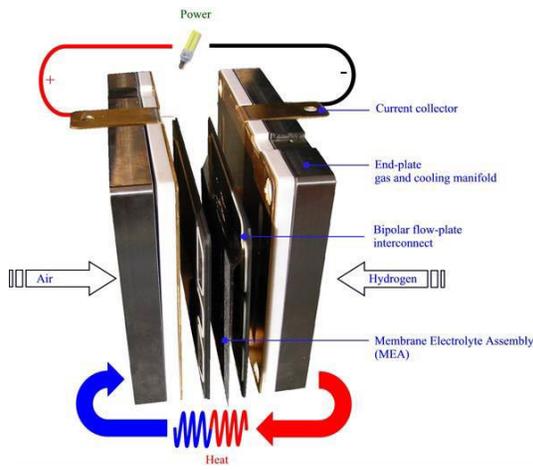


Para esta reacción el cambio en la energía libre de Gibbs molar a $80^\circ C$ y al formarse agua en estado líquido, toma el valor de $-228,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, siendo así una reacción muy favorable para el funcionamiento de la celda. En condiciones estándar, el valor del potencial de una monocelda es de 1.2 V.

1.4 Componentes de las Celdas de Combustible tipo PEM

Una vez vistos algunos aspectos generales de la celda de combustible, vamos a estudiar los elementos que la componen. Si adquiriéramos una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones comercial, nos encontraríamos una serie de elementos o celdas iguales (stacks o apilamientos) unidas entre sí cuyo número variará en función de la potencia que sea capaz de

suministrar. A su vez cada uno de estos elementos está compuesto de diversas partes o monoceldas.



a) monocelda



(b) Stack

Figura 1.2 (a) vista general de una monocelda; (b) vista general de un apilamiento (stacks) de celdas de celdas de combustible de 100 watts, disponible en: <http://fuelcellstore.com/fuel-cell-stacks/medium-power-fuel-cell-stacks/horizon-100watt-fuel-cell-h-100>.

Se puede observar en la figura 1.2a las placas bipolares, los electrodos (ánodo y cátodo) y entre ellos el electrolito que en las PEMFC se trata de una membrana polimérica. El conjunto membrana-electrodos es lo que se denomina MEA (Membrane Electrode Assembly, por sus siglas en inglés) y constituye el corazón de la PEMFC. Cada MEA suministra típicamente entre 0.7 y 0.9 V, y es la razón con el fin de conseguir el voltaje deseado se conectan un conjunto de MEA's en serie a través de las placas bipolares. El apilamiento de un conjunto de MEA's se conoce como stack de celda de combustible (figura 1.2b).

La placa bipolar, es una parte esencial de la celda de combustible, realiza una serie de funciones, las cuales son: conectar eléctricamente ánodo y cátodo de dos MEA's sucesivas, para que los electrones puedan fluir de uno a otro; alimentar el combustible al ánodo de una MEA y el oxígeno al cátodo de la MEA posterior y, en algunas ocasiones, la placa bipolar tiene que contribuir a eliminar el calor generado durante el funcionamiento de la celda, mediante el paso de un fluido refrigerante por

su interior. Todo esto hace que la placa bipolar requiera un cuidadoso diseño, para el óptimo funcionamiento de la celda.

El material que se elige normalmente para su construcción es grafito, ya que ofrece una conductividad eléctrica aceptable, además de un mecanizado fácil y bajo peso. También pueden hacerse de metales y aleaciones, que presentan una conductividad eléctrica superior, con la desventaja de aumentar el peso y la necesidad de tener que aplicarles un recubrimiento para evitar la corrosión en el ambiente de la celda, con el consiguiente aumento del coste del proceso de fabricación. El diseño de placa bipolar más aceptado es el “*planar*”, se trata de una placa fina con surcos o canales mecanizados por ambas caras, a través de los cuales se consigue que los gases lleguen a toda la superficie de los electrodos. El diseño de los canales en la placa bipolar (puntos cuadrados, serpentín, canales interdigitales o cascada) y su geometría (cuadrados o redondos) influyen de manera crucial en el funcionamiento de la pila, ya que de ello depende que el gas llegue correctamente a toda la superficie del electrodo y que así sea realmente aprovechada. [4, 5] Todos estos factores que hay que tener en cuenta a la hora de construir una placa bipolar hacen que ésta contribuya de forma significativa al coste total de la celda.

Los electrodos, son parte integrante del MEA, es el lugar donde van a producirse las reacciones electroquímicas y, por tanto, donde encontramos el catalizador. El electrodo que funciona como ánodo tiene que recibir el combustible, estar en contacto con el electrolito que recoge los protones producidos y conducir los electrones hasta la placa bipolar. De la misma manera, el cátodo tiene que recibir el oxígeno, estar en contacto con el electrolito que le proporciona los protones y recoger los electrones que le llegan desde la placa bipolar.

Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la superficie de los electrodos, por lo que es fácil entender que su área es un factor determinante en el rendimiento de la celda. Este hecho marca el diseño del electrodo, de manera que será tanto más activo cuanto mayor sea la superficie disponible. La manera de conseguir esto es utilizar como soporte del catalizador un material con una gran superficie específica.

Así, el polvo de carbón finamente dividido, que puede tener una superficie activa de cientos de m^2 por cada gramo, se presenta como el candidato ideal. El catalizador más ampliamente utilizado tanto para el ánodo como para el cátodo sigue siendo el platino, el cual supone una parte muy importante dentro del coste total de la celda de combustible. Por este motivo existen líneas de trabajo dirigidas a la optimización de las técnicas de dispersión del platino en el polvo de carbón para así incorporar únicamente lo necesario. [8]

Capa difusora, encargada de dar al electrodo consistencia física. Además, la capa difusora cumple otras funciones como son difundir el gas desde los canales de la placa bipolar hasta la capa catalítica; establecer la conexión eléctrica entre la placa bipolar y la capa catalítica y transportar el agua que se produce en la superficie de la capa catalítica hasta los canales de la placa bipolar para que sea arrastrada con la corriente de salida del gas. Tradicionalmente, la capa difusora es papel o tela de carbón, ligeramente impregnado de politetrafluoretileno (PTFE, Teflón®), de naturaleza hidrofóbica, para facilitar la evacuación del agua generada hacia los canales de la placa bipolar, como se puede observar en la figura 1.2 b.

Sellos, los materiales encargados de mantener a los gases hidrógeno y oxígeno contenidos en su compartimento, así como evitar la mezcla física de estos en una celda o conjunto de celdas combustible de membrana de intercambio protónico reciben el nombre de sellos o empaques. Además, estos materiales tienen muchas más funciones y juegan un papel importante en el desempeño de una celda de combustible: forman parte de la estructura de un conjunto de celdas, su espesor y propiedades mecánicas se relacionan directamente con el grado de contacto eléctrico que hay entre los componentes internos, resguarda la integridad física de los componentes porosos, sus propiedades fisicoquímicas podrían determinar la vida útil de la celda, entre otras. Uno de los principales compromisos que se da en el sistema celda de combustible relacionado con los sellos, y quizá el más complejo, es el que involucra el espesor de éstos con la calidad de contacto eléctrico, sellado y la integridad de la estructura de los componentes porosos.

Al tener un sello de espesor mayor al espesor del electrodo, se garantiza el sellado y se protege físicamente la estructura porosa, sin embargo, en esta condición la placa de grafito se aleja del difusor, y si el difusor a su vez no se encuentra adherido a la capa catalítica, estos componentes también se separarán; teniendo como resultado un contacto eléctrico deficiente. En este caso, aun cuando el sistema se encuentre en óptimas condiciones (membrana 100 % hidratada, sin inundación, gases puros y presurizados, cargas de Pt en catalizador elevadas, etc.) el sistema mostrará un bajo desempeño. En el caso opuesto, en el que se tiene un sello con espesor menor que el electrodo, al ensamblar la celda los materiales porosos sufrirán una compresión que se traducirá en una deformación de al menos el porcentaje en que el sello es menor que el electrodo.

Se tiene como resultado un excelente contacto eléctrico (resistencia óhmica mínima), sin embargo, la deformación excesiva tendrá como consecuencia la destrucción de la estructura porosa de los mismos, situación que afectará directamente el desempeño de la celda por problemas de transporte de masa. ^[9]

Colectores de corriente, se pueden hacer de cualquier tipo de metal conductor, y están situados en las placas finales de grafito para recoger los electrones; por medio de estos colectores se conecta la carga externa a la celda. Los materiales que más se utilizan son: estaño, latón, aluminio, y muchos otros tipos de metales. ^[10]

La membrana intercambiadora de protones, actúa como electrolito transportando los protones generados en el ánodo hasta el cátodo, por lo que posee una alta conductividad protónica. Además, tiene que tratarse de un material aislante eléctrico para impedir que los electrones pasen a través de ella y también ser impermeable tanto al combustible como al oxígeno, alimentados en ánodo y cátodo, respectivamente. Debe ser resistente química y mecánicamente en las condiciones de funcionamiento de la celda y debe tener un bajo precio en forma de películas de bajo espesor. La mayoría de las celdas de combustible comerciales utilizan un electrolito polimérico desarrollado por DuPont TM en los años sesenta, llamado Nafion®.

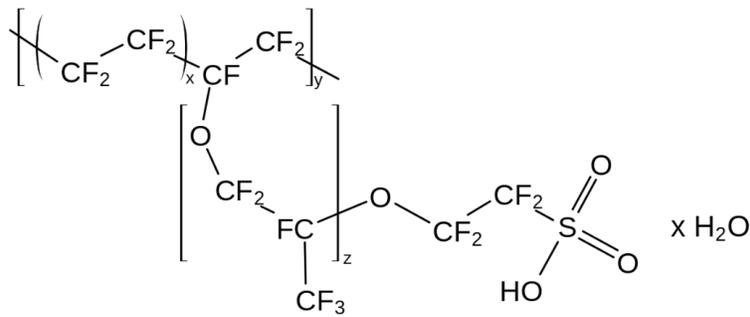


Figura 1.3 Estructura química del Nafion®.

La estructura química de Nafion® se presenta en la figura 1.3, consiste en una cadena polimérica principal de politetrafluoroetileno (PTFE) de naturaleza hidrofóbica, responsable de su estabilidad mecánica y cadenas laterales unidas por enlaces éter y finalizadas con grupos sulfónicos que poseen naturaleza hidrofílica y que son las responsables del transporte iónico. Estos grupos sulfónicos son capaces de desprotonarse dotando al polímero de conductividad iónica. Es de esperar una estructura compleja en la que puedan coexistir dominios hidrofílicos, dentro de una matriz hidrofóbica.

Como puede verse, Nafion® ha sido y es un material extensamente estudiado y, en principio, con las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas necesarias para funcionar correctamente como electrolito en PEMFC. Sin embargo la experiencia acumulada de su uso ha contribuido a determinar tanto las desventajas que presenta su utilización como la necesidad de conseguir mejoras en la propia membrana o incluso, como solución más drástica, lograr reemplazar a Nafion® o disminuir la cantidad utilizada de este para obtener mejores propiedades y eficiencias en los sistemas.

1.5 Materiales alternativos de la membrana intercambiadora de protones

El desarrollo de nuevos materiales como membrana intercambiadora de protones, ha sido un área activa en el campo de las PEMFC, en esta búsqueda de nuevos materiales electrolitos, se debe tener las siguientes propiedades:

- Alta conductividad de H⁺.

- Estabilidad térmica.
- Estabilidad química.
- Zonas hidrofílicas e hidrofóbicas.
- Flexibilidad en los enlaces químicos.
- Bajo costo.
- Material no tóxico.

El desafío de producir nuevos materiales económicamente accesibles y que cumplan los requerimientos anteriores, ha sido objeto de innumerables trabajos reportados, a continuación se muestran algunas investigaciones en torno al desarrollo de nuevos materiales para su posible aplicación en celdas de combustible:

Tabla 1.2 Polisiloxanos utilizados en celdas de combustible.

Material	¿Cómo se utilizó?	Tipo de celda de combustible	Temperatura de operación en celda de combustible	Referencias
Membranas cerámicas de base de polisiloxano modificadas con óxido de grafeno.	Evaluación de membrana selectiva de iones. La membrana cerámica de base de polisiloxano se obtuvieron resultados significativamente más altos que con la membrana de Nafion® y que este tipo de membranas tienen potencias para reemplazar el Nafion®.	Microbiana	La membrana fue preparada a 1100°C.	[11]
Membranas de intercambio de protones a base de poliamida que contienen polisiloxano.	Membranas intercambiadoras de protones. Todas las membranas demostraron una estabilidad térmica suficientemente alta y adecuada para el diseño de celdas de combustible de baja temperatura (hasta 100 ° C) y pueden utilizarse para celdas de combustible de temperatura media (140-200 ° C).	Preparación de membranas para su posible aplicación en celdas de combustible.	Membranas con resistencia térmica en el rango de 140-200°C	[12]

Polisiloxanos modificados con oxidos de grafeno.	<p>Membrana intercambiadora de protones.</p> <p>Se encuentra que, comparando con el Nafion[®], este tipo de celdas presentan ventajas en la preparación y también específicamente en este tipo de celdas de metanol.</p>	Celda directa de metanol.	La celda con mejores resultados trabaja a 90°C	[13]
Poliestireno sulfonado (SPS) y polisiloxano	<p>Membranas híbridas semi-interpenetrantes conductoras de protones.</p> <p>Se menciona que, comparando con el Nafion[®], este tipo de membranas pueden ser prometedoras para ser utilizadas como membranas de intercambio de protones para celdas de combustible.</p>	Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico.	350°C	[14]
Bencimidazol y siloxanos mediante un proceso sol-gel	<p>Membrana intercambiadora de protones.</p> <p>Se menciona que, las membranas muestran estabilidades térmicas adecuadas para celdas de combustible de membrana de electrolito de polímero de alta temperatura. También se menciona que al usar polidimetilsiloxanos y cambiando la longitud de la cadena, se logra cambiar las propiedades hidrofóbicas de la membrana.</p>	PEMFC	30-160°C	[15]
Estructura de polisiloxano con grupos conductores de protones funcionales como ácido sulfónico y grupos heterocíclicos.	<p>Membrana intercambiadora de protones.</p> <p>Se menciona que las conductividades de protones son aproximadamente un orden de magnitud más baja en comparación con Nafion[®]. Las conductividades de los protones en este caso son $2 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ para Nafion[®] y $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$</p>	HT-PEMFC	180°C	[16]

Con la información que se muestra en la tabla anterior, es necesario mencionar que ante esta necesidad, se han desarrollado algunos electrolitos poliméricos, que pretenden sustituir al Nafión® en una PEMFC y que hasta la actualidad no han logrado desplazarlo. [17]

En la figura 1.4 se exponen algunas estructuras poliméricas alternativas al Nafión® y aunque no están funcionalizadas, sus estructuras pueden poseer zonas hidrofílicas, el problema que presentan estos materiales es su diferencia en el transporte de protones.

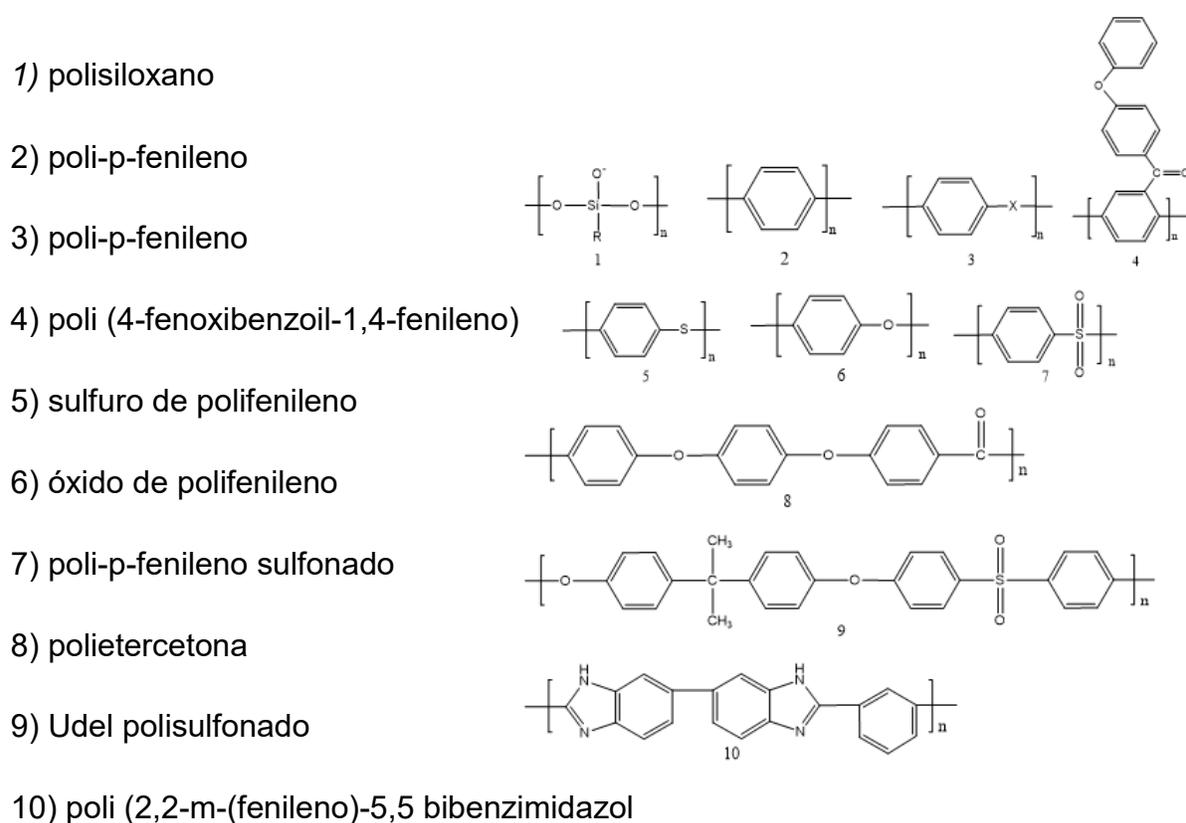


Figura 1.4 Materiales poliméricos preparados como PEM.

La estructura 1) de la figura 1.4, que corresponde al polisiloxano, se trata de un monómero que es muy estable tanto térmica como químicamente, pero su desempeño en el transporte de protones es muy pobre, dado que no forma con

facilidad zonas hidrofílicas que transportan los protones. Por lo tanto, se han desarrollado otro tipo de materiales, los cuales se han funcionalizado o se han modificado con grupos funcionales mediante agentes sulfonantes (H_2SO_4 o HClSO_3).^[18]

Los polímeros esencialmente de tipo aromático constituyen hoy en día una de las rutas más desarrolladas en el estudio de materiales alternativos al Nafión®.^[19] Desde el punto de vista químico, los polímeros aromáticos son muy estables, debido a la fuerza de enlace C-H del anillo del benceno ($435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) comparada con la fuerza de enlace C-H de hidrocarburos alifáticos ($350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

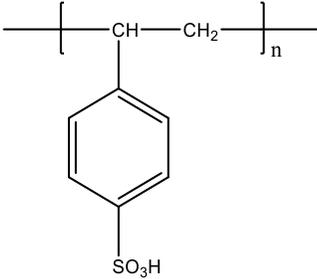
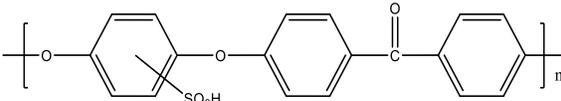
Las ventajas que presentan los polímeros aromáticos son los siguientes:^[20]

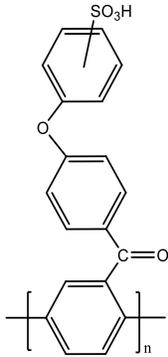
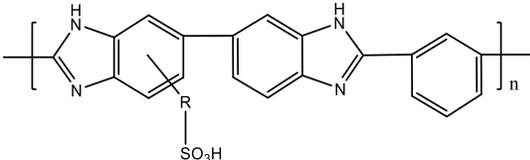
- ✓ Son más económicos respecto a los ionómeros perfluorados.
- ✓ Los materiales de síntesis son comercialmente comunes.
- ✓ Tienen grupos polares en su estructura, lo cual permite retener agua y formar esferas de solvatación en un rango amplio de temperatura.

Aun con estas características, este tipo de polímeros orgánicos no han podido sustituir las propiedades del Nafión®. La capacidad en el transporte de protones de estos materiales no se compara con el desempeño que presenta el Nafión®; dado que no tienen la resistencia química, ni el grado de entrecruzamiento, ni la cantidad de zonas funcionalizadas y pueden ser degradados fácilmente.

En la tabla 1.3 se muestra una figura con algunas características de materiales usados como PEM.

Tabla 1.3 Polímeros aromáticos alternativos al Nafion®.

Polímero aromático	Características	Estructura química
<p>Poliestireno sulfonado</p>	<p>Utilizado como electrolito en las PEMFC desde 1960. Es un material química y térmicamente estable. Es fácilmente sulfonado con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico; no obstante, con éste último puede sufrir degradación.</p>	 <p>The diagram shows a polymer chain segment enclosed in brackets with a subscript 'n'. The backbone consists of a methylene group (-CH-) and a methylene group (-CH2-). The methylene group is substituted with a para-substituted phenyl ring. The phenyl ring has a sulfonic acid group (-SO₃H) attached to its para position.</p>
<p>Polietercetona sulfonada (S-PEEK)</p>	<p>Presenta alta conductividad protónica gracias a la existencia de oligómeros que contienen imidazoles. Estos grupos evitan la volatización de los disolventes protónicos cuando operan a temperaturas más altas de 100 °C, pueden ser sulfonados con ácido sulfúrico concentrado o ácido clorosulfónico; no obstante, con éste último puede sufrir degradación.</p>	 <p>The diagram shows a polymer chain segment enclosed in brackets with a subscript 'n'. The backbone consists of three benzene rings. The first and second benzene rings are connected by an ether linkage (-O-). The second and third benzene rings are connected by a ketone linkage (-C(=O)-). The first benzene ring has a sulfonic acid group (-SO₃H) attached to its para position.</p>

<p>Poli (4-fenoxibenzoil-1,4 fenilo) sulfonado (S-PPBP)</p>	<p>Constituye una familia de polímeros de alto desempeño. Muestra una estabilidad térmica de 250 °C, observándose degradación hasta 350 °C. Presenta una más alta conductividad protónica que el polímero S-PEEK. . Es fácilmente sulfonado con ácido sulfúrico concentrado.</p>	
<p>Poli-2,2-m-(fenileno)-5-5-bibenzimidazol e sulfonado (S-PBI)</p>	<p>Es estable térmicamente, ya que comienza su degradación en 650 °C; sin embargo, dependiendo de los grupos insertados está temperatura puede variar.</p>	

Se puede observar que los materiales revisados hasta el momento, que en algunos casos no poseen la resistencia química, en otros el grado de entrecruzamiento que brinda resistencia mecánica, o la cantidad de zonas funcionalizadas que contiene el Nafión®.

Así pues, pensando en una estructura con estas propiedades, en el grupo de trabajo se desarrolló el polisiloxano perarilado funcionalizado que se propone en este trabajo, utilizando una base de bencenos unidos al silicio que pueden ser

funcionalizados y generar una estructura mediante el enlace siloxano (Si-O) más robusta y resistente que las que se han propuesto anteriormente.

Observando dichas diferencias de los materiales presentados, se propone el uso de materiales a base del polisiloxano per arilados, funcionalizado con la inserción de grupos sulfónicos, dadas las características y propiedades que a continuación se mencionan.

1.6 Polisiloxanos.

La aplicación de estos materiales en las celdas de combustible constituye un área novedosa de estudio, siendo su elevada estabilidad química y enlace Si-O ($445 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) uno de los factores que hacen que esto resulte muy prometedor. Los polisiloxanos pueden funcionalizarse en los grupos orgánicos R directamente unidos al silicio, $-(\text{R}_2\text{Si-O})_n-$. Estos grupos R imparten estabilidad termodinámica y cinética a las cadenas del polímero en virtud que estéricamente protegen el átomo del silicio de sufrir algún ataque por nucleófilos, lo que origina materiales altamente resistentes al ataque químico y al calor. ^[24,25]

Estos materiales ya han sido explotados principalmente como membranas para baterías de litio. La versatilidad química de los polisiloxanos al combinarse con una amplia variedad de polímeros orgánicos como uretanos, resinas epóxicas, polímeros aromáticos, poliésteres, poliamidas, etc, ha dado lugar a la síntesis de polímeros híbridos.

Como se ha mencionado anteriormente, para la aplicación en celdas de combustible tipo PEM, es importante tener materiales poliméricos con sitios activos para su funcionalización. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo de polisiloxanos que pueden ser funcionalizados y generar propiedades que puedan ser aprovechadas para usar en celdas de combustible.

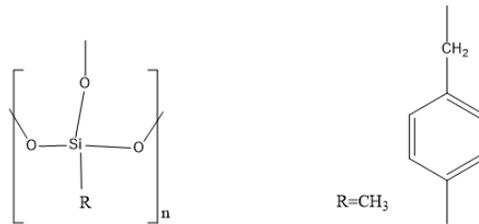


Figura 1.5 Polisiloxanos que pueden ser funcionalizados y ser usados como PEM.

1.7 Características principales de los polisiloxanos.

Los polisiloxanos son materiales que poseen propiedades extraordinarias, lo que ha permitido que tengan varias aplicaciones en diversos campos. Sus ventajas incluyen una alta estabilidad térmica y resistencia a la corrosión por diversos agentes químicos, propiedades dieléctricas favorables, propiedades antiespumantes e hidrofóbicas, combinado lo anterior con su naturaleza fisiológicamente inocua. Sus propiedades de viscosidad, aunado a su estabilidad térmica, los hacen apropiados como aceites lubricantes en rangos amplios de temperatura. La obtención de los polisiloxanos tiene como punto de partida la conversión de silicio elemental a tetracloruro de silicio (SiCl_4), triclorosilano (SiHCl_3) y alquil-clorosilanos ^[26] al reaccionar con agentes tales como Cl_2 , HCl y CH_3Cl . ^[23]

Las moléculas puramente inorgánicas SiCl_4 y SiHCl_3 se convierten en especies organo-silícicas tales como, RSiX_3 , al reaccionar con agentes tales como el dietil zinc, alquil-litio o reactivos de Grignard. Los polisiloxanos, en ausencia de agentes catalíticos ácidos o básicos, son excepcionalmente estables térmicamente. La degradación de fluidos del polidimetilsiloxano $(-\text{Me}_2\text{SiO}-)_n$ empieza a $350\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que los polifenilsiloxanos son estables a más altas temperaturas; esta estabilidad térmica puede ser explotada en diferentes aplicaciones. Varias estructuras hacen de las cadenas principales de siloxanos una de las más flexibles en toda la ciencia de los polímeros. La razón de la extraordinaria flexibilidad puede mostrarse en la figura 1.6.

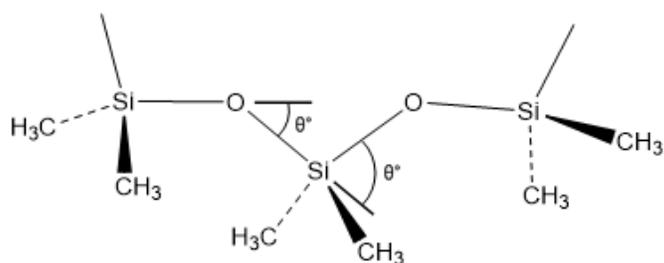


Figura 1.6 Flexibilidad Si-O.

Las propiedades tan peculiares de los polisiloxanos se pueden asignar a la naturaleza del grupo siloxano Si-O-Si. Por ejemplo, la alta flexibilidad de las cadenas de la molécula polídimetilsiloxano, $(-\text{Me}_2\text{SiO}-)_n$, sugiere bajas barreras rotacionales en los cambios conformacionales. ^[24,25] La naturaleza del enlace y las características químicas de grupos laterales da a las cadenas una energía libre de superficie muy baja y por consiguiente, una inusual propiedad de superficie.

La figura 1.6 muestra como el ángulo de enlace Si-O puede moverse dependiendo de los grupos sustituyentes, la estereoquímica de los sustituyentes aumenta o disminuye esa flexibilidad haciendo que el material se vuelva más rígido a medida que el sustituyente se vuelve más voluminoso, en la figura antes mencionada se muestra ese movimiento con sustituyentes metilos.

1.8 Propiedades generales de los polisiloxanos: conformación y configuración espacial.

La distancia del enlace Si-O es de 1.64 Å y los ángulos del enlace en los átomos de Si y O es de 110° (O-Si-O) y 143° (Si-O-Si). La desigualdad de los ángulos de enlace provoca la forma totalmente “*trans*” de la molécula. La barrera torsional para la rotación alrededor del enlace es muy baja, y esa es una de las razones de la alta flexibilidad dinámica y muy baja temperatura de transición vítrea de las cadenas del polisiloxano. Para el poli (di-*n*-propil siloxano) $[-\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_2-]_x$, se ha reportado que tiene un radio de giro característico muy largo, por lo que la alta extensión espacial en esa cadena resuelta de la articulación que se genera en un lado de la cadena

que es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, lo que probablemente haga que adopte una conformación de la forma “*trans-gauche*” a lo largo de la cadena principal más que en “*trans-trans*” de acuerdo a la figura 1.7. [26]

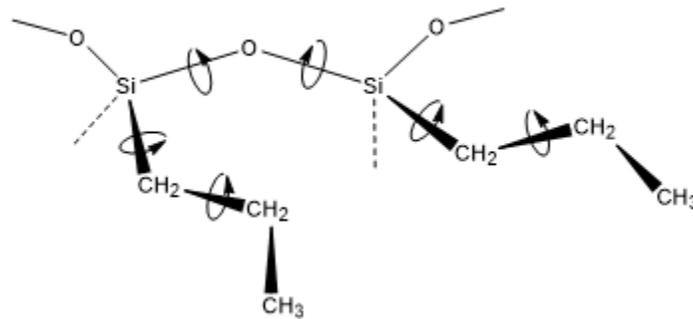


Figura 1.7 Tipos de conformaciones en la cadena siloxano.

1.9 Flexibilidad en las cadenas siloxanos.

Finalmente, el equilibrio en la flexibilidad de la cadena siloxano provee un profundo efecto en el punto de fusión de un polímero. Alta flexibilidad en ese equilibrio da una alta conformación aleatoria en el estado amorfo, y de este modo una alta entropía de fusión y bajo punto de fusión y en contraparte, una baja flexibilidad disminuye la conformación aleatoria en el estado amorfo y mayor punto de fusión

1.10 Referencias

- [1] Organización de las Naciones Unidas, (1998), "PROTOCOLO DE KYOTO DE LA CONVENCIÓN MARCO DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO"
- [2] Aricò, A.S., Srinivasan, S. and Antonucci, V. (2001), DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development. *Fuel Cells*, 1: 133-161. [https://doi.org/10.1002/1615-6854\(200107\)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5)
- [3] Carrette, L., Friedrich, K.A. and Stimming, U. (2000), Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *ChemPhysChem*, 1: 162-193. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20001215\)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::AID-CPHC162>3.0.CO;2-Z)
- [4] Barreras, F., Lozano, A., Valiño, L., Marín, C., & Pascau, A. (2005). Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies. *Journal of Power Sources*, 144(1), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.11.066>
- [5] Lozano, A., Barreras, F., Valiño, L., & Marín, C. (2007). Imaging of gas flow through a porous medium from a fuel cell bipolar plate by laser-induced fluorescence. *Experiments in Fluids*, 42(2), 301–310. <https://doi.org/10.1007/s00348-006-0241-7>
- [6] Barranco, J., & Pierna, A. R. (2007). Amorphous Ni₅₉Nb₄₀Pt (1-x) Y_x (Y=Sn, Ru; x=0%, 0.4%) modified carbon paste electrodes and their role in the electrochemical methanol deprotonation and CO oxidation process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(8–10), 851–854. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.055>
- [7] Barranco, J., & Pierna, A. R. (2007). Bifunctional amorphous alloys more tolerant to carbon monoxide. *Journal of Power Sources*, 169(1), 71–76. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.02.006>

- [8] Hsu, W. Y., & Gierke, T. D. (1983). Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. *Journal of Membrane Science*, 13(3), 307–326. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)81563-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)81563-X)
- [9] Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., & Arimura, T. (1998). Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 43, 3741-3747.
- [10] Banerjee, S.; Curtin, D. E. Nafion (R) Perfluorinated Membranes in Fuel Cells. *J. Fluorine Chem.* 2004, 125 (8), 1211–1216
- [11] Ahilan, V., de Barros, C. C., Bhowmick, G. D., Ghangrekar, M. M., Murshed, M. M., Wilhelm, M., & Rezwan, K. (2019). Microbial fuel cell performance of graphitic carbon functionalized porous polysiloxane based ceramic membranes. *Bioelectrochemistry*, 129, 259–269. <https://doi.org/10.1016/J.BIOELECTCHEM.2019.06.002>
- [12] Ivanov V. S, Yegorov A. S, Allakhverdov G. R, Men'shikov V. V. Synthesis and Investigation of Polyimide-Based Proton-Exchange Membranes Containing Polysiloxane and Crown Ether Moiety. *Orient J Chem* 2018;34(1). Available from: <http://www.orientjchem.org/?p=42542>. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/340128>
- [13] Yang, T., Li, Z., Lyu, H., Zheng, J., Liu, J., Liu, F., Zhang, Z., & Rao, H. (2018). *A graphene oxide polymer brush based cross-linked nanocomposite proton exchange membrane for direct methanol fuel cells †*. <https://doi.org/10.1039/c8ra01731j>
- [14] Mendoza-Reyes, L. G., Gutiérrez-Sánchez, A., Ruiz-Segura, J. C., Monroy-Barreto, M., Aguilar, J. C., Rodríguez de San Miguel, E., & de Gyves, J. (2016). Crosslinking effects on hybrid organic-inorganic proton conducting membranes based on sulfonated polystyrene and polysiloxane. *Polymers for Advanced Technologies*, 27(3), 404–413. <https://doi.org/10.1002/pat.3685>

- [15] Harms, C., Wilhelm, M., & Grathwohl, G. (2011). Influence of PDMS chain length on proton conductivity in polysiloxane based membranes for HT-PEMFC application. *Journal of Membrane Science*, 383(1–2), 135–143. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2011.08.049>
- [16] Jeske, M., Soltmann, C., Ellenberg, C., Wilhelm, M., Koch, D., & Grathwohl, G. (2007). Proton Conducting Membranes for the High Temperature-Polymer Electrolyte Membrane-Fuel Cell (HT-PEMFC) Based on Functionalized Polysiloxanes. *Fuel Cells*, 7(1), 40–46. <https://doi.org/10.1002/face.200500226>
- [17] T. Gumi, M Valiente, K.C. Khulbe, C. Palet, T. Matsuura, 212 (2003). *Journal of Membrane Science*, 123-124.
- [18] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, 225 (2003). *Journal of Membrane Science* 67-73.
- [19] Wang, F., Hickner, M., Kim, Y. S., Zawodzinski, T. A., & McGrath, J. E. (2002). Direct polymerization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 197(1–2), 231–242. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00620-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00620-2)
- [20] Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Mikhailenko, S. D., Wang, K., & Kaliaguine, S. (2004). Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 229(1–2), 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.019>
- [21] Guo, X., Fang, J., Watari, T., Tanaka, K., Kita, H., & Okamoto, K. (2002). Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 2. Synthesis and Proton Conductivity of Polyimides from 9,9 -Bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic Acid. *Macromolecules*, 35(17), 6707–6713. <https://doi.org/10.1021/ma020260w>

[22] Asensio, J. A., Borrós, S., & Gómez-Romero, P. (2002). Proton-conducting polymers based on benzimidazoles and sulfonated benzimidazoles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(21), 3703–3710. <https://doi.org/10.1002/pola.10451>

[23] Linares, A., & Acosta, J. L. (2000). Structural and electrical analysis of ion conducting composites. *European Polymer Journal*, 36(12), 2551–2558. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00062-8)

[24] Bashir, H., Linares, A., & Acosta, J. L. (2001). Synthesis and characterization of ion-conducting polymer systems based on EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(13), 3133–3141. <https://doi.org/10.1002/app.2170>.

[25] Mokrini, A., & Acosta, J. L. (2001). Studies of sulfonated block copolymer and its blends. *Polymer*, 42(1), 9–15. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00353-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00353-0)

[26] Mokrini, A., & Acosta, J. L. (2001). New ion conducting systems based on star branched block copolymer. *Polymer*, 42(21), 8817–8824. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00267-1)

Capítulo II

Síntesis y caracterización de un polisiloxano per arilado sulfonado

2.1 Síntesis de polisiloxanos.

En la búsqueda de nuevos materiales que puedan ser utilizados como ionómeros y membrana intercambiadora de protones, la alternativa que en este trabajo de investigación se propone, es un polisiloxano per arilado funcionalizado con grupos sulfato; en el cual se busca que posea propiedades de resistencia fisicoquímica, térmica, mecánica y que sea un buen conductor de protones. En estos materiales poliméricos, la parte siloxano puede hidratarse formando puentes de hidrógeno a través de los fragmentos Si-O-Si y los fragmentos sulfonato introducidos posteriormente, formando zonas hidrofílicas (capas de solvatación) que atraen protones. Adicionalmente, el grupo aromático proporciona la resistencia térmica y la funcionalización mediante un proceso de sulfonación. La sulfonación en la fracción aromática genera la parte de transporte de protones en la molécula, es por eso que se propuso el diseño de este nuevo tipo de material como ionómero y membrana intercambiadora de protones para ser utilizada en una celda de combustible.

2.2 Hidrólisis de clorosilanos.

El material básico de partida de los polisiloxanos son los dialquildiclorosilanos, los cuales son hidrolizados, produciendo silanoles y ácido clorhídrico; cuando dos moléculas de silanol interaccionan, se condensan produciendo la función disiloxano Si-O-Si; cuando se tienen disilanoles, esto produce las cadenas del polisiloxano. En virtud del fuerte enlace formado entre el silicio y el oxígeno, durante la hidrólisis estas reacciones de condensación de los silanoles son altamente exotérmicos. ^[1]

Sin embargo, dependiendo del pH, las velocidades de hidrólisis de los clorosilanos y de la condensación de silanoles con clorosilanos, pueden ser tan rápidas como la condensación silanol-silanol. De este modo los intermediarios en el proceso pueden incluir α , ω diclorosiloxanos, ^[2] α cloro- ω hidroxisiloxanos y α , ω -dihidroxisiloxanos. La mezcla de productos consiste en polisiloxanos de bajo peso molecular lineales y polisiloxanos cíclicos en donde predominan las unidades D₄ (cuatro unidades cíclicas de enlace siloxano).

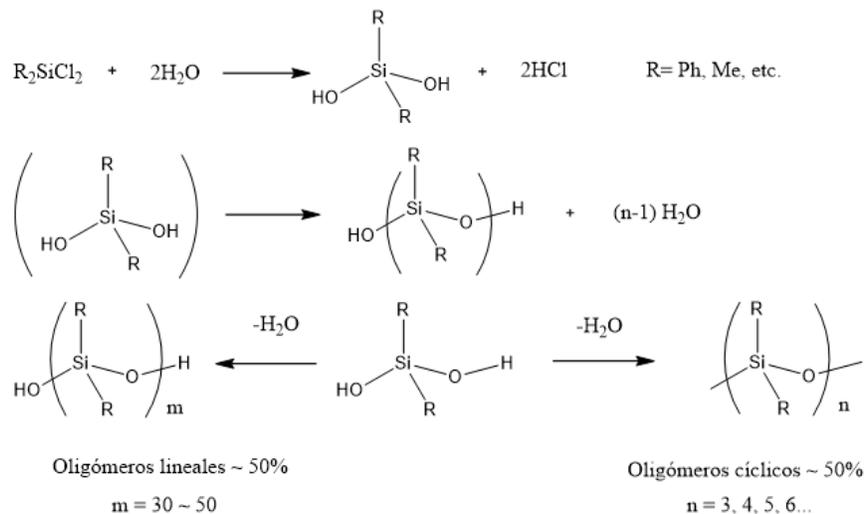


Figura 2.1 Reacción de hidrólisis dialquilorosilanos, reacción de descomposición molécula silanol y reacción condensación silanoles.

2.3 Hidrólisis neutra, ácida y básica de clorosilanos.

La secuencia química de eventos para la formación de polisiloxanos de clorosilanos, se da cuando la concentración de agua es baja, involucra la hidrólisis de diclorofenilsilano a clorodifenilsilanol, que subsecuentemente dimeriza para dar un disiloxano, esta especie sufre el mismo proceso anterior para dar un trisiloxano. Esos oligómeros lineales con terminación cloro, pueden ciclarse o sufrir una mayor extensión lineal. Dominan los productos cíclicos de D₄ como mayor producto (D₃:D₄<1:1) cuando se utiliza solo agua en este proceso. La formación de siloxanos lineales puede suprimirse cuando la reacción se lleva a cabo en solventes orgánicos.

A continuación, se muestra en la figura 2.2 la secuencia de reacciones que conducen a la formación de polímeros siloxano.

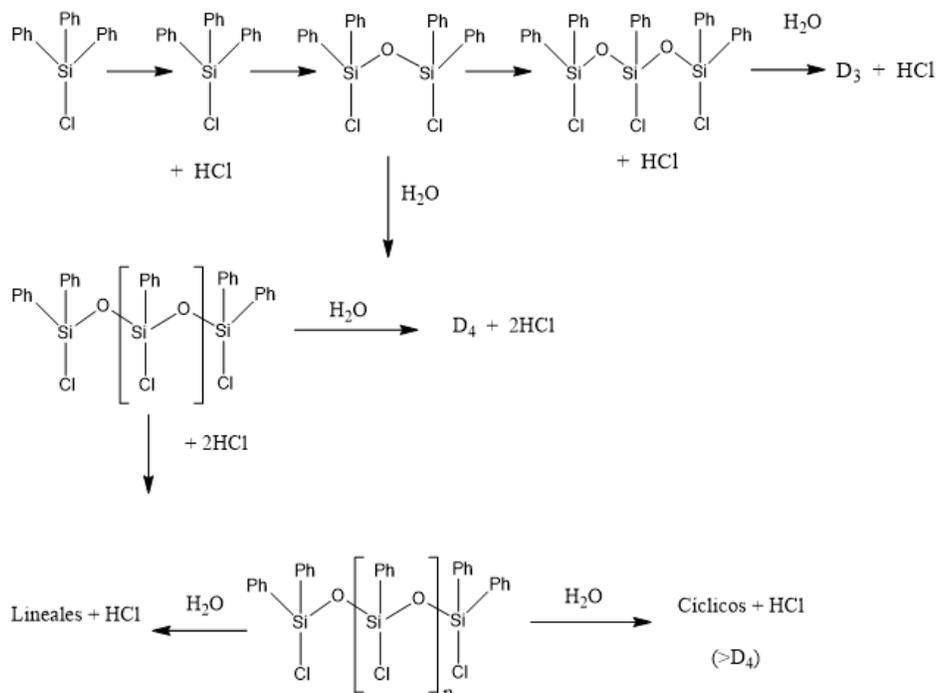


Figura 2.2 Reacciones que conducen a la formación de polímeros siloxano.

Los polímeros lineales formados durante el proceso son cloro-terminales, o en presencia de un exceso de agua, se forman polisiloxanos hidroxil-terminales, como se muestra en la figura 2.3.

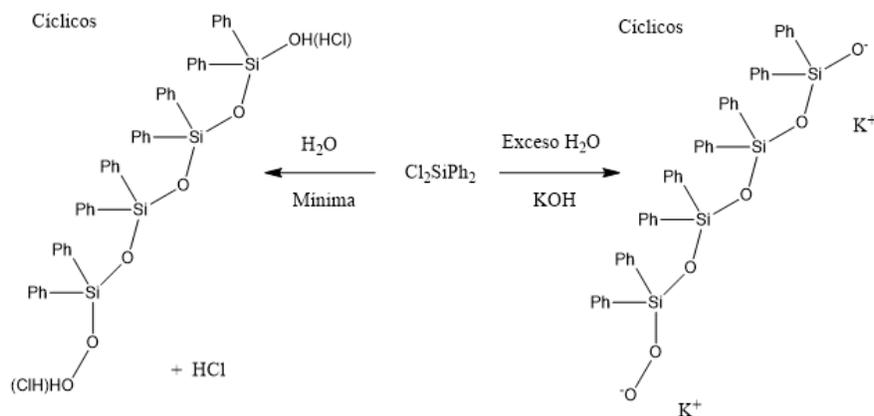


Figura 2.3 Proceso de formación de polímeros cíclicos a partir del diclorodifenilsilano.

La catálisis es usualmente requerida en el equilibrio de la reacción de polimerización, algunas de las características de los sistemas de silicio y como se

lleva a cabo la catálisis proporciona información relevante para determinar qué efectos tendrán las reacciones.

Existe un estudio extenso sobre las rutas de síntesis para la obtención de derivados de silicio estables tanto fisicoquímica como térmicamente, con posibilidades de ser funcionalizados con grupos sulfonato; por esa razón en el presente trabajo de tesis se investigó la reactividad del tricloruro de silicio (SiCl_3), difenil diclorosilano (Ph_2SiCl_2) y trifenil clorosilano (Ph_3SiCl), en presencia de H_2O .

2.4 Parte experimental.

2.4.1 Síntesis del polisiloxano per arilado.

La síntesis se realizó mediante el mecanismo general de la hidrólisis de clorosilanos, posteriormente con la condensación de los silanoles producidos; para finalmente, dar lugar al polisiloxano per arilado. En este sentido, se realizó la siguiente metodología:

- 1) En un matraz de dos bocas perfectamente limpio y secado en la estufa a $65\text{ }^\circ\text{C}$, se realizan tres corridas de vacío y saturación con N_2 para eliminar el aire y la humedad presente en el sistema.
- 2) Se adicionan 200ml de Tetrahidrofurano (THF) seco al matraz de dos bocas en atmósfera de N_2 .
- 3) En seguida se adicionan con agitación magnética el difenil diclorosilano (Ph_2SiCl_2), el trifenil clorosilano (Ph_3SiCl) y el fenil clorosilano (PhSiCl_3); en relación molar 6: 2: 1 respectivamente, al matraz de dos bocas; conservando la atmósfera de N_2 .
- 4) Manteniendo agitación magnética, gota a gota durante dos horas se añaden 60 mL agua desionizada por dos horas.
- 5) Cabe mencionar, que en este paso se realiza un estudio sobre la influencia del tiempo de reflujo en la reacción, la cual se mantiene en periodos de reflujo

durante 2, 10 y 24 horas a temperatura de ebullición del solvente THF (65 °C aproximadamente).

6) Se procede a hacer un secado del solvente y del agua usando el rotavapor, por 2 horas aproximadamente.

A continuación, se muestra un diagrama de cómo se llevó a cabo la síntesis del polisiloxano per arilado.

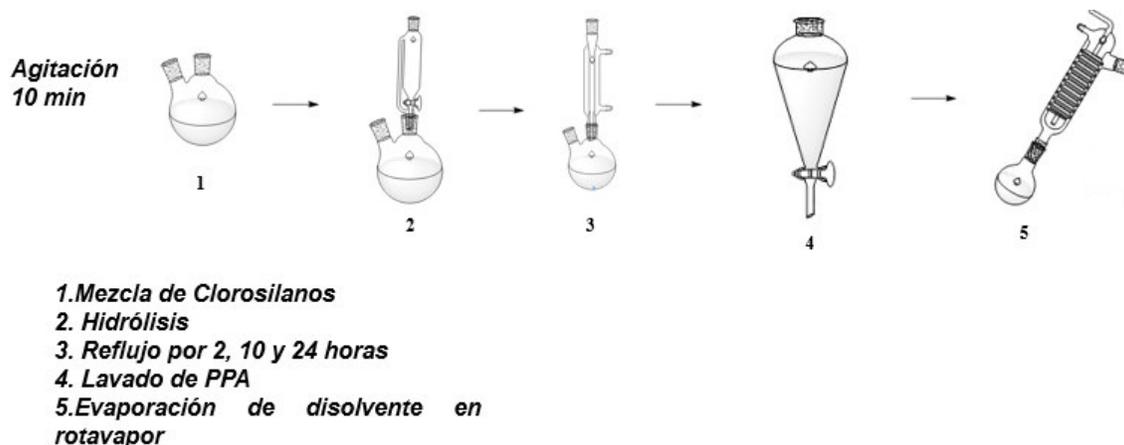
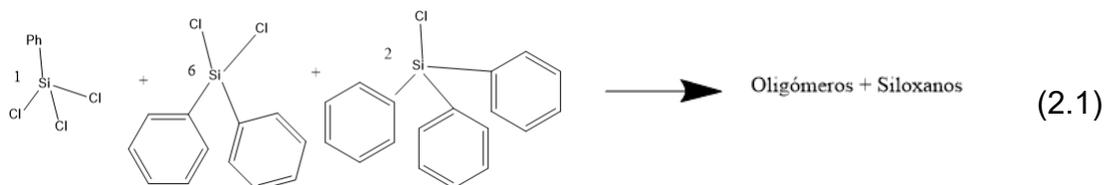


Figura 2.4 Diagrama de la síntesis del polisiloxano per arilado.

Los precursores utilizados son de especial importancia, debido a que confieren propiedades específicas en las cadenas poliméricas; en este sentido, el tricloruro de silicio (SiCl_3) es el monómero entrecruzante, el difenil clorosilano (Ph_2SiCl_2) es el monómero formador de las cadenas, y el trifenil clorosilano (Ph_3SiCl) es el monómero que bloquea el crecimiento de las cadenas.

Para la síntesis que se denominará **R_{PPA}**, se siguió la siguiente reacción:



Cabe resaltar, que se realizó un análisis de las condiciones estudiadas en el trabajo previo, [3] donde se hizo un estudio sobre el cambio de proporciones en los

precursores; por lo tanto, se espera que el material tenga una zona de entrecruzamiento, dos zonas de polímero terminal, y seis unidades de cadenas lineales, distribuidas en la zona de entrecruzamiento. Se espera que, con esta relación molar de precursores se obtenga una estructura con cierto nivel de entrecruzamiento y cadenas relativamente cortas entre los puntos de entrecruzamiento y una estructura que no tenga demasiado impedimento estérico al interior del polímero, de manera que permita tener propiedades de un material flexible, moldeable, soluble en disolventes fáciles de eliminar y que eventualmente permita ser funcionalizado con grupos sulfónicos, a la vez que permita la hidratación en las proximidades de los grupos siloxano (Si-O-Si).

Es importante mencionar, que la cantidad de tricloruro de silicio será la que determine el grado de entrecruzamiento del polímero, por lo tanto, hay que prestar especial atención al momento de adicionarlo en la reacción.

Además, para la reacción de hidrólisis, se debe tener cuidado en que la adición del agua desionizada sea lenta; ya que los siloxanos sufren autocondensación cuando no se regula bien las condiciones de hidrólisis, el proceso para este tipo de reacciones de cada uno de los reactivos se muestra a continuación:

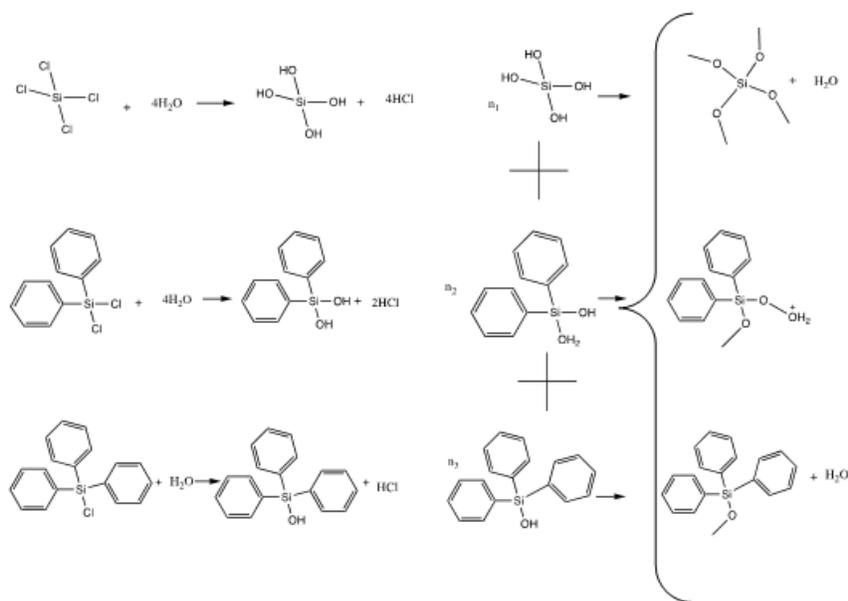


Figura 2.5 Hidrólisis y condensación de los reactivos utilizados.

La especie silanol se encuentra a pH ácido; por lo tanto, la reacción de hidrólisis se favorece, la cual libera protones que reaccionan con el silanodiol, produciendo agua y llevando a cabo el crecimiento de las moléculas, dicho proceso consiste en las siguientes etapas: ^[4]

1. Polimerización del monómero para formar partículas.
2. Crecimiento de las partículas.
3. Entrecruzamiento de las partículas para formar cadenas cuando la red se extiende a través del solvente.

Los productos de condensación reaccionan entre sí, para ir formando el cuerpo del polímero, el grado de entrecruzamiento y los grupos terminales. La condensación del difenil silanodiol produce el cuerpo del polímero, la condensación del tetraol silano genera la parte del entrecruzamiento y el trifenil silanol la parte terminal del polímero.

2.4.2 Sulfonación del polisiloxano per arilado.

El proceso más utilizado de la sulfonación de anillos bencénicos se presenta en la figura 2.6, la cual muestra cómo se forma el electrófilo SO_3^- que ataca el benceno para formar el ácido bencensulfónico; ^[7] este principio se aplica para la sulfonación del polisiloxano per arilado.

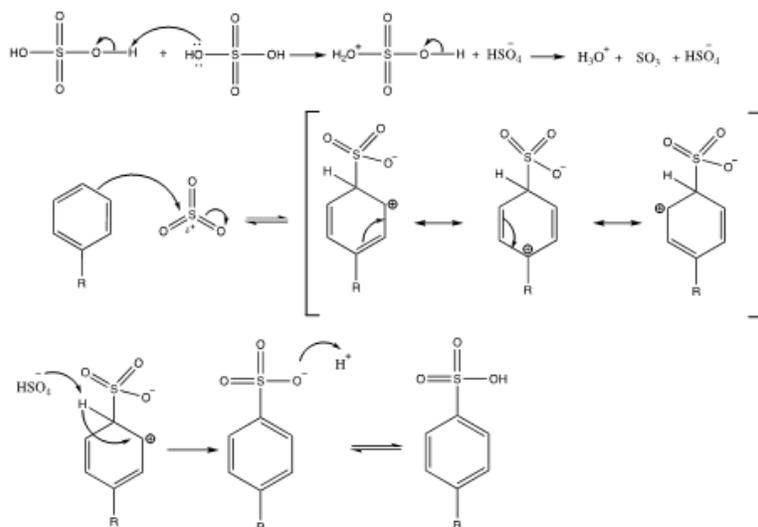


Figura 2.6 Mecanismo de reacción para la sulfonación del anillo aromático. [5]

Los grupos alquilo en un anillo aromático van a activar y dirigir la sustitución electrofílica a las posiciones orto y para. [6]

La reacción de sulfonación procede de un mecanismo típico de sustitución electrofílica aromática (SEAr) que involucra las siguientes etapas:

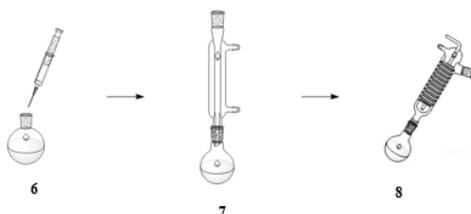
1. La formación del electrófilo.
2. Ataque de los electrones “ n ” del anillo aromático a este electrófilo
3. Desprotonación del catión intermediario.

Por lo tanto, una vez que se realizó la síntesis del polísiloxano per arilado mediante la reacción **RPPA**, se propuso una ruta de sulfonación, mediante un agente sulfonante muy reactivo como lo es el ácido cloro sulfónico (HSO_3Cl). El proceso utilizado fue el siguiente:

1. En un vaso de precipitado de 200 ml se disuelve el precursor polísiloxano per arilado en cloroformo, añadiendo el cloroformo lentamente durante 10 minutos.
2. En relación molar 1:1 con el polísiloxano per arilado, se añade una mezcla de ácido cloro sulfónico en cloroformo, añadiendo la mezcla gota a gota por treinta minutos con agitación magnética.

- Se deja reaccionar durante 30 minutos y se evapora el disolvente a una temperatura de 60 °C.

A continuación se presenta la estación de trabajo utilizada para la sulfonación del material precursor, a la que llamaremos reacción **RPPAS**.



- Sulfonación (relación 1:1)**
- Reflujo 2 horas**
- Evaporación de disolvente en rotavapor**
- Secado al vacío**

Figura 2.7 Diagrama de la sulfonación del polixiloxano por arilado.

En este proceso se llevan a cabo las siguientes reacciones para la sulfonación, se cree que los grupos sulfonato se pueden posicionar en posición *orto* o *para* como ya se mencionó anteriormente, aunque aquí se muestran en posición *para*, probablemente debido al impedimento estérico que ejerce el grupo sustituyente, en este caso el silicio.

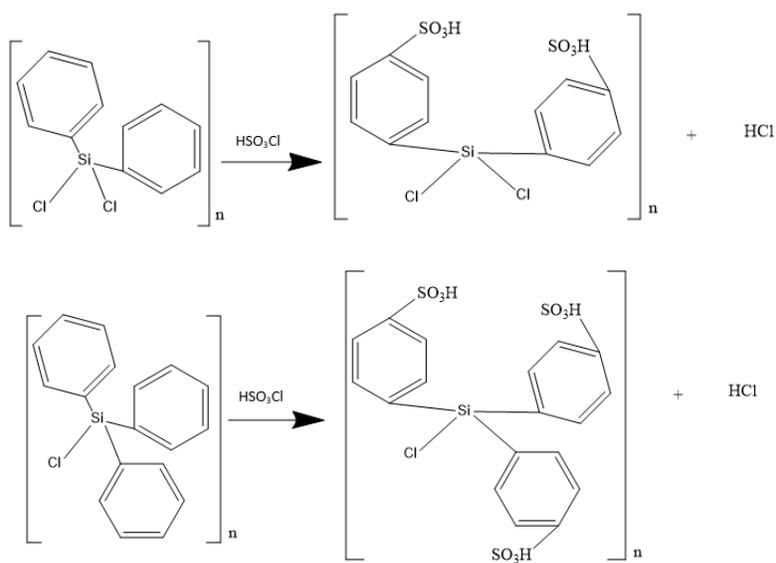


Figura 2.8 Sulfonación con ácido cloro sulfónico de anillos aromáticos.

Tabla 2.1 Valores del momento dipolar y la constante dieléctrica para los disolventes utilizados.

Disolvente	Constante dieléctrica	Momento dipolar
Cloroformo	4.80	1.15
Tetrahidrofurano	7.58	1.75
Diclorometano	8.93	1.55
Acetona	20.7	2.85
Etanol	24.5	1.69
Metanol	32.7	1.70
Acetonitrilo	38.0	3.45
Dimetilsulfoxido	45.0	3.90

Cabe mencionar el valor de la constante dieléctrica de la molécula de agua, el cual es 78.5. Dicha molécula es conocida como el “*disolvente universal*”, y fue un punto de partida para el desarrollo de la separación de fracciones del polisiloxano. En este sentido, se utilizaron disolventes con valores de momento dipolar entre 1 y 3, que puedan permitir formar soluciones homogéneas de la fracción hidrofóbica e hidrofílica del polisiloxano per arilado sulfonado.

2.4.4 Caracterización de productos por espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y refractancia totalmente atenuada (ATR).

Los espectros FTIR, fueron adquiridos en el equipo Perkin Elmer Spectrum 100, también equipado con un detector DTGS. Los espectros fueron adquiridos en pastillas de KBr, usualmente con 16 barridos en la región que va de 4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} , en placas de KBr usualmente con 16 barridos en la región que va de 4000 cm^{-1} -450 cm^{-1} , y con el accesorio de ATR con ventana de diamante usualmente con 16 barridos en la región que va de 4000 cm^{-1} -650 cm^{-1} .

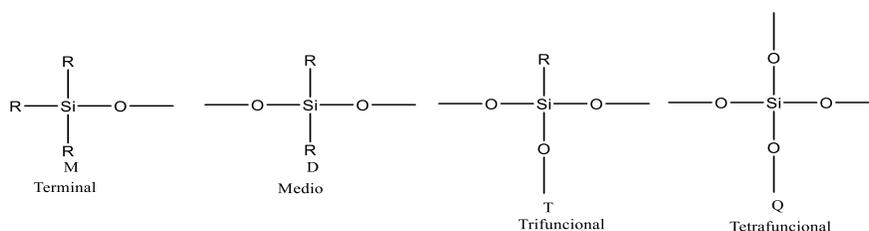
2.4.5 Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C .

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se adquirieron a temperatura ambiente en un equipo Bruker Ascend operado a 500 MHz, se utilizó CDCl_3 y $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ como

disolventes, en cada caso se especifica cual fue utilizado. Los espectros fueron referenciados con respecto a CDCl_3 y a $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ (respectivamente: 7.26 ppm y 2.05 ppm en el caso de RMN de ^1H , y 77.23 ppm y 30.5 ppm, 205.1 ppm para RMN de ^{13}C).

2.4.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si en estado sólido.

La obtención de los espectros de RMN de ^{29}Si en estado sólido fueron adquiridos con un tiempo de adquisición (at) de 0.06 s y tiempos de relajación (d_1) de 2 s a 4 s, en un equipo Bruker Ascend operado a 400 MHz. La RMN de ^{29}Si , nos sirve para determinar el ambiente químico en el cual se desenvuelve el átomo de silicio y generando señales características, este tipo de señales se han caracterizado para una serie de compuestos de silicio, entre ellos los polysiloxanos. Para reconocer estas señales, se utiliza una nomenclatura que clasifica el desplazamiento químico de acuerdo al tipo de sustituyente y al nivel de funcionalidad, [7] así se han designado letras para cada unidad de siloxano, que se muestran a continuación:



2.4.7 Análisis Termogravimétrico.

El análisis por TGA-DTA se obtuvo en un equipo SDTQ600, TA Instruments, bajo atmosfera de nitrógeno de 1000 mL/min, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, en un rango de 30 a 600 °C, el peso de muestra utilizado fue de 3 mg con un pocillo de alúmina con capacidad de 90 μL .

2.4.8 Calorimetría Diferencial de Barrido.

El análisis elemental (EA) por DSC realizó en un equipo DSC-Q-2000 DTA Instruments DSC, y las mediciones se realizaron en rampa a una velocidad de

10 °C/min hasta a 300 °C, el proceso se realizó en un pocillo de aluminio, el peso de la muestra fue de 3.4 mg.

2.4.9 Capacidad de absorción de agua.

La absorción de agua de los materiales obtenidos se determinó según el siguiente procedimiento: en primer lugar se secaron los polisiloxanos per arilados sulfonados y se pesaron. A continuación, se introdujeron los productos secos en agua desionizada durante 72 horas; una vez pasado este tiempo se pesaron nuevamente. Las pesadas se repitieron tres veces obteniendo un valor medio. ^[8] El porcentaje de agua absorbida se calculó mediante la ecuación 2.11.

$$\% \text{Absorción de agua} = \frac{\text{Peso de la muestra húmeda} - \text{Peso de la muestra seca}}{\text{Peso de la muestra húmeda}} \quad (2.2)$$

2.5 Resultados y discusión.

2.5.1 Síntesis del polisiloxano per arilado.

Se logró obtener el polímero a diferentes tiempos de reflujo. La variación de los tiempos de reflujo, muestra una influencia en el grado de entrecruzamiento que tienen los productos. A continuación se presenta la tabla 2.2, donde se muestran los porcentajes de rendimiento para cada uno de los tiempos de reflujo estudiados en esta síntesis.

Tabla 2.2 Rendimiento de la reacción R_{PPAS} a diferentes tiempos de reflujo.

Síntesis	Rendimiento	Tiempo de reflujo
1	81.25%	2 horas
2	83.42%	10 horas
3	83.33%	24 horas

2.5.2 Sulfonación del polisiloxano per arilado.

El polisiloxano per arilado sulfonado a 24 horas de reflujo, presenta las mejores características para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM, esto en base a los valores del rendimiento, y a la caracterización estructural que se mencionará más adelante. En este sentido, se obtuvo el valor del punto de fusión en un equipo *Fisher Jonhns*, del polímero sulfonado a 24 horas de reflujo, dando un valor de 185 °C, esto es prometedor para el fin de obtener una membrana resistente a altas temperaturas. Seguramente el entrecruzamiento que existe en el polímero lo confiere de esta estabilidad.

Cabe mencionar, que el polisiloxano per arilado reporta un porcentaje de Sulfonación del 12%, a continuación se menciona a detalle la metodología utilizada para la exposición de las fracciones que conforman al polímero.

2.5.3 Separación de fracciones hidrófoba e hidrofílica del polisiloxano per arilado sulfonado.

A continuación, se presenta en la tabla 2.3, el estudio de solubilidad para el polisiloxano per arilado sulfonado; como se mencionó anteriormente, se utilizó como referencia el momento dipolar y la constante dieléctrica de varios disolventes, con la intención de encontrar al mejor candidato para formar soluciones homogéneas del candidato.

Tabla 2.3 Solubilidad del polisiloxano per arilado sulfonado.

Disolvente	Solubilidad
Acetona	Soluble
Acetonitrilo	Insoluble
Cloroformo	Parcialmente soluble
Diclorometano	Insoluble
Etanol	Parcialmente soluble
Dimetil sulfóxido	Insoluble
Metanol	Parcialmente soluble

Tetrahidrofurano	Parcialmente soluble
------------------	----------------------

Con los resultados obtenidos de solubilidad, se cree que la fracción hidrofóbica es soluble en un disolvente con la constante dieléctrica pequeña (4.80), esto quiere decir que no es muy polar, y la parte hidrofílica soluble en metanol con una constante dieléctrica relativamente grande (32.7), esto quiere decir que es polar. ^[9,10]

Para corroborar que se está llevando a cabo la separación de fracciones, se filtró a vacío y se pesaron 0.5 gr de polímero después de ser disuelto con los disolventes de cloroformo y de metanol, con la finalidad de observar si las cantidades que se pesaron, después de la filtración, se complementaban indicando que correspondían a cada una de las fracciones.

Posteriormente, el disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente y queda un sólido que corresponde a la fracción soluble de acuerdo al disolvente utilizado, en el caso del cloroformo la fracción sólida resultante después de la evaporación del disolvente es la fracción hidrofóbica, y en el caso del metanol es la fracción hidrofílica.

En la tabla 2.4 se muestra el resultado obtenido después del filtrado para cada fracción del polímero, corroborando así que las cantidades se complementan sumando 0.5 gr de polímero después del tratamiento descrito. Cabe mencionar, que, las muestras resultantes de la evaporación del disolvente y después de ser filtradas, se secaron a 65 °C, esto con el fin de eliminar disolvente residual tanto en la fracción hidrofóbica como en la hidrofílica.

Tabla 2.4 Peso de las fracciones del polímero al disolverse en cloroformo y metanol.

Fracción del polímero	Peso de la muestra (gr)
Hidrofóbica	0.44
Hidrofílica	0.06

Con este resultado se puede predecir un porcentaje de sulfonación preliminar del polisiloxano per arilado sulfonado, siendo este del 12%. Este valor es mayor al reportado en el trabajo previo que era del 7%, [3] esto proporciona un aumento en la eficiencia del transporte iónico del material, esto se mencionará a detalle en los próximos capítulos del presente trabajo. Cabe mencionar, que si el valor de sulfonación del material sigue en aumento, puede ser contradictorio para la estructura y su mecanismo de transporte en las celdas de combustible, como se ha mencionado también en la bibliografía. [14]

Finalmente, mencionar que para arrojar un resultado más concreto se necesita hacer un estudio de análisis elemental, con el fin de corroborar el porcentaje de sulfuro y oxígeno presentes en el polímero.

2.5.4 Caracterización de productos por espectroscopia en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y reflectancia totalmente atenuada (ATR).

A continuación, se muestra el espectro IR del polisiloxano per arilado sin sulfonar, obtenido con el accesorio de ATR con ventana de diamante.

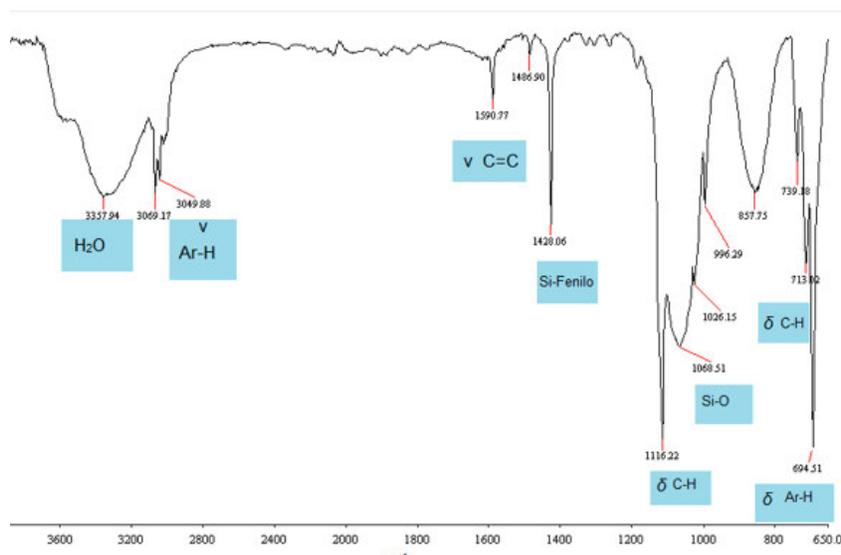


Figura 2.10 Espectro IR-ATR, para el producto de la reacción RPPA.

Con respecto al espectro de infrarrojo anterior, se muestran las siguientes bandas características: dos bandas fuertes a aproximadamente 3069 cm^{-1} y 3049 cm^{-1} , debido a las tensiones C-H del anillo aromático; una banda a 2923 cm^{-1} que surgen de la vibración simétrica y asimétrica de los grupos $-\text{CH}_2-$; se muestra una banda a los 1590 cm^{-1} debido a la presencia de las vibraciones de tensiones entre C=C del anillo aromático; se muestran dos bandas a 1026 cm^{-1} y 996 cm^{-1} correspondientes al enlace Si-O; y finalmente, dos bandas a los 739 cm^{-1} y 694 cm^{-1} que denota la monosustitución sobre el anillo aromático.

Los datos del espectro del infrarrojo del polisiloxano per arilado pueden verse en la Tabla 2.5. [11]

Tabla 2.5 Asignaciones de las principales bandas de absorción correspondientes al espectro de la reacción RPPA.

Señal IR (cm^{-1})	Enlace
3069,3049	Arilo-H
1590,1486	C=C
1026,996	Si-O
1116,739,713,694	C-H
1428,1068	Si-Arilo

Como se mencionó anteriormente, se realizó un estudio de cómo influyen los tiempos de reflujo en la formación de cadenas de los polisiloxanos. A continuación, se presenta la comparativa de los espectros para los diferentes tiempos de reflujo en la síntesis del polímero.

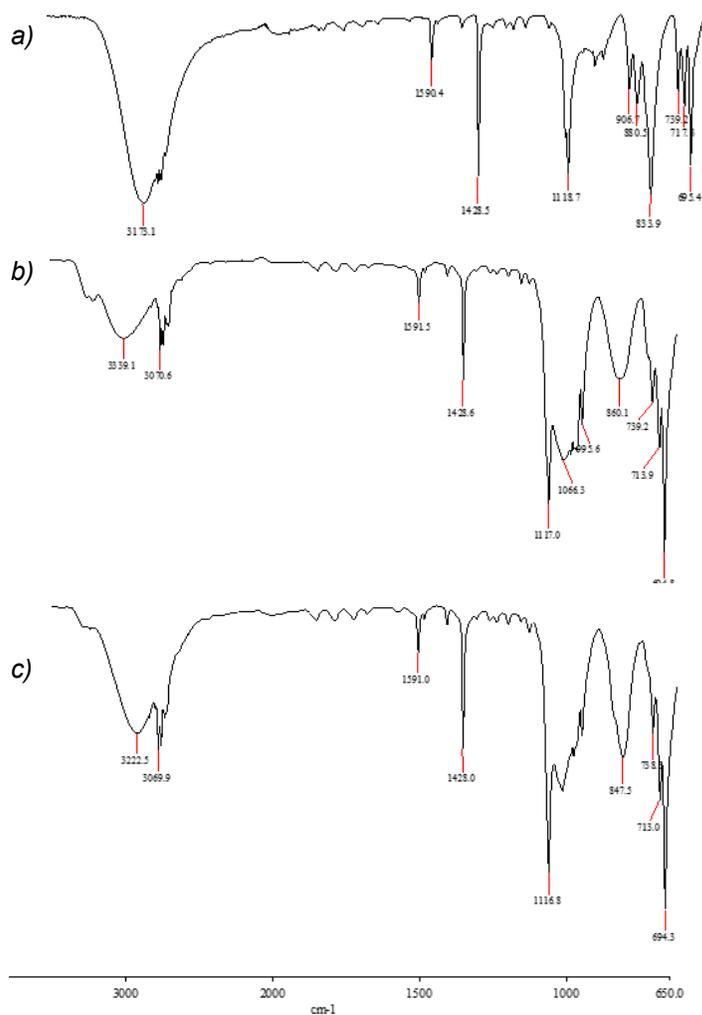


Figura 2.11 Espectro IR-ATR, para los productos de la reacción *RPPA*, a diferentes tiempos de reflujo; a) 2 horas, b) 10 horas e c) 24 horas.

Como se puede observar en los espectros, las señales características por los grupos siloxanos se intensifican conforme el tiempo de reflujo aumenta. Por lo tanto, para la Sulfonación del polisiloxano per arilado sulfonado, se tomó como punto de partida el material obtenido tras 24 horas de reflujo.

A continuación, se presenta la comparativa el espectro IR del polisiloxano per arilado sulfonado respecto al polisiloxano sin sulfonar, obtenido en pastilla de KBr.

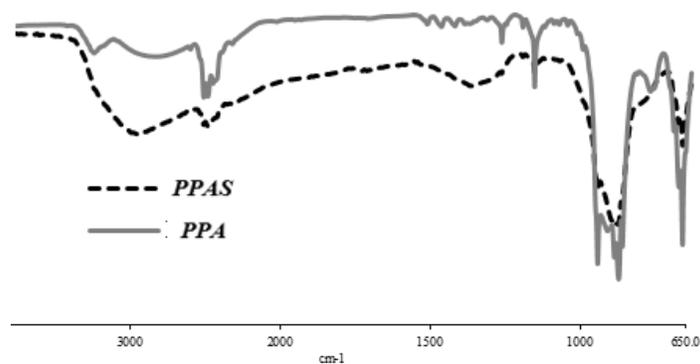


Figura 2.12 Espectro IR-Pastilla KBr, para el producto de la reacción R_{PPA} y R_{PPAS} .

Tomando en cuenta las bandas del polímero sin sulfonar ya antes mencionadas, se muestran las siguientes bandas: una banda media a 3614 cm^{-1} que denota la presencia de grupos O-H; la región de 1960 cm^{-1} - 1775 cm^{-1} denota la disustitución del anillo aromático; presenta una banda a 1284 cm^{-1} y 1017 cm^{-1} por la presencia de grupos RSO_3H ; por último, se nota una banda a 650 cm^{-1} que denota el enlace -C-S- sobre el anillo aromático.

Los datos del espectro del infrarrojo del polisiloxano per arilado sulfonado pueden verse en la Tabla 2.6. ^[12]

Tabla 2.6 Asignaciones de las principales bandas de absorción correspondientes al espectro de la reacción R_{PPAS} .

Señal IR (cm^{-1})	Enlace
3614	Si-OH
3071,3049	Arilo-H
1592,1488	C=C
1284,1017	RSO_3H
1026,996	Si-O
1116,739,719,697	C-H
1428,1070	Silicio-Arilo

Posteriormente, se realizó el análisis de los espectros para sus fracciones separadas, tanto la hidrofóbica como la hidrofílica, como se muestran a continuación.

Para la fracción hidrofóbica, el espectro fue obtenido con pastilla de KBr.

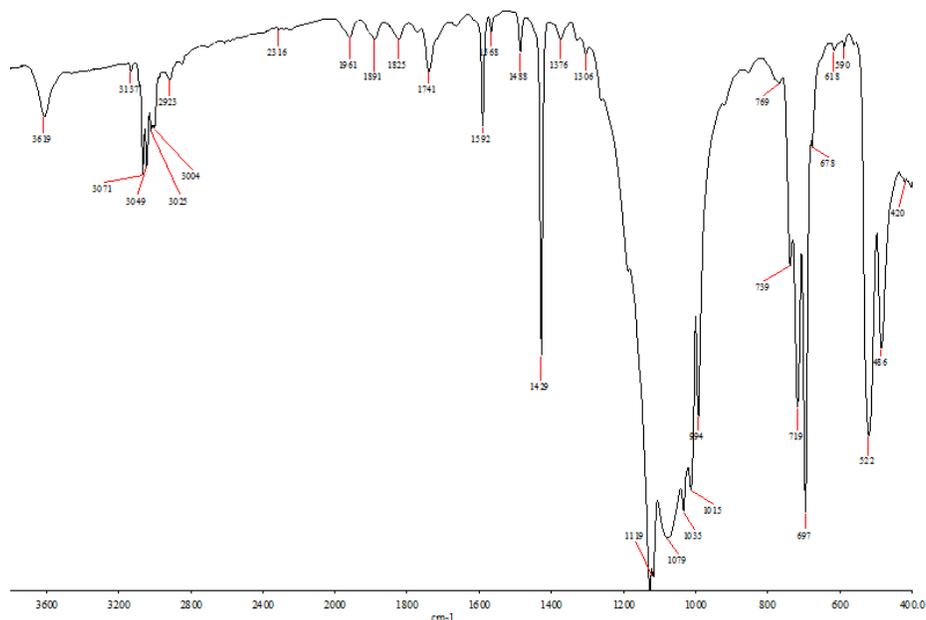


Figura 2.13 Espectro IR-Pastilla KBr, para la fracción hidrofóbica disuelta en cloroformo.

El espectro anterior es muy parecido al del polímero sin sulfonar (figura 2.10), esto quiere decir que las señales de los grupos responsables de la conducción de protones, sulfonatos, del agua, y del enlace Si-OH, disminuyen su intensidad; debido a que la fracción hidrofílica no es soluble en cloroformo, por lo que se puede inferir que la separación con disolventes fue eficiente.

Para la fracción hidrofílica, el espectro fue obtenido en placas de KBr con el material sulfonado disuelto en metanol.

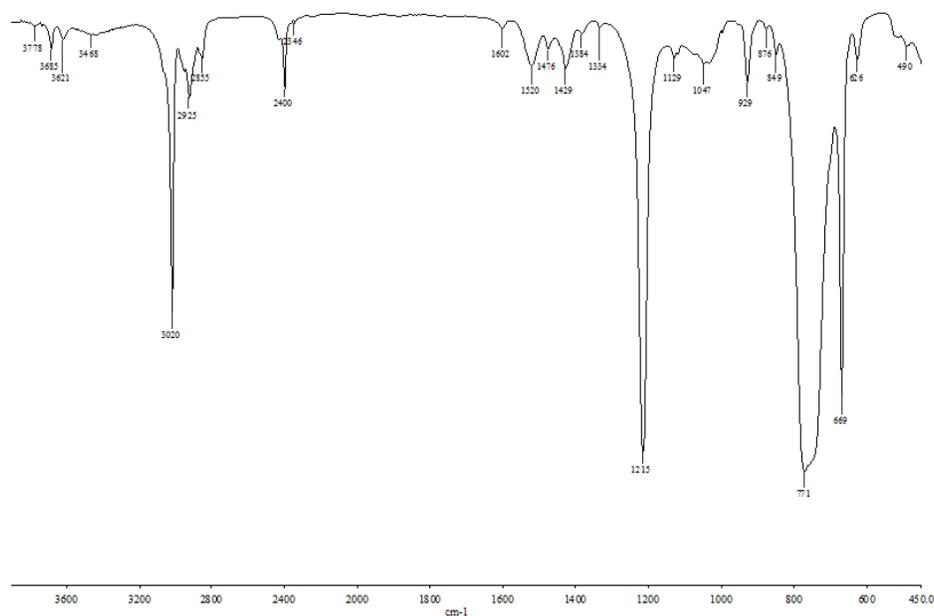


Figura 2.14 Espectro IR-Placas KBr, para la fracción hidrofílica disuelta en metanol.

El espectro anterior, se obtuvo al disolver el polímero en metanol. Se puede observar en el espectro que las señales del cuerpo del polímero disminuyen pero sigue apareciendo la señal RSO_3H en 1265 cm^{-1} , lo que confirma que la fracción hidrofílica fue separada de la fracción hidrofóbica.

2.5.5 Espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C .

El espectro de RMN de ^1H , para el polisiloxano perarilado sin sulfonar, se muestra a continuación:

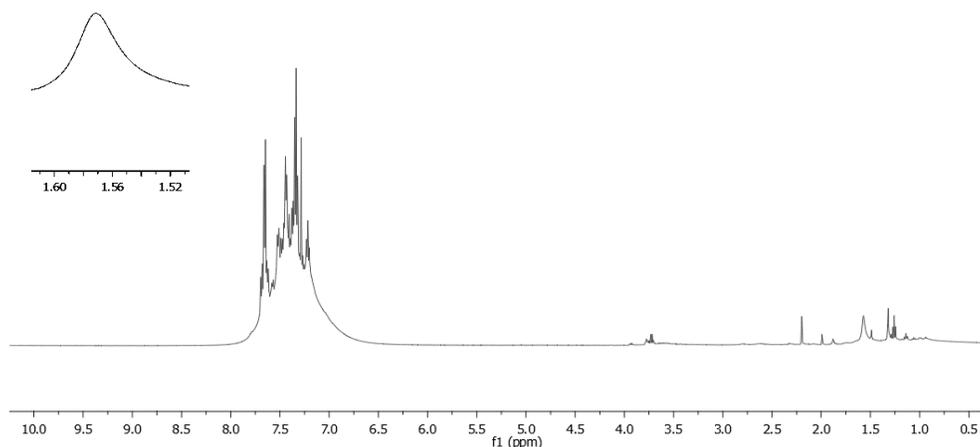


Figura 2.15 RMN ^1H en CDCl_3 del polisiloxano per arilado.

El análisis de la muestra del polisiloxano per arilado sin sulfonar, se puede observar que muestra regiones de 7.2 ppm a 7.7 ppm, estas señales se atribuyen a los grupos arilo en la estructura del polímero. Las señal en 1.5 ppm se pueden atribuir a un grupo Si-OH, está señal suele presentarse como un pico ancho. El estudio se complementa con la caracterización del polímero de RMN de ^{29}Si aplicada al estado sólido.

Las señales de 1.24 ppm a 2.20 ppm y en 7.7 ppm se pueden atribuir a impurezas, estas debido que puede quedar THF en el polímero, también podrían ser debidas a alguna cadena polimérica en menor proporción que se halla formado en la etapa de síntesis, como se mencionó en las secciones 2.2-2.5.

El espectro de RMN de ^{13}C que se muestra a continuación, presenta señales en la región de 127 ppm a 135 ppm, estas señales son debido a los grupos aromáticos por los cuales esta constituido las cadenas del polímero, y a sus diferentes sustituciones.

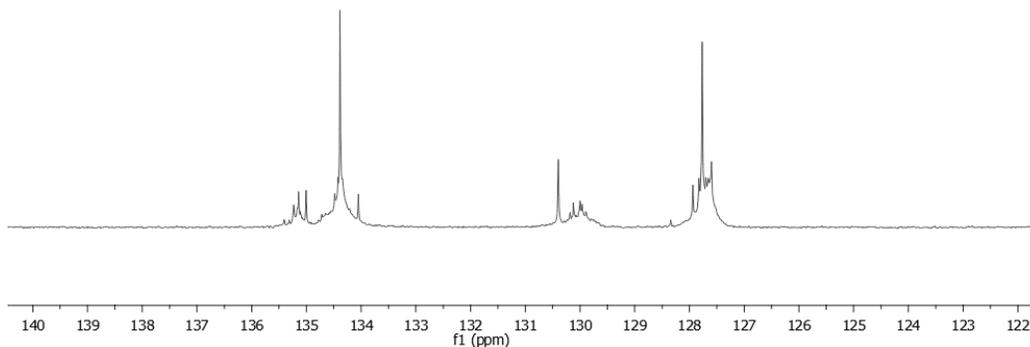


Figura 2.16 RMN ^{13}C en CDCl_3 del polisiloxano per arilado.

Para el estudio del polisiloxano per arilado sulfonado se utilizó $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ como disolvente, el espectro de RMN de ^1H se muestra a continuación:

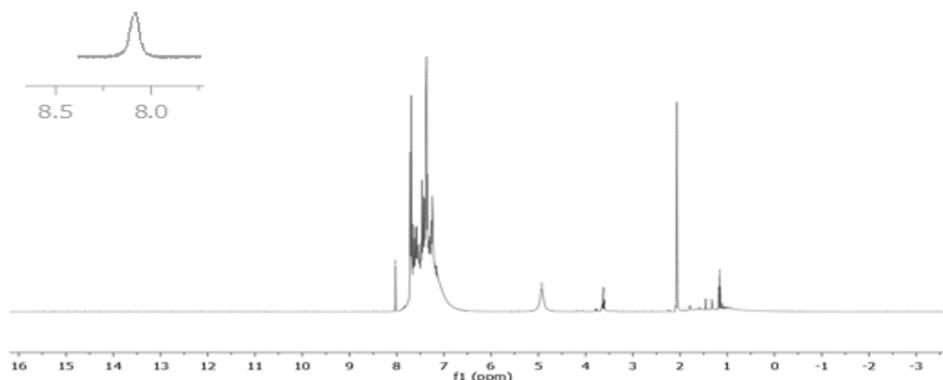


Figura 2.17 RMN ^1H en $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ del polisiloxano per arilado sulfonado.

Se observa que las señales son similares a la del espectro de la figura 2.15, que corresponde al polisiloxano per arilado sin sulfonar, con excepción de una señal a un desplazamiento químico de 8.05 ppm, esta señal se le atribuye al hidrogeno del grupo SO_3H .

El espectro de RMN de ^{13}C correspondiente a la muestra del polímero sulfonado presenta las mismas señales que las del polímero sin sulfonar (figura 2.16), siendo consistente las dos estructuras en cuanto a las cadenas que constituyen el polímero.

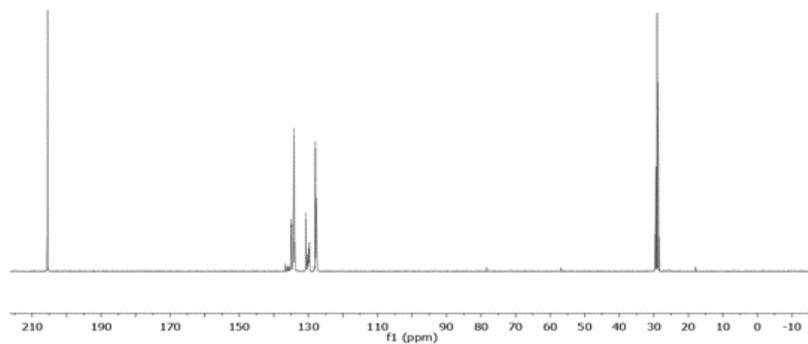


Figura 2.18 RMN ^{13}C en $\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$ del polisiloxano per arilado sulfonado.

Para la caracterización de las fracciones por las cuales está compuesta el polímero, se obtuvo el espectro de la parte hidrofóbica con el CDCl_3 como disolvente.

En el espectro de RMN de ^1H para la fracción hidrofóbica se presentan las señales muy similares a la del espectro del polisiloxano per arilado sin sulfonar (figura 2.15), donde se puede observar que la señal que corresponde al hidrogeno del grupo SO_3H , ha desaparecido casi por completo, se cree que al discriminar esta señal se ha logrado la separación de fracciones. El espectro se muestra a continuación:

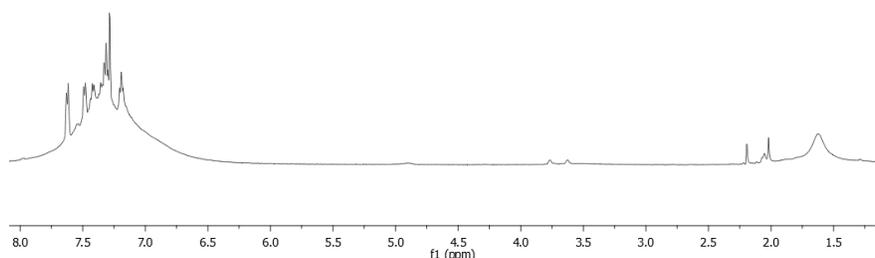


Figura 2.19 RMN ^1H en CDCl_3 de la fracción hidrofóbica.

2.5.6 Espectroscopia de RMN de ^{29}Si en estado sólido.

Para el espectro de RMN de ^{29}Si se observa claramente las señales que generan las unidades principales de la estructura del PPAS: alrededor de -18 ppm se encuentran las unidades M ($\text{Ph}_3\text{Si-O-}$) que corresponden a la parte terminal del siloxano, en el rango de -37 ppm a -46 ppm se encuentra la señal D ($\text{Ph}_2\text{Si-O}_2$) correspondiente al cuerpo del siloxano, alrededor de -100 ppm se encuentra la señal

T (PhSi-O_3) correspondientes a la región de entrecruzamiento del polisiloxano per arilado sulfonado. Cabe mencionar, que las señales en -100 ppm correspondientes a la señal T del polisiloxano, también pueden deberse a grupos silanoles en la estructura, debido a que también se trata de Si trisustituido con un grupo en la cadena polimérica libre.

En el espectro que se muestra a continuación, se puede observar el polisiloxano per arilado obtenido a diferentes tiempos de reflujo, donde se va a comprobar que entre a mayor tiempo de reacción, las unidades del polisiloxano se van presentando con mayor intensidad.

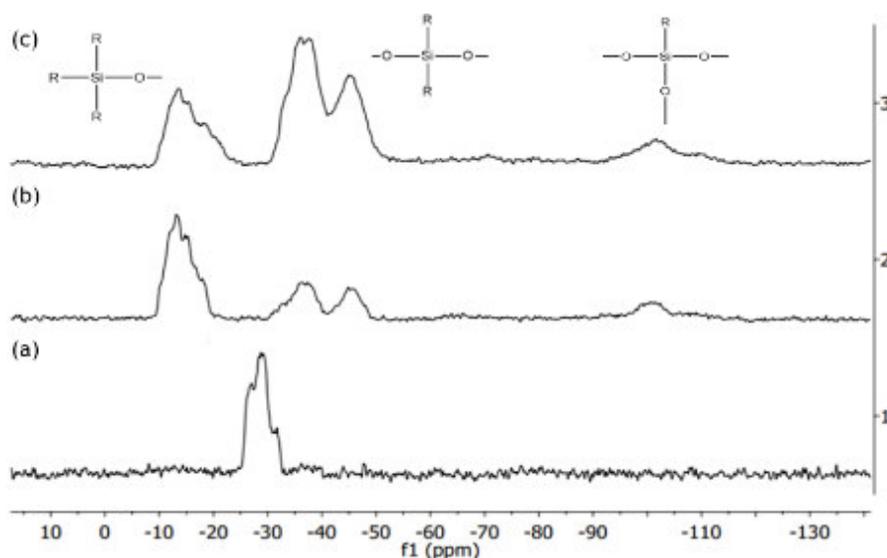


Figura 2.20 RMN ^{29}Si aplicada a sólidos, del polisiloxano per arilado sulfonado; a) 2 horas de reflujo, b) 10 horas de reflujo e c) 24 horas de reflujo.

2.5.7 Análisis Termogravimétrico.

A continuación, se muestran los resultados de la técnica TGA y DTA para el PPA y el PPAS; de estas graficas podemos determinar el proceso de descomposición térmica del material; la línea punteada representa la pérdida de peso a medida que aumenta la temperatura, mientras que la línea continua representa las diferentes reacciones de descomposición del material conforme aumenta la temperatura.

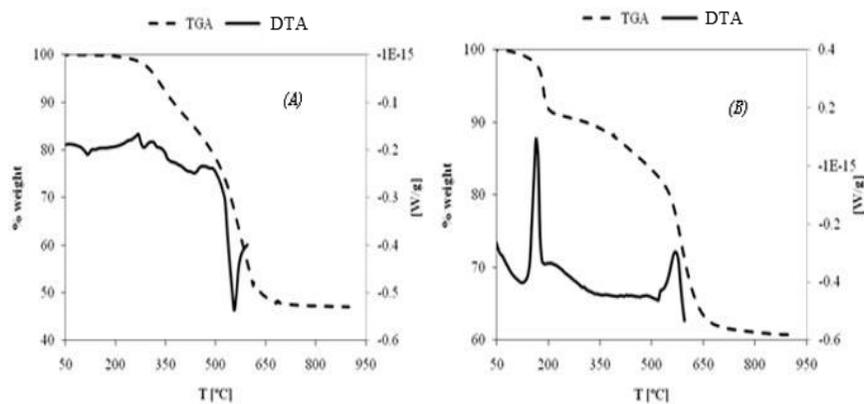


Figura 2.21 Análisis TGA y DTA para A) PPA y B) PPAS.

Los procesos observados en el termograma de la figura B), indican que alrededor de los 100-110 °C se presenta una reacción endotérmica, la cual corresponde a la pérdida de agua de hidratación para el PPAS, (un 10% en pérdida de peso); podemos notar que el PPA no sufre este proceso, ya que al no estar funcionalizado es hidrofóbico, y el material por lo tanto no se hidrata. Alrededor de los 200 °C se presenta una reacción exotérmica en el polisiloxano sulfonado, que se asigna al rompimiento de redes poliméricas y al rompimiento de los grupos orgánicos (fenilos) y con una pérdida de peso del 20% del peso original. Cerca de 500 °C se presenta la eliminación de las últimas trazas de agua con una reacción endotérmica. Después de los 550 °C se presenta la descomposición del material de los grupos sulfónicos de la muestra con una pérdida de peso del 20% del valor original y finalmente formando sílice después de los 650 °C.

2.5.8 Calorimetría Diferencial de Barrido

A continuación, se muestra el análisis de las muestras del PPA y del PPAS por DSC.

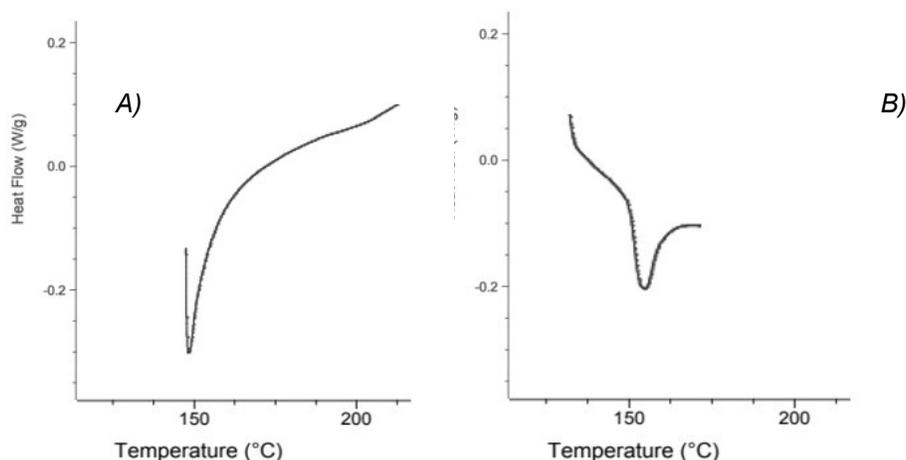


Figura 2.22 Análisis DSC para A) PPA y B) PPAS.

A partir de los gráficos, se puede determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros; para el PPA, se tiene una T_g de 145 °C; para el PPAS, se tiene una T_g de 155 °C. Esto es consistente con el análisis termogravimétrico para los polisiloxanos, en donde se puede observar la resistencia y estabilidad térmica de los materiales.

A modo de comparativa, se presenta el análisis de DSC reportado para el Nafión[®], donde se puede observar que la T_g es mucho menor que la de los polímeros sintetizados en el presente trabajo, por lo que se puede pensar que los polisiloxanos van a conservar sus propiedades mecánicas a temperaturas superiores que el Nafión[®], esto podrá ser un factor de importancia en el funcionamiento a largo plazo de las celdas de combustible.

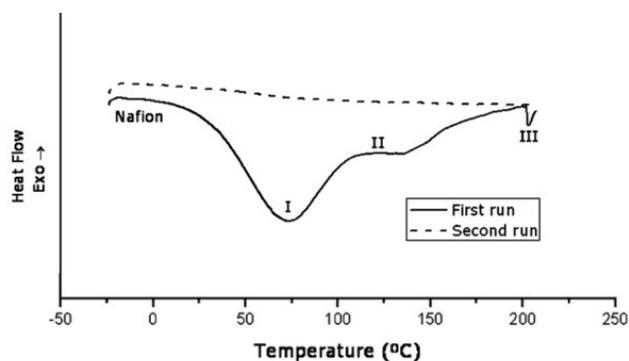


Figura 2.23 DSC Nafion®, disponible en: https://www.researchgate.net/figure/DSC-curves-for-Nafion-R-membrane-solid-line-and-its-second-run-dashed-line-and-for-a_fig3_251585423).

2.5.9 Capacidad de absorción de agua.

Como se mencionó anteriormente, la capacidad de retención de agua para las aplicaciones de celdas de combustible tipo PEM, es de especial relevancia, ya que permite mantener hidratada a las membranas poliméricas, y esto representa un incremento en el mecanismo de conducción protónica.

En la ecuación 2.2 se describió la metodología para poder obtener el porcentaje de absorción de los polisiloxanos; cabe mencionar, que este cálculo se hizo para el polisiloxano per arilado sulfonado, obtenido a diferentes tiempos de reflujo, para poder obtener una comparativa de los productos obtenidos.

En la tabla 2.7 se muestran los resultados:

Tabla 2.7 Porcentaje de absorción de agua para el polisiloxano per arilado sulfonado, a diferentes tiempos de reflujo.

Síntesis	Tiempo de reflujo	% Absorción de agua
1	2 horas	19.73%
2	10 horas	75.16%
3	24 horas	71.33%

El producto obtenido a dos horas de reflujo, es el que presenta un porcentaje de absorción de agua muy por debajo de lo que presentan los demás productos. Esto es debido a lo que se ha comentado con anterioridad, al llevar a cabo la síntesis del PPAS tenemos como subproducto de la reacción la formación de hexafenilciclotrisiloxano, debido a que la reacción no tiene el tiempo suficiente para formar las cadenas poliméricas. La siguiente imagen muestra el espectro IR obtenido para la síntesis del PPAS, con un tiempo de reflujo de 2 horas, en donde se observa la estructura característica del hexafenilciclotrisiloxano.

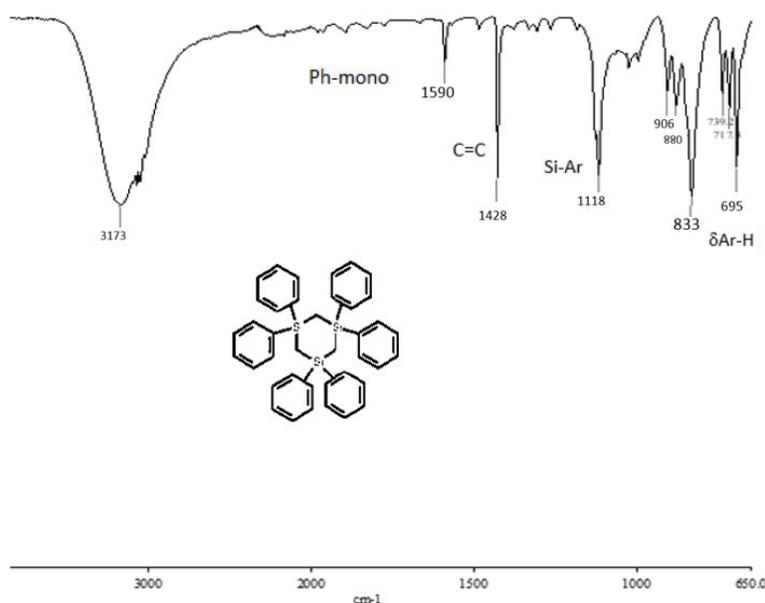


Figura 2.24 Espectro IR del hexafenilciclotrisiloxano, obtenido a un tiempo de reflujo de 2 horas en la síntesis del PPAS.

Finalmente, se observa que para el PPAS obtenido a 10 y 24 horas de reflujo, se obtiene un material con porcentajes de absorción de agua altos; como se mencionó en la caracterización del PPAS, las cadenas poliméricas se forman conforme el tiempo de reflujo aumenta, esto deriva las propiedades que se necesitan en el polisiloxano para su posible aplicación como ionómero y/o membrana en celdas de combustible tipo PEM.

2.6 Conclusiones

- ✓ Para la reacción de **R_{PPA}** y **R_{PPAS}** se propuso un método de síntesis, tomando en cuenta las proporciones de precursores, el reactivo entrecruzante y el método de sulfonación; con la finalidad de obtener un polímero con mejores características mecánicas que el reportado en la literatura. ^[14] Lo anterior, ha permitido que el polisiloxano presente menos dureza, debido al entrecruzamiento y que sea más flexible. Esto facilita su recuperación para la caracterización estructural y electroquímica.
- ✓ Se obtuvo un porcentaje de sulfonación del 12%. Aunado a lo anterior, se reafirmó la Sulfonación del material mediante los picos de absorción del enlace Si-O en el espectro infrarrojo, apareciendo nuevas señales pertenecientes al grupo sulfato y al grupo sulfónico; asimismo, se observó la aparición de la señal en el espectro de RMN ¹H, correspondiente al hidrógeno del grupo sulfato.
- ✓ Se realizó la separación de fracciones hidrofóbica e hidrofílica del polisiloxano; en donde se hizo un estudio de la polaridad en varios disolventes, mostrando como resultado que la fracción hidrofóbica es soluble en cloroformo y la fracción hidrofílica en metanol. La caracterización por espectroscopia infrarroja y por RMN, indicó que la separación es adecuada debido a la disminución de señales provenientes al grupo sulfato y al grupo sulfónico, que son las señales responsables de la fracción hidrofílica.
- ✓ Con la información del espectro de RMN ²⁹Si, se obtiene información de la estructura del polisiloxano perarilado sulfonado, que se caracteriza por tener una estructura con unidades T, D y M; dichas unidades le confieren al material las propiedades mecánicas y de transporte protonico, propiedades que requiere la estructura del polisiloxano.
- ✓ Se obtuvo la caracterización termogravimétrica del material, en donde se muestra la resistencia térmica del polisiloxano. El polímero muestra degradación a temperaturas cercanas a los 200 °C; lo anterior, es una propiedad importante en la aplicación en celdas de combustible tipo PEM,

para que el material pueda tener un tiempo de vida media más largo y que le permita ser un posible candidato en otros tipos de celdas de combustible.

- ✓ Los resultados obtenidos del material sulfonado, sugieren que puede ser utilizado en la siguiente etapa que es la caracterización electroquímica; dado el anclaje de grupos hidrofílicos, se pueden obtener los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno característicos de materiales transportadores de protones sobre la superficie del electrodo de platino.

2.8 Referencias

- [1] Arias, M., Penichet, I., Ysambertt, F., Bauza, R., Zougagh, M., & Ríos, Á. (2009). Fast supercritical fluid extraction of low- and high-density polyethylene additives: Comparison with conventional reflux and automatic Soxhlet extraction. *The Journal Of Supercritical Fluids*, 50(1), 22.
- [2] Wadsö, L., & Karlsson, O.J. (2013). *Polymer Degradation and Stability*.
- [3] G. M. González (2015). Evaluación de un polisiloxanos perarilado sulfonado como ionómero en celda de combustible tipo PEM. (Tesis Licenciatura). Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. 6-50, 93, 103.
- [4] J. A. Villegas (1994) Estudios Fisicoquímicos y de Cinética de Degradación en Polímeros del Silicio (Tesis de Maestría de Física). Departamento de Física, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa
- [5] Carey, F. (2003). *Química Orgánica* (5th ed.). McGraw-Hill.
- [6] Sandler, S. (1998). *Sourcebook of Advance Polymer Laboratory Preparations*. Academic Press.
- [7] A. L. Smith, Ed., John Wiley & Sons: A. F. Kolb and R. T. Heintskill. (1974) In *Analysis of Silicones*.
- [8] Zhou, T., Zhang, J., Jingfu, J., Jiang, G., Zhang, J., & Qiao, J. (2013). Poly(ethylene glycol) plasticized poly(vinyl alcohol)/poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) as alkaline anion-exchange membrane for potential fuel cell applications. *Synthetic Metals*, 167, 43-50.
- [9] Arribas C. (1991). Investigación de nuevos materiales conductores: Polipirrol crecido en polímeros sulfonados (Tesis Doctoral) Universidad de Madrid. España
- [10] Skoog, D., Holler, F., Crouch, S., & Skoog, D. (2001). *Principios de análisis instrumental*. (5th ed.). Cengage Learning.
- [11] Salom, C., Freire, J. & Hernández-Fuentes, I. (1988). Dipole Moment of Poly(methylphenylsiloxane) and Copolymers. *Polym J* 20, 1109–1115

[12] R. J. Flores (1991). Síntesis y Caracterización de vinildiclorosilatos y su uso como Precursores de Polisilanos., (Tesis de Maestría en Química Inorgánica) Facultad de Química, Universidad de Guanajuato.

[13] Smith, A., & Wiley, J. (1975). Analysis of Silicones A. Lee Smith, ed. John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1974. 407 pp. Journal Of Chromatographic Science, 13(8), 13A-13A. <https://doi.org/10.1093/chromsci/13.8.13a>

[14] D. P Garnica. (2019). Nuevos materiales compuestos a base de sílices porosas funcionalizadas y Nafión. Aplicación en celdas de combustible tipo PEM. (Tesis de Licenciatura) Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas. 114-115.

Capítulo III

Evaluación electroquímica y de conducción del polisiloxano per arilado sulfonado

3.1 Evaluación de la permeabilidad de protones.

Termodinámicamente la reacción de transferencia de electrones entre H_2 y O_2 es altamente favorable y cinéticamente muy lenta, como ya se mencionó en el capítulo I, motivo por el cual se requiere de un catalizador para aprovechar la reacción de oxidación de H_2 y de reducción de O_2 en una PEMFC. Cuando se tiene H_2 y O_2 de alta pureza, el catalizador más utilizado es platino, el cual es relativamente inerte y resiste los ataques químicos de ácidos, es resistente al ataque del aire, al agua y su punto de fusión es elevado ($1755\text{ }^\circ\text{C}$).^[1] En algunas ocasiones se utilizan aleaciones de platino, como por ejemplo: Pt-Rh, Pt-Ru o Pt-Os,^[2] que pueden mejorar el funcionamiento, dado que el platino puede sufrir envenenamiento con CO cuando el H_2 proviene del reformado de petróleo.

Cabe mencionar, que, el uso de las PEMFC ha impulsado el desarrollo de catalizadores nano estructurados en electrodos de difusión de gases. El electrodo de platino disperso soportado en carbón Vulcan, es un ejemplo que se ha estudiado y caracterizado ampliamente. En este trabajo se utilizó en una primera etapa un microelectrodo de platino masivo como electrodo de trabajo, para la evaluación por la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, con la finalidad de comparar la permeabilidad de protones en medio ácido que se obtiene con una película de Nafión, respecto a una película del polisiloxano perarilado sulfonado.

3.2 Determinación de área real superficial del electrodo de platino.

Se ha estudiado la adsorción de H^+ en platino, que indica que la estequiometría respecto a sitios activos de adsorción de hidrógeno en platino es 1:1, la superficie del electrodo de platino consiste en una distribución igual de los planos cristalográficos (1, 0, 0), (1, 1, 1) y (1, 1, 0), con un predominio del plano (1, 0, 0).^[3]

Para obtener una respuesta reproducible del electrodo de platino, es necesario realizar un tratamiento previo que promueva la formación de un arreglo superficial monocristalino, dicho tratamiento consiste en un pulido de la superficie del electrodo hasta obtener un acabado “espejo”, con alúmina de baja granulometría ($1\text{ }\mu\text{m}$, $0.5\text{ }\mu\text{m}$ y $0.1\text{ }\mu\text{m}$) que es un abrasivo. Una vez que se obtiene el acabado “espejo”

se realizan tratamientos electroquímicos, de los que se hablarán más adelante, para garantizar una limpieza completa de la superficie del electrodo.

La capacidad de permeación de protones se manifiesta mediante un fenómeno de superficie característico del platino, en presencia de protones al imponer una polarización al electrodo. En este aspecto la adsorción es el fenómeno que se presenta, en el cual, un gradiente de concentración de una especie interactúa en una interfase con las moléculas existentes en ambos lados de la interfase; la fase adsorbida se llama adsorbato y la especie que adsorbe se llama adsorbente. Dependiendo de la naturaleza de estas interacciones entre molécula-electrodo se habla de adsorción física o fisisorción, y, de adsorción química o quimisorción. [4,5]

Para entender este tipo de fenómenos superficiales en el electrodo de platino, es necesaria la determinación del área geométrica utilizando el método de voltamperometría cíclica, por su versatilidad y facilidad de implementación. El área real superficial es un parámetro útil para determinar la actividad catalítica del metal o depósitos que posteriormente se electrodepositarán en los posibles ensambles membrana electrodo de celdas de combustibles, a base del polisiloxano per arilado sulfonado descrito en el presente trabajo.

Mediante la voltamperometría cíclica en medio ácido, se obtiene un voltamperograma característico del electrodo de platino, en el cual, la adsorción de hidrógeno en la superficie del platino se pone de manifiesto para generar hidrógeno al polarizar el electrodo. Este voltamperograma se presenta en la figura 3.1, [6] en donde, existen tres regiones que pueden ser distinguidas en la curva voltamperométrica obtenida bajo condiciones ácidas.

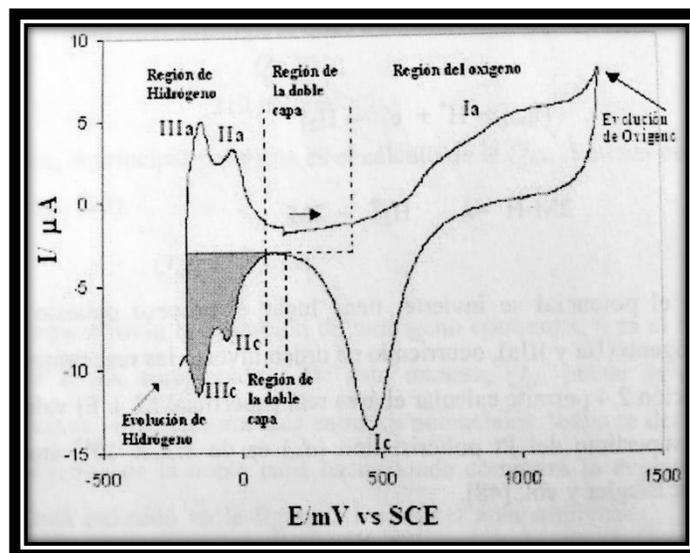


Figura 3.1 curva corriente-potencial obtenida por voltamperometría cíclica para un electrodo policristalino de Pt, en contacto con una solución de H_2SO_4 0.5M, a una velocidad de barrido de 100mV/s y 25 °C. [6]

Cabe resaltar, que uno de los factores que deben tenerse en cuenta en la voltamperometría cíclica es la velocidad de barrido; esto ocurre debido a que conforme aumenta esta velocidad la corriente de los picos que se forman es más elevada. A mayor velocidad la reducción de especies reaccionantes se da en regiones cada vez más próximas al electrodo, ocasionando que algunas de las reacciones no tengan tiempo para ocurrir antes de que comience la oxidación y la reducción de las especies. Lo anterior, es descrito con mayor detalle para el caso del platino en el Anexo II.

Por esa razón, para el presente proyecto se utilizó la velocidad de barrido de 100 mV/s, la cual ha sido utilizada ampliamente en los trabajos previos, [13-16] y que permite la formación de los picos que a continuación se describen.

Cuando el barrido de potencial se hace en sentido anódico se da la evolución del O_2 , formándose como intermediario una capa de óxido sobre el platino en medio ácido $\sim +1.0V$ (pico Ia).



Al invertir el sentido del barrido, se observa la reducción en un solo pico $\sim +0.49\text{V}$ (pico Ic) de la monocapa de óxidos formados.



En el centro de la curva voltamperométrica, se muestra una región \approx de $+0.1\text{ V}$ a $+0.2\text{V}$, donde disminuye la corriente. Esta es la región de la doble capa, donde solamente tienen lugar los procesos capacitivos. Finalmente, la región del hidrógeno se encuentra a potenciales negativos de $+0.1\text{V}$ a -0.25 V . En esta última región, primeramente se tiene la reducción de H^+ y comienza una fuerte adsorción de átomos de H, llevándose a cabo la reacción siguiente (picos IIc y IIIc):



El proceso continua cuando el potencial del electrodo comienza a ser más y más negativo hasta que se completa la formación de una monocapa de $\text{H}_{(\text{ad})}$. Enseguida se da la evolución masiva de hidrógeno llevándose a cabo la siguiente reacción:



Ó



Donde M es un sitio activo de la superficie del Pt. Cuando el potencial se invierte, tiene lugar el proceso opuesto o desorción de átomos de hidrógeno (IIa y IIIc), ocurriendo en orden inverso las reacciones 3.3, 3.4, 3.5.

La ecuación (3.1) permite calcular el área real superficial (S_r). El valor de la densidad atómica de la superficie de Pt policristalino (d_m) es 1.3×10^{15} átomos- cm^{-2} , valor determinado por Biegler y col. [7]

$$S_r = n_a N_A / d_m \quad (3.1)$$

En donde n_a es la cantidad (en moles) de átomos de hidrógeno adsorbido en la monocapa formada sobre el Pt policristalino, d_m es la densidad atómica de la

superficie del Pt policristalino con valor de 1.3×10^{15} átomos-cm⁻², y, N_A es el número de Avogadro.

Considerando que la adsorción de un mol de átomo de hidrógeno en un mol de átomo de Pt involucra la transferencia de un electrón, los moles de átomos de hidrógeno adsorbidos pueden ser calculados por la ecuación 3.2:

$$n_a = Q_{H,S}/F \quad (3.2)$$

donde $Q_{H,S}$ es la carga asociada a la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido y F es la constante de Faraday.

Así, la ecuación 3.1 puede ser reacomodada como:

$$S_r = Q_{H,S}N_A/Fd_m = Q_{H,S}/e.d_m \quad (3.3)$$

donde e es la carga del electrón. En este caso, $e \times d_m = (1.602 \times 10^{-19}\text{C}) \times (1.3 \times 10^{15} \text{ átomos-cm}^{-2}) = 208 \mu\text{C/cm}^2$. Biegler y col. [8] sugieren que se tomen $210 \mu\text{C/cm}^2$ como estándar convencional, siendo este valor generalmente utilizado, debido que al activar el electrodo de Pt policristalino es predominante el plano (1, 0, 0), como ya se había mencionado anteriormente. Sustituyendo en ecuación 3.3, obtenemos:

$$S_r = Q_{H,S}/210 \mu\text{C/cm}^2 \quad (3.4)$$

En este punto, el principal problema es el cálculo de la $Q_{H,S}$; la cual puede estimarse mediante el cálculo de integración de la curva voltamperométrica entre los potenciales donde se desvía la corriente catódica de la corriente de la doble capa hasta donde comienza la evolución masiva de hidrógeno, esto está indicado en la figura 3.1 como el área sombreada. El valor de la integral obtenido será dividido por 0.77, este valor es debido a que la carga involucrada en el proceso de electroadsorción de hidrógeno es equivalente a la cantidad de especie adsorbida. Por consiguiente esta carga puede ser relacionada con la fracción de la superficie cubierta por el hidrógeno, [9] para entonces obtener $Q_{H,S}$ correspondiente a la formación de una monocapa de hidrógeno dada por los picos de adsorción del proceso. [9,10]

3.3 Parte experimental.

3.3.1 Caracterización Electroquímica.

3.3.1.1 Conformación de la celda electroquímica.

Se realizó un tratamiento físico y electroquímico al electrodo de platino, para ello se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, el electrodo de trabajo (ET) es el electrodo de platino plano (CH-Instruments), con un área geométrica de 0.244 cm^2 , como electrodo auxiliar (EA) un alambre de platino y para el electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado de KCl. Como electrolito soporte se utilizó una solución de H_2SO_4 0.5 M con pureza de 98.3 % J.T Baker en atmósfera de N_2 grado 5.0 alta pureza Praxair. Todas las soluciones son preparadas con agua desionizada.

A continuación, se muestra un esquema de la conformación de la celda electroquímica que se utilizó en la parte experimental:

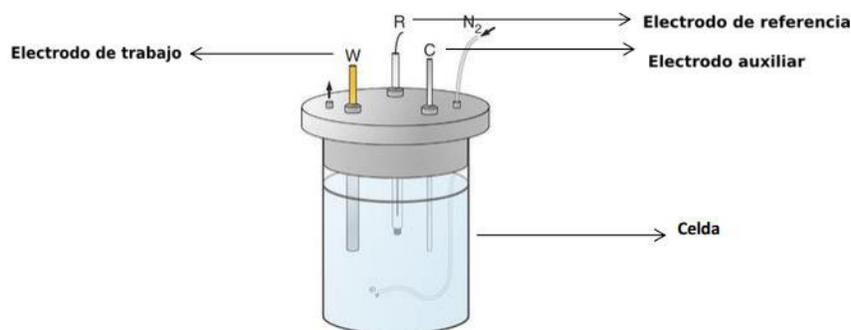


Figura 3.2 Esquema de la celda electroquímica con sistema de tres electrodos.

Todos los estudios voltamperométricos fueron realizados utilizando un Potenciostato/Galvanostato modelo AMEL acoplado a un software de adquisición de datos Power Suite model 273A, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

3.3.1.2 Limpieza del electrodo de trabajo (ET).

Para obtener el acabado “espejo” sobre la superficie del electrodo de platino, se pule con alúmina dispersada en agua (1 μm , 0.5 μm , 0.1 μm). Esto con el fin de obtener una superficie reproducible en cada prueba, posteriormente se enjuagó con agua destilada para eliminar los residuos de la alúmina.

3.3.1.3 Activación del electrodo policristalino de Pt.

Para el caso de electrodos de superficies de Pt policristalino, un aspecto muy importante a tomar en cuenta es la reproducibilidad de su respuesta, dado que, se utilizará para calcular la carga asociada a la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido ($Q_{H,S}$). Trabajos experimentales reportan una pobre reproducibilidad de superficies policristalinas, ^[11] debido a la existencia de variables incontrolables existentes durante la preparación de la superficie. *Gliman* ^[12] hace énfasis que, para obtener respuestas reproducibles, es necesario una limpieza del electrodo tipo “activación”, la cual puede hacerse aplicando un potencial constante, o barridos cíclicos sucesivos. Esta última técnica es la más utilizada por otros autores. ^[13-16]

En este trabajo se realizó un estudio mediante el siguiente proceso de activación reportado en la bibliografía:

- Hacer el proceso de ciclado 1200 veces al electrodo en un intervalo de potencial de 0.0025V a 1.3 V y velocidad de barrido de 500 mV/s.

3.3.1.4 Electrodepósitos del polisiloxano perarilado sulfonado y del Nafión®.

Una vez activada la superficie del electrodo de Pt, se realizaron las pruebas electroquímicas para determinar la capacidad de permeación hacia protones del polisiloxano perarilado sulfonado y compararla con la del Nafión®, modificando la superficie del electrodo, según el esquema mostrado en la figura 3.3.

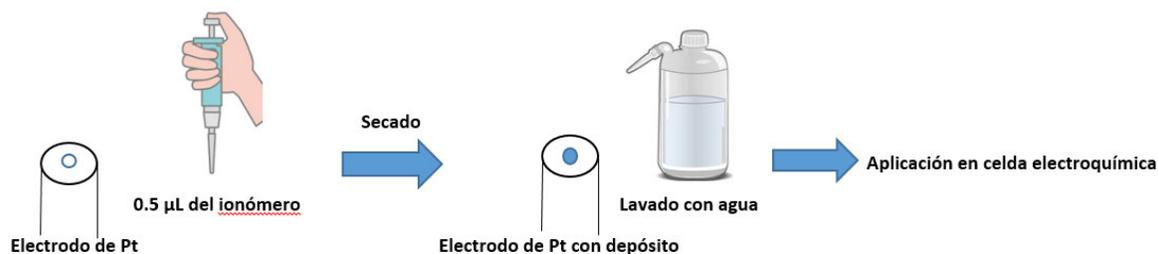


Figura 3.3 Esquema de la impregnación de la superficie del electrodo con el polisiloxano perarilado sulfonado y Nafión®.

En donde, la metodología para la impregnación del electrodo de Pt es la siguiente:

- 1) Impregnación de la superficie del electrodo de platino con una solución de Nafión® (5% en peso en alcoholes alifáticos y agua, Aldrich). Se tomaron 0.5 µL de solución de Nafión® con micropipeta y se colocaron en la superficie del electrodo, el cual se dejó secar a temperatura ambiente durante 30 minutos.
- 2) Se preparó una solución al 5% en peso en acetona del polisiloxano perarilado sulfonado, para después poder realizar el mismo procedimiento descrito en el paso número uno, esto con la finalidad de hacer la comparativa de su respuesta electroquímica con el Nafión®.
- 3) Obtener su respuesta electroquímica utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, en un intervalo de potencial de -250 V a 1300 V, para ambos electrodeósitos en el electrodo de Pt, utilizando como electrolito soporte H₂SO₄ 0.5 M purgado con N₂.
- 4) Para obtener la respuesta electroquímica de las fracciones por separado se siguió el mismo procedimiento que en el paso número dos; tomando en consideración que para la fracción hidrofóbica se hizo una solución al 5% en peso en cloroformo del polisiloxano perarilado sulfonado, para proseguir con el mismo procedimiento descrito en el paso número uno.

Cabe mencionar que para la fracción hidrofílica se realiza de la misma forma el procedimiento del paso número dos, debido a que, el disolvente más adecuado para esta fracción del polímero es el metanol, como ya se ha comentado anteriormente.

Para cada experimento se aplicó el proceso de activación del electrodo de Pt, que se describió en la sección anterior.

3.3.2 Microscopia óptica del microelectrodo de Pt.

Con la finalidad de verificar que las películas formadas por el polisiloxano perarilado sulfonado, sobre el electrodo de Pt sean homogéneas, se tomaron fotografías en un microscopio óptico con 640 aumentos. Se realizó el mismo procedimiento para los depósitos del electrodo de Pt que se describe en la sección 3.3.1.4.

3.3.3 Evaluación de la capacidad de intercambio iónico.

Titulación ácido-base del polisiloxano per arilado sulfonado.

Para llevar a cabo la titulación ácido-base, los materiales se introdujeron en una disolución de cloruro de sodio con concentración 2M por 24 horas, con la finalidad de causar un intercambio de protones con los iones Na^+ . Esta disolución se valoró con hidróxido de sodio con una concentración de 0.1M.

Cálculo de IEC

Con los datos obtenidos se calculó la capacidad de intercambio iónico de cada una de los materiales; el polisiloxano per arilado sulfonado y las fracciones por separado que lo componen.

Nafión® IEC: 0.57 meq/g.

$$IEC = \frac{V_{NaOH} * [NaOH]}{\text{Peso seco}}$$

3.4 Resultados y discusión

3.4.1 Respuesta del electrodo de Pt a los electrodepuestos del PPAS y las fracciones que lo componen.

A continuación, se muestra el voltamperograma del electrodo de Pt utilizado (figura 3.4).

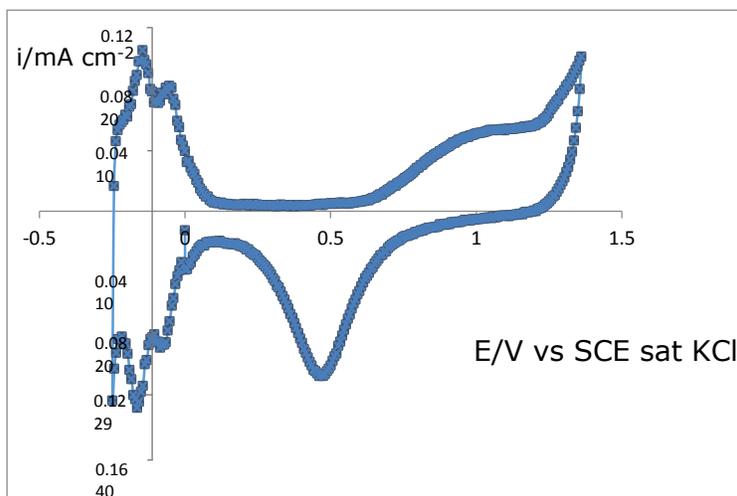


Figura 3.4 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino, en contacto con solución de H_2SO_4 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/s y 25°C.

En la figura 3.4, se presenta el voltamperograma cíclico del electrodo de Pt “*activado*”, según el método presentado en la sección 3.3.1.3, realizando un barrido en dirección anódica entre 1300 mV a -250 mV en medio ácido.

En la siguiente gráfica, se muestran los voltamperogramas obtenidos del material polisiloxano perarilado sulfonado y del Nafión®.

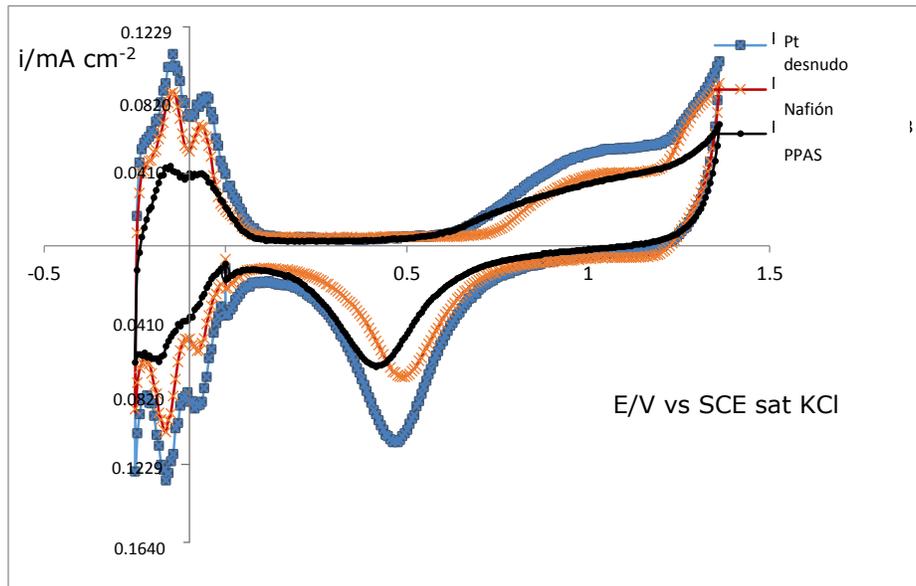


Figura 3.5 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometría cíclica para un electrodo de platino con depósito Pt-Nafión® y de Pt-PPAS, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C.

En la figura 3.5, se observan los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno para el depósito Nafión® y del depósito de PPAS; en donde se pueden distinguir la respuesta para el transporte de protones, lo que indica que la película del ionómero que cubre la superficie del electrodo de Pt permite la permeación de los protones. Al tener una estructura similar, esta respuesta radica en el anclaje de los grupos sulfonato y el entrecruzamiento de los materiales que forma esferas de solvatación que atraen a los protones haciendo eficiente su transporte a través del material.

A continuación, en la figura 3.6 se puede observar la respuesta electroquímica del electrodo de Pt modificado con la película de la fracción hidrofóbica del polisiloxano perarilado sulfonado. Cabe mencionar, que las señales de adsorción-desorción de hidrógeno no se definen, esto debido a que es la fracción plástica, por lo que forma una película gruesa que impide la conducción de protones. Asimismo, a pesar de que las señales características del transporte protónico no están bien definidas, es importante resaltar que en la síntesis del polisiloxano, la hidrólisis ocasiona que se generen grupos silanoles (Si-OH) en la cadena principal; dichos grupos se

mencionan en la caracterización estructural del capítulo dos; por lo que, se genera una respuesta electroquímica baja, pero existente en la fracción hidrofóbica.

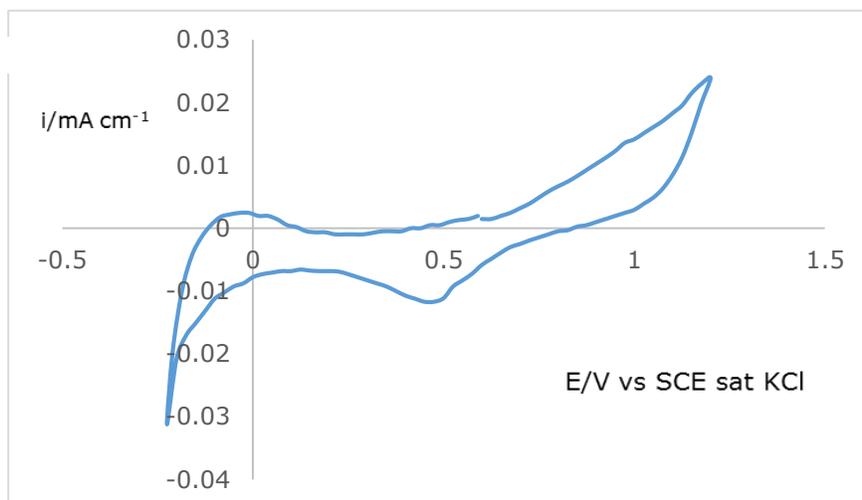


Figura 3.6 Curva corriente potencial obtenida por voltamperometría cíclica para un electrodo de platino con depósito Pt-PPAS fracción hidrofóbica, en contacto con solución de H₂SO₄ 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C.

Por último, en la figura 3.7 se muestra una comparativa respecto al Pt, de la respuesta a la capacidad de transporte de protones de los diferentes materiales; aunque mejor definida en el Nafión[®], el material polisiloxano per arilado sulfonado presenta un comportamiento similar al Nafión[®], lo que permite ser considerado como una alternativa interesante para la aplicación como ionómero o membrana en celdas de combustible tipo PEM.

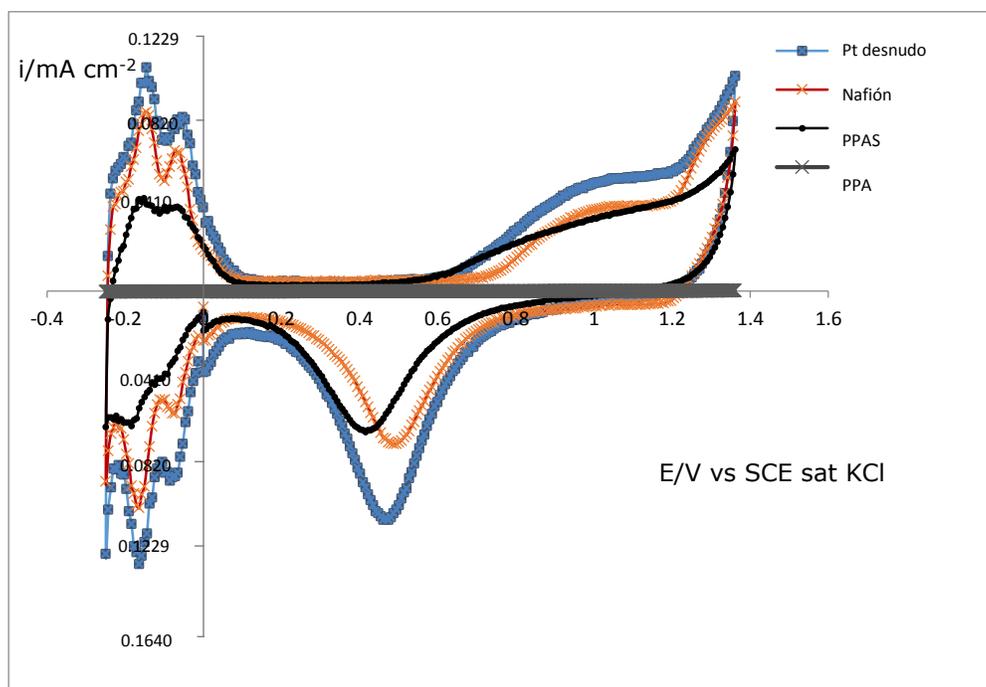


Figura 3.7 Curvas corriente potencial obtenida por voltamperometria cíclica para un electrodo de platino desnudo, así como su respuesta con depósitos Pt-PPAS, de Pt-Nafión® y Pt-PPAS fracción hidrofóbica, en contacto con solución de H_2SO_4 0.5 M. A una velocidad de barrido de 100 mV/S y 25°C.

Cálculo del área electroquímicamente activa del electrodo de Pt.

Con base en lo ya mencionado de la sección 3.2 y en la ecuación (3.1), se pueden obtener valores del área electroquímicamente activa de la superficie del electrodo de Pt, con los depósitos del material en estudio y del Nafión®, con la finalidad de realizar una comparativa cuantitativa de la respuesta electroquímica de los depósitos. Empleando la ecuación (3.1) se obtuvo un área geométrica de 0.244 cm^2 para el electrodo de Pt utilizado en el presente trabajo experimental.

Los valores de la tabla 3.1 proporciona información acerca del área electroquímicamente activa de la superficie impregnada del electrodo de Pt con el polisiloxano per arilado sulfonado y del Nafión®. Se puede observar que el material polisiloxano tiene un porcentaje de área real activa muy parecida al Nafión®, esto indica que el PPAS tiene buena capacidad de transporte de protones y que puede presentarse como una alternativa interesante para las aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM.

Tabla 3.1 Valores del área electroquímicamente activa.

Muestra	Q(mC/cm²)	Porcentaje (%)
Pt-Desnudo	0.244	100
Nafión [®]	0.165	67.62
Polisiloxano per arilado sulfonado	0.160	65.57
Fracción hidrofóbica polisiloxano per arilado sulfonado	0.017	6.9

3.4.2 Microscopia óptica del microelectrodo de Pt.

A continuación se presenta en la figura 3.8, las fotografías tomadas con el microscopio óptico de la superficie del electrodo de Pt sin tener algún depósito; asimismo, de los depósitos de Nafión[®], del polisiloxano per arilado sulfonado y de sus fracciones hidrofóbica e hidrofílica.

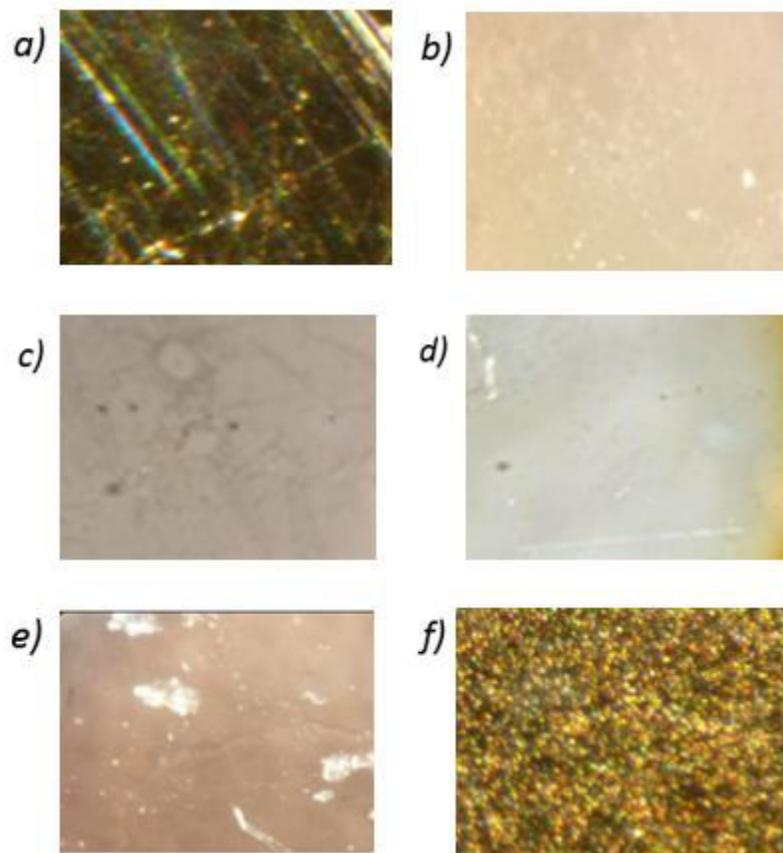


Figura 3.8 Fotografías de la superficie del electrodo de Pt y depósitos; a) electrodo “desnudo”, b) Pt-Nafión®, c) Pt-PPA, d) Pt-PPAS, e) Pt-Fracción hidrófoba e f) Pt-Fracción hidrofílica.

Tomando en cuenta la imagen que se muestra en a), se puede realizar la comparativa de los depósitos realizados en el electrodo de Pt “desnudo”. La imagen b), corresponde al Nafión®, donde se puede apreciar que forma un depósito homogéneo sin grietas; lo mismo sucede para c) y d) correspondientes a los materiales sintetizados en el presente trabajo PPA y PPAS, en dichas fotografías se observa que no se presentan fisuras en los depósitos formados (a este nivel de resolución); cabe resaltar que lo anterior indica para el PPAS, que el transporte de protones se realiza por un mecanismo de permeación promovido por la estructura sulfonada del ionómero, y no por la propagación del electrolito a través de grietas o defectos en la película.

Finalmente, en las imágenes e) y f) se muestran las fotografías de la fracción hidrofóbica e hidrofílica del polisiloxano per arilado sulfonado; en ambos casos después del proceso de separación por medio de disolventes, se forman fisuras en el depósito, que influye de forma significativa en la respuesta electroquímica.

3.4.3 Evaluación de la capacidad de intercambio iónico.

En la tabla 3.2, se muestra el cálculo de IEC para una muestra de Nafion[®], y para los materiales PPA y PPAS.

Tabla 3.2 IEC de polisiloxanos y de Nafion[®].

POLÍMERO	VOLUMEN NaOH (mL)	IEC (mmol/g)
Nafion [®]	0.46	0.57
PPA	0.58	0.14
PPAS	0.68	0.52

Al analizar estos valores se percibe que en el caso de los depósitos con polisiloxano sulfonado (PPAS) se obtuvo una capacidad de intercambio iónico parecida que la obtenida del Nafion[®], debido a las propiedades ácidas conferidas por el grupo sulfónico. En el caso del polisiloxano sin sulfonar (PPA), como se esperaba, el valor de IEC es menor ya que al ser una estructura hidrofóbica confiere propiedades mecánicas pero no de conducción, lo que no permite que esta realice el intercambio iónico.

3.5 Conclusiones

- ✓ La respuesta a la polarización de la interfase del electrodo de platino se estudió por voltamperometría cíclica en medio ácido, obteniendo la reproducibilidad del electrodo de platino. Se observó que los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno se mantienen al impregnar la superficie

del electrodo de platino con Nafión® como material de referencia, y que también se obtienen los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno al impregnar la superficie del electrodo de platino con el material polisiloxano perarilado sulfonado, se comparan dichos procesos con el material de referencia Nafión® y se infiere que los estudios preliminares con el material polisiloxano tiene una respuesta prometedora en el transporte de protones.

- ✓ Los procesos de adsorción desorción de hidrógeno se ven muy disminuidos en la fracción hidrofóbica. Esto corrobora que se llevó a cabo separación de fracciones, debido a que la fracción hidrofílica es la responsable del anclaje de protones y confiere una mejor respuesta.
- ✓ El método de sulfonación descrito en el capítulo II parece dar buenos resultados, ya que, en este estudio preliminar se observa que las señales de los procesos de adsorción-desorción de protones se definen de manera similar para el material polisiloxano que para el Nafión®. Estos resultados permiten continuar en la exploración y mejora del polisiloxano.
- ✓ Los resultados respecto a la medición del área activa del material polisiloxano perarilado sulfonado, sugiere que puede existir un arreglo estructural análogo al que presenta el Nafión® y que existen zonas funcionalizadas que operan al 92% de eficiencia de transporte de protones en relación al Nafión®.
- ✓ Se analizó el IEC de los materiales obtenidos, haciendo una comparativa con el material Nafión®. Se resalta el comportamiento similar del polixiloxano con el Nafión®; si bien, no presenta un aumento en está propiedad, el polisiloxano per arilado sulfonado compite por si solo con el material de referencia, es prometedora su utilización en las celdas de combustible tipo PEM.
- ✓ La respuesta electroquímica que se obtiene del polisiloxano per arilado sulfonado permite dirigir la investigación al desarrollo de ensambles membrana electrodo o membranas intercambiadoras de protones, que puedan ser estudiados y caracterizados para determinar su capacidad de intercambio de protones y funcionamiento en una celda de combustible tipo PEM, esto se aborda en el siguiente capítulo.

3.5 Referencias

- [1] Bard, A.J., & Faulkner, L.R. (1980). *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*.
- [2] Inc, D, & Jr, Grosser (1993). *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH Publishers.
- [3] H. M. Villullas, E. A. Ticianelli, V. A. Macagno, E. R. González. (1999). *Electroquímica. Fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario*. Editorial Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- [4] Ltd. M. Noel, K. I. Vasu. (1990). *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*. Aspect publications. London
- [5] Clavilier, J., Armand, D., Sun, S., & Petit, M. (1986). Electrochemical adsorption behaviour of platinum stepped surfaces in sulphuric acid solutions. *Journal Of Electroanalytical Chemistry And Interfacial Electrochemistry*, 205(1-2), 267-277. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)90237-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)90237-8)
- [6] Ives, D., Janz, G., & King, C. (1961). Reference Electrodes: Theory and Practice. *Journal Of The Electrochemical Society*, 108(11), 246C. <https://doi.org/10.1149/1.2427957>
- [7] John Wiley and Sons (1995). *Electrochemist for chemist* 2^a ed., New York.
- [8] Gennaro, A., Sánchez-Sánchez, C., Isse, A., & Montiel, V. (2004). Electrocatalytic synthesis of 6-aminonicotinic acid at silver cathodes under mild conditions. *Electrochemistry Communications*, 6(7), 627-631. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.04.019>
- [9] Vielstich, W, Lamm, A, & Gasteiger, H. (2004). *Handbook of fuel cells. Fundamentals, technology, applications*. John Wiley and Sons.

- [10] Hammerich, O., & Svensmark, B. (1991). The Anodic Oxidation of Oxygen-Containing Compounds. In H. Lund, & M. M. Baizer (Eds.), *Organic Electrochemistry* (3rd ed ed., pp. 615-657). Marcel Dekker.
- [11] Bard, A., & Faulkner, L. (2008). *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications* (2nd Edition). By Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *Angewandte Chemie International Edition*.
- [12] Contain, Baardseth, P., *Food Addit.* 6, 201 (1989).
- [13] *Adv. Jnorg~ Chent Radiochent*, Lever, A.B.P. 7, 27 (1965).
- [14] Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A., Chiang, C., & Heeger, A. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) _x. *Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578. <https://doi.org/10.1039/c39770000578>
- [15] *Electrochem.* M. A. Climent, P. Garcés, A. Aldaz, *Bull.* 4 (1988) 845-848.
- [16] *Chem. Educ.* C. M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, J. Solla-Gullón, V. García-García, V. Montiel, A. Aldaz, *J.* 80 (5) (2003) 529-533.

Capítulo IV

Obtención de ensambles membrana electrodo y depósitos del PPAS, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM

4.1 Principio de funcionamiento de la PEMFC.

En la Figura 4.1 se muestra la sección transversal de una PEMFC diseñada en el grupo de trabajo. Un flujo de hidrógeno es suministrado en el lado del ánodo, mientras que oxígeno también es suministrado pero en el lado del cátodo. El hidrógeno se difunde a través de la capa de difusión (GDL por su acrónimo en inglés) hasta entrar en contacto con el catalizador. En la interfaz de la membrana y el catalizador ocurre la división del hidrógeno en protones y electrones. Ya que la membrana impide el paso de los electrones, estos fluyen de vuelta a través de la GDL hasta el colector, para finalmente alcanzar un circuito eléctrico externo a la celda donde se produce una corriente eléctrica.

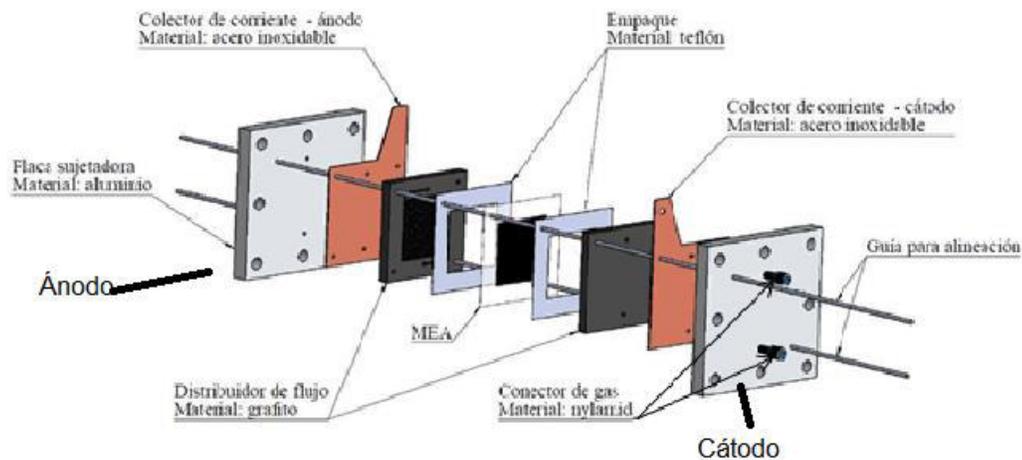


Figura 4.1 Componentes típicos de una celda de combustible tipo PEM. [1]

Por otra parte, los protones de hidrógeno avanzan a través de la membrana y llegan hasta el catalizador del cátodo, donde reaccionan con el oxígeno. Finalmente los electrones de hidrógeno regresan a la celda por el lado del cátodo, alcanzan el respectivo catalizador y se combinan con los protones de hidrógeno y el oxígeno formando agua y desprendiendo calor (reacción exotérmica). El agua, en dos fases se transporta a través de la GDL y es removida de la celda por medio del flujo de gas no utilizado.

La transferencia de calor ocurre por conducción a través de los componentes sólidos de la PEMFC y por convección con el medio de enfriamiento. Como ya se mencionó en el capítulo I, al conjunto conformado por las capas de difusión, los catalizadores y la membrana se le conoce como ensamble membrana-electrodo.

A primera vista la celda de combustible parece ser un dispositivo simple, pero hay una numerosa cantidad de procesos que toman lugar simultáneamente en cada parte que la componen. Es importante conocer la independencia mutua de esos procesos, así como su dependencia en el diseño de componentes y las propiedades del material.

Hay tres parámetros limitantes en la celda de combustible de los cuales depende el proceso y su eficiencia, estos parámetros son:

- Establecimiento de la estación experimental.
- Integración del prototipo desarrollado para pruebas de detección de fugas.
- Caracterización del desempeño del prototipo mediante la obtención de su curva de polarización.

El cambio de un solo parámetro en la celda de combustible puede causar un cambio en al menos dos parámetros, y, por lo general uno de ellos tiene un efecto opuesto a aquel que se esperaba ser visto. [1,2]

Cabe mencionar, que las características de cada componente ya fueron mencionadas en el capítulo I del presente trabajo.

4.2 Curva de polarización.

La curva de polarización es la técnica de diagnóstico más importante en celdas de combustible, consiste en una gráfica que muestra el potencial de la celda en primer lugar, a circuito abierto (sin ninguna demanda) y posteriormente a cierta densidad de corriente (resultado de una demanda de carga eléctrica). Esta curva proporciona información útil del desempeño global de la celda de combustible bajo condiciones de operación específicas.

La Figura 4.2 muestra aquellas regiones de interés en la curva de polarización. Como se mencionó anteriormente, el voltaje de circuito abierto es aquel proporcionado por una celda de combustible individual cuando no hay carga eléctrica en ella.

Al hacer un breve análisis de la Figura 4.2 se puede describir que:

- A bajas densidades de corriente, el potencial de la celda cae bruscamente como resultado de las pérdidas por “*activación*”, inherentes a la cinética de la reacción electroquímica, y existen debido a la lentitud de las reacciones que ocurren en los electrodos. La caída de voltaje debido a estas pérdidas no es lineal.
- A densidades de corriente media, el potencial de la celda cae linealmente respecto a la corriente como resultado de las pérdidas óhmicas. Este tipo de pérdidas ocurren por la oposición al flujo de electrones que ejerce cada componente de la celda.
- A altas densidades de corriente, el potencial de la celda deja de ser lineal como resultado de las pérdidas por concentración. Cuando el consumo de especies es mayor que el suministro, existe una reducción en la concentración, la cual es el causante de este tipo de pérdidas.

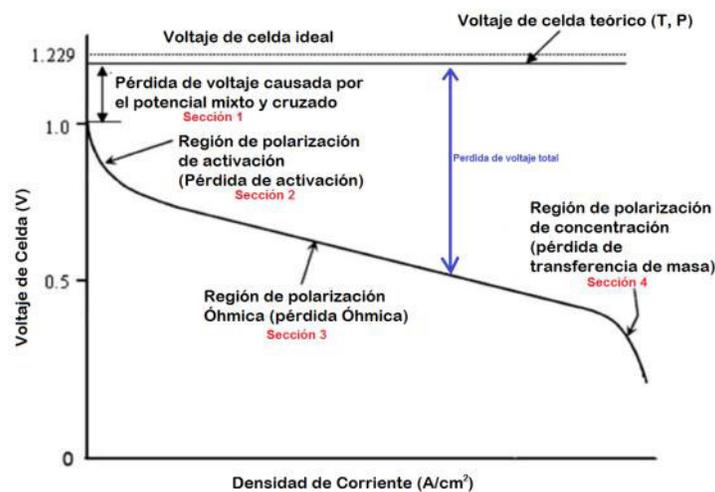


Figura 4.2 Curva de polarización típica. [3]

A continuación, se explican a detalle cada una de las etapas de la curva de polarización.

4.2.1 Sección uno: corrientes internas y pérdidas por cruce.

Aunque la membrana no sea conductora eléctricamente y es prácticamente impermeable a los gases reactivos, siempre hay una pequeña cantidad de hidrógeno que se difunde del ánodo al cátodo, y algunos electrones pueden encontrar un atajo a través de la membrana.

A este efecto se le conoce como pérdidas por cruce. Cada molécula de hidrógeno que se difunde a través de la membrana y reacciona con el oxígeno en el lado del cátodo implica dos electrones menos en la generación de corriente. Estas pérdidas pueden parecer insignificantes en la operación, sin embargo cuando la celda de combustible se encuentra con el potencial de circuito abierto (sin carga), las pérdidas por cruce tienen un efecto dramático en el potencial de la celda.

Aunque las pérdidas por cruce de hidrógeno y las corrientes internas son equivalentes, tienen efectos físicos distintos en las celdas de combustible. La pérdida de electrones ocurre después de que la reacción electroquímica tenga lugar. Por otra parte, el hidrógeno que pasa a través de la membrana podría reaccionar con el oxígeno, provocando así una reducción en el potencial del cátodo. Las pérdidas debidas a estos efectos disminuirán conforme la celda de combustible comience a circular la corriente eléctrica y la concentración de hidrógeno en los catalizadores disminuya.

Esto reduce la fuerza conductora de la premiación para el hidrógeno a través de la membrana. Por esta razón, las pérdidas por cruce son despreciables en periodos largos de operación.

4.2.2 Sección dos: pérdidas de activación.

Para poner en marcha las reacciones electroquímicas, cierta cantidad del potencial en equilibrio es necesario. Esto es conocido como pérdida por activación y se asocia con la cinética del electrodo inactiva. Estas pérdidas ocurren en ambos electrodos, sin embargo la reducción del oxígeno requiere mucho mayor potencial debido a que es una reacción más lenta que la oxidación del hidrógeno, por lo que la mayor caída de voltaje se da en el cátodo.

Aunque las pérdidas por activación parecieran no tener un impacto significativo en el rendimiento de la celda de combustible, la densidad de corriente de intercambio hace que estas pérdidas sean ampliamente investigadas. Las pérdidas por activación afectan notablemente el rendimiento de la celda de combustible, la disminución de estas pérdidas también disminuye la diferencia entre el voltaje de operación y el voltaje de circuito abierto a diferentes densidades de corriente.

4.2.3 Sección tres: pérdidas óhmicas (resistivas).

Las pérdidas óhmicas ocurren debido a la resistencia del flujo de iones en el electrolito y la resistencia en el flujo de electrones a través de los componentes conductores de la celda de combustible. Estas pérdidas pueden ser expresadas por la Ley de Ohm:

$$\Delta V_{ohm} = i * R_i \quad (4.1)$$

donde i es la intensidad de corriente y R_i es la resistencia interna total que incluye la resistencia de contacto, iónica y electrónica ($R_i = R_c + R_{ion} + R_e$). La resistencia electrónica es casi despreciable; las resistencias iónicas y de contacto son del mismo orden de magnitud. Estas pérdidas pueden ser reducidas de varias maneras, por ejemplo, reduciendo el espesor del electrolito tanto como sea posible sin afectar el flujo de iones.

4.2.4 Sección cuatro: pérdidas por concentración.

Las pérdidas por concentración ocurren cuando un reactivo es consumido rápidamente en el electrodo por la reacción electroquímica formando gradientes de concentración.

La concentración del reactivo en la superficie del catalizador depende de la densidad de corriente, conforme menor sea la concentración de la superficie, mayor sería la densidad de corriente. Esta concentración desaparece cuando la tasa de consumo excede la tasa de difusión, es decir, cuando los reactivos son consumidos más rápidamente de lo que tardan en alcanzar los catalizadores. Cuando esto ocurre, la densidad de corriente alcanza un límite que la celda de combustible no podría superar.

Cabe destacar que debido a las condiciones de no uniformidad sobre el área del electrodo, es difícil presenciar la caída de voltaje cuando se aproxima a la corriente limitante en celdas de combustible experimentales. Para documentar esta caída se necesitaría que la densidad de corriente fuera uniforme sobre toda la superficie del electrodo, lo cual casi nunca se da el caso. Esto se debe a que por lo regular, existen algunas zonas de la superficie que alcanzan la corriente limitante más pronto que otras. ^[5] Una relación empírica que describe de mejor manera las pérdidas por concentración fue sugerida por Kim. ^[4,5]

4.3 Transporte iónico en membranas

Como se mencionó anteriormente en el capítulo I, Para el desarrollo de nuevas membranas poliméricas en sustitución al Nafion[®] hay que solucionar, en la medida de lo posible, todas las limitaciones comentadas, por esta razón, la investigación en este campo es muy extensa. Recordar que, este componente debe transportar protones debido a grupos aniónicos que se encuentran en alguna parte de la cadena principal del polímero, normalmente este es un grupo sulfónico (-SO₃H), el cual se encuentra unido iónicamente al protón, permitiendo que existan dos fases dentro de la matriz polimérica, una fase hidrofóbica y otra hidrofílica. El transporte de protones

que toma lugar en los canales iónicos del polímero puede ser llevado a cabo mediante dos mecanismos de transporte protónico el transporte vehicular y el mecanismo de Grotthuss. [6] Uno es el mecanismo de Grotthuss, el cual es el transporte de protones que se lleva a cabo mediante saltos entre iones hidratados, es decir es la repetición de pequeños saltos de los protones de un lugar iónico hidratado ($SO_3^- - H_3O^+$) a otro por medio de la cadena carbonada, figura 4.3. El transporte vehicular es el movimiento de protones que ocurre por difusión, donde la molécula de agua forma iones H_3O^+ o $H_5O_2^+$ y los protones atraviesan la membrana por los espacios libres que dejan las cadenas poliméricas.

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores del presente trabajo, es necesario proponer la síntesis de nuevos materiales, que puedan competir con el Nafión®.

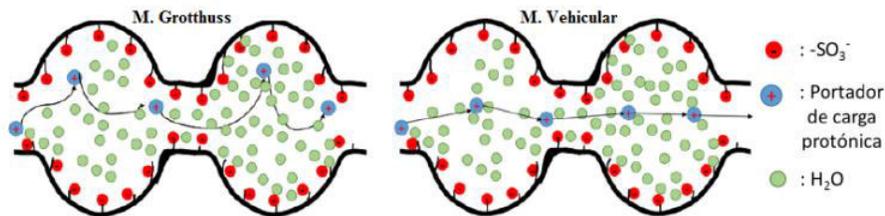


Figura 4.3 Tipos de mecanismos de transporte del protón en celda de combustible tipo PEM. [6]

4.4 Parte experimental.

4.4.1 Obtención de ensamblajes membrana electrodo.

4.4.1.1 Preparación del MEA.

El MEA es el sitio en donde se lleva a cabo la reacción el hidrógeno entra en contacto con el catalizador y se descompone en H^+ (protones) y electrones, los electrones salen del MEA por un circuito externo que es la manera en que se aprovecha la electricidad, posteriormente estos regresan al MEA para que se lleve a cabo la reacción de los protones con el oxígeno atómico, el oxígeno entra como O_2 y se descompone al contacto con el catalizador; el MEA está compuesto por un difusor de gases para que estos entren en contacto con el catalizador fácilmente (el catalizador que se encuentra en la tinta catalítica y la membrana de intercambio

protónico). La tinta catalítica está formada típicamente por una mezcla de carbono de baja granulometría (típicamente Vulcan), en el cual se encuentran soportadas nanopartículas del catalizador, típicamente platino de un tamaño menor a 10 nm. El material se mezcla con un ionómero, usualmente Nafión[®], o en el caso del presente proyecto el polisiloxano per arilado sulfonado sintetizado.

Para obtener una tinta catalítica con características similares de un ensamble comercial, se calculó la cantidad de polímero con respecto a la cantidad de Pt, partiendo de una solución comercial de Nafión[®] al 5% (Sigma-Aldrich).

Para este fin, se realizó el cálculo de Pt en Carbón Vulcan:

$$0.5 \text{ mg/cm}^2 \left(\frac{25 \text{ cm}^2}{0.1 \frac{\text{Pt}}{\text{vulcan}}} \right) = 125 \text{ mg}^{\text{Pt}} / \text{vulcan}$$

Derivado del cálculo anterior, la tinta catalítica se preparó con la siguiente composición: [7]

- 125mg de Pt en Carbón Vulcan (soporte catalítico),
- 2ml de agua
- 2ml de etanol
- Nafión[®] o 5% en peso de polisiloxano per arilado sulfonado en cloroformo (1.23 g); que actúan como aglutinante.

Para la obtención y ensamble de la tinta catalítica, se realizó la siguiente metodología (la tela de carbono se puede observar en la figura 4.4):

1. Se añadieron los componentes de la tinta catalítica en un vaso de precipitado.
2. La tinta catalítica se coloca en un baño ultrasónico durante 4 horas, para obtener una solución homogénea.
3. Se dispersa la tinta catalítica en una tela de carbono (ecotality store) de un área 5X5cm.

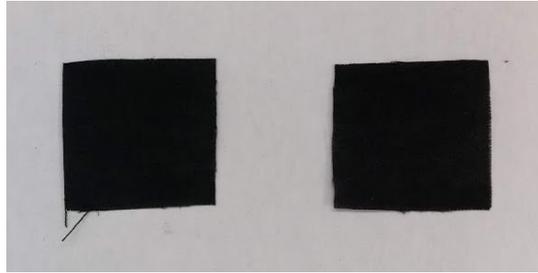


Figura 4.4 Tela de carbono con tinta catalítica del PPAS y PPA.

4.4.1.2 Tratamiento de la Membrana.

La membrana de Nafión® es indispensable para obtener el denominado MEA, es necesario que pase por un proceso de limpieza y activación. La membrana es susceptible a ensuciarse con el polvo del medio ambiente, la grasa de los dedos al manipularse, a rayarse o perforarse fácilmente cualquiera de estas situaciones causara que no funcione correctamente.

En el presente proyecto, se utilizó una membrana de Nafión® 117 comercial.

Para comenzar la limpieza, la membrana se corta cuidadosamente en un cuadro de 7x7cm, posteriormente en un vaso de precipitados se trata de la siguiente manera:

[8]

- 1 hora en H_2SO_4 0.5M a 80°C con agitación.
- 1 hora en H_2O destilada a 80°C con agitación.
- 1 hora en H_2O_2 al 3%vol a 80°C con agitación.

Por último, se almaceno en agua destilada para su posterior uso.

4.4.1.3 Ensamble a presión y calor. [1]

Dos telas de carbono con la tinta catalítica se ponen en cada lado de la membrana, posteriormente se colocaron los ensambles membrana electrodo en un par de placas a 130°C , presionadas con una prensa hidráulica por 5 minutos (máximo 10

minutos) para lograr una buena adherencia de los GDL a la membrana, considerando reportes bibliográficos. [8]

El MEA se protegió durante el ensamblado con lamina de aluminio para evitar contaminar el ensamble; también, se evitó que la membrana estuviera en contacto directo con el aluminio.

El procedimiento descrito para la obtención de los ensambles, se sintetiza en la figura 4.5.

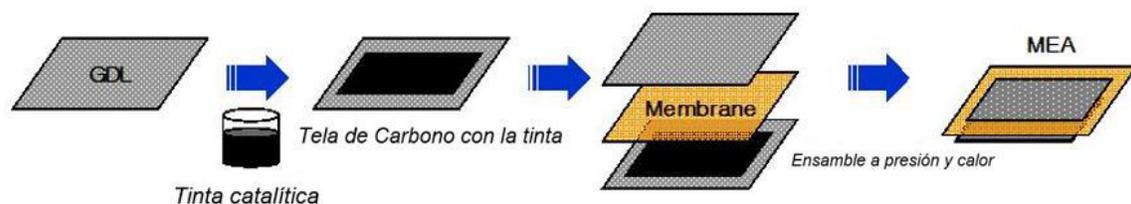


Figura 4.5 Ensamble membrana electrodo.

Para el presente trabajo se hace la comparación de los siguientes MEAs:

- FC MEA con Nafión®
- FC MEA con PPAS
- FC MEA con fracción hidrofóbica PPAS

4.4.1.4 Aplicación del MEA en la celda de combustible tipo PEM.

Para la aplicación de los ensambles membrana electrodo, se utiliza un prototipo diseñado en la Universidad de Guanajuato. [9]

A continuación, se describe la metodología:

1. Se realiza el ensamble membrana electrodo como se describe en las secciones anteriores.
2. Se prosigue con el ensamblado del prototipo de la celda descrito en la literatura.
3. Se limpian los conectores de gas y se conectan con las mangueras aisladas que van hacia el humidificador.

4. Se conectan los conectores de su extremo libre a los orificios de entrada y salida de gases del prototipo, asegurando buen sellado, en caso de ser necesario, agregar un poco de cinta teflón al conector.
5. Se abren las válvulas de salida de los gases reactivos conectados a los tanques a la presión de salida deseada.
6. Sin encender el humidificador, se abre el paso de los gases en cantidad moderada para ingresar al prototipo de la celda.
7. Se conectan las terminales del prototipo a la carga electrónica y se establece conexión vía USB con la PC mediante el software PV8500.
8. En el PV8500, se programa un intervalo de carga en cualquiera de los modos que permite el dispositivo (corriente, voltaje, resistencia) para demandar a la celda de combustible.
9. Se enciende el humidificador (sin abrir las válvulas de salida de gases) y se fijan las temperaturas del agua y de las líneas de salida para el ánodo y el cátodo.
10. La celda se "*pre-calienta*", mediante un flujo de aire caliente como se describe anteriormente, hasta que el prototipo alcance la temperatura deseada.
11. Se abren las válvulas de salida del humidificador y comienza el monitoreo en tiempo real de la respuesta de la celda en la PC.
12. Por cuestiones de seguridad, se enciende la campana de circulación de gases.
13. Se inicia el proceso de estabilización de la celda.
14. En el programa PV8500, se da inicio a la operación de demanda de carga programada anteriormente.

El prototipo de celda tipo PEM, se muestra en la figura 4.6:



Figura 4.6 Prototipo de celda UG tipo PEM.

Para poder realizar la metodología antes descrita, se utilizó la estación experimental mostrada en la figura 4.7, donde los componentes principales para poder evaluar la eficiencia de los diferentes ensambles membrana electrodo son:

1. Líneas del flujo de gas.
2. Válvulas a la entrada de la campana.
3. Sistema de humidificación para el ánodo y el cátodo.
4. Recipiente con agua residual.
5. Prototipo de la PEMFC.
6. Carga electrónica.
7. Software conectado a la estación de trabajo.

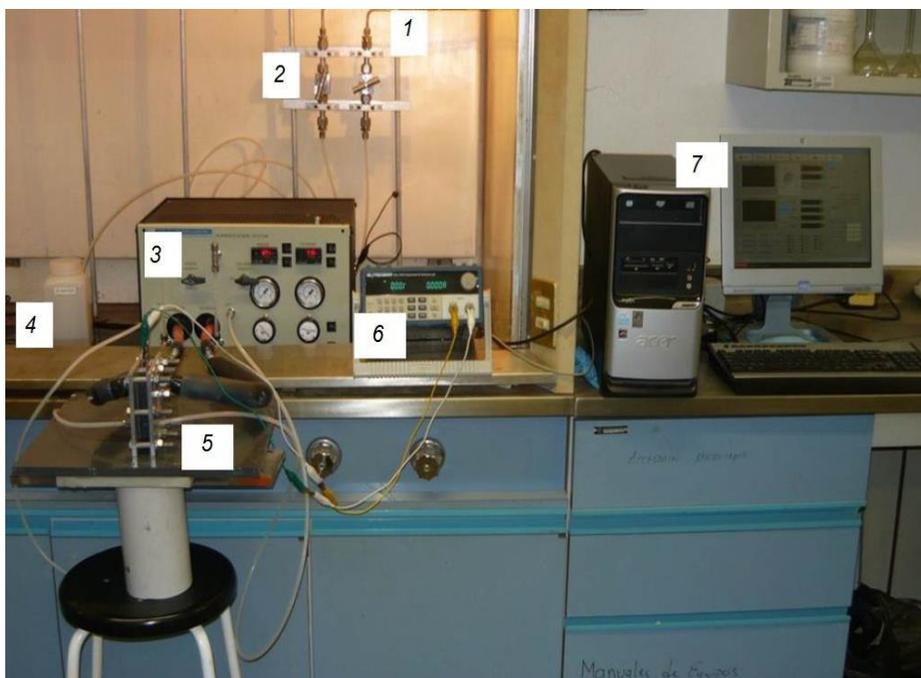


Figura 4.7 Estación de trabajo para la aplicación del MEA en la celda de combustible tipo PEM.

4.4.2 Obtención y caracterización de depósitos.

Para la modificación de las superficies de las membranas utilizadas en el prototipo de celda, se utilizó un sustrato de *Teflón* (marca *TETRAFLON* con abertura de poro de 0.2-0.5 mm), la cual se impregno con una disolución de PPAS mediante la técnica dip-coating a una concentración de 50 mg/mL. Debido a que en THF y acetona son muy volátiles, además de que en estos disolventes el PAPS es completamente soluble, y no facilitan la modificación del soporte de teflón, el disolvente utilizado fue CHCl_3 , menos volátil, en el cual, se obtiene una dispersión homogénea del material, (poniendo la dispersión en un baño de ultrasonido durante 5 min). Con una micropipeta se aplicaron 10 μL de la dispersión sobre el soporte de teflón. Una vez seco el material, se repitió el procedimiento hasta obtener un material uniforme y completamente cubierto de polisiloxano. Dicho procedimiento, se utilizó para la caracterización por ángulo de contacto. Asimismo, se realizó el mismo procedimiento en una superficie de acero inoxidable, con la finalidad de analizar los depósitos del material por microscopia electrónica de barrido (SEM).

4.4.2.1 Análisis de los depósitos por ángulo de contacto.

Para la medición del ángulo de contacto se utilizó un equipo KSV Contact Angle Measurement System acoplado a Pendant Drop Surface Tension Software versión 3.71 con KSV cam 200, realizando una comparación de dos materiales: una membrana comercial de Nafión® 117 y una membrana desarrollada de PPAS sobre soporte de teflón.

4.4.2.2 Microscopia SEM/EDS.

Se realizó la caracterización por microscopia electrónica de barrido acoplada con espectroscopia de dispersión de rayos X (SEM/EDS). Se realizaron depósitos de los polímeros sobre pequeñas placas de acero inoxidable con el propósito de observar la capacidad de formación de películas de los materiales. Para realizar las pruebas, las muestras se recubrieron con una capa de oro antes de realizar las observaciones de SEM. Este análisis se llevó a cabo en un microscopio marca Zeiss Sigma HD VP SEM.

4.4.2.3 Cálculo IEC de los depósitos.

Se realizó el mismo procedimiento descrito en el capítulo II, para el cálculo de la capacidad de intercambio iónico de los materiales polisiloxano y el Nafión®.

Titulación ácido-base de los depósitos

Para llevar a cabo la titulación ácido-base, los depósitos en teflón se introdujeron en una disolución de cloruro de sodio con concentración 2M por 24 horas, con la finalidad de causar un intercambio de protones con los iones Na⁺. Esta disolución se valoró con hidróxido de sodio con una concentración de 0.1M. Se realizó el mismo procedimiento para el caso una membrana de Nafion®-117 como un control de comparación.

Cálculo de IEC

Con los datos obtenidos se calculó la capacidad de intercambio iónico de cada una de las membranas con su respectivo depósito y de igual forma para la membrana de Nafion® sin depósito, por medio de la fórmula descrita en el capítulo II.

4.5 Resultados y Discusión.

4.5.1 Aplicación de MEA en celda de combustible tipo PEM

Antes de comenzar la evaluación del desempeño en la celda, esta debe ser estabilizada adecuadamente. Muchas celdas de combustible comienzan la generación de energía en cuestión de segundos o minutos después de iniciado el suministro de combustible, pero en la mayoría de los casos, la celda no se encuentra estable en tan poco tiempo. Por este motivo conviene especificar un procedimiento para la puesta en marcha y la estabilización de la celda.

Uno de los métodos más frecuentemente utilizados para estabilizar el voltaje es suministrar el combustible y mantener la celda de combustible sin carga durante al menos 20 minutos.

Transcurrido este tiempo, el voltaje debería mantenerse constante. Cuando esto ocurre, se dice que el voltaje de circuito abierto ha alcanzado la estabilidad. ^[8]

Después estabilizar la celda a circuito abierto, es necesario realizar una serie de ciclos de acondicionamiento que indiquen si existe equilibrio en la celda. Es importante tener en mente que cuando la corriente (carga) en la celda de combustible cambia, la temperatura de la celda y el balance de agua también cambian, y puede tomar desde unos pocos minutos hasta varias horas para que la celda de combustible alcance un nuevo equilibrio. El establecimiento de un periodo de equilibrio puede variar, dependiendo de si la carga en la celda está siendo incrementada o disminuida. Para ajustar la carga se puede programar un intervalo de incremento/decremento o simplemente utilizar un intervalo aleatorio. En el presente trabajo de tesis, se programaron intervalos de 0.05 de carga, esperando de 15 a 20 minutos entre cada uno.

Asimismo, para la cantidad de mg Pt/cm^2 que se utilizó en cada ensamble membrana electrodo, se determinó con el área activa que presenta cada MEA mediante la integración de la corriente de adsorción de hidrógeno (hasta $\sim 0.4 \text{ V}$) como se puede observar en la figura 4.8, y considerando $210 \mu\text{C/cm}^2$ como la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido en platino (Gasteiger y otros, 1993), resultando para el MEA con Nafión[®] un valor de $0.0312 \text{ mg Pt/cm}^2$.

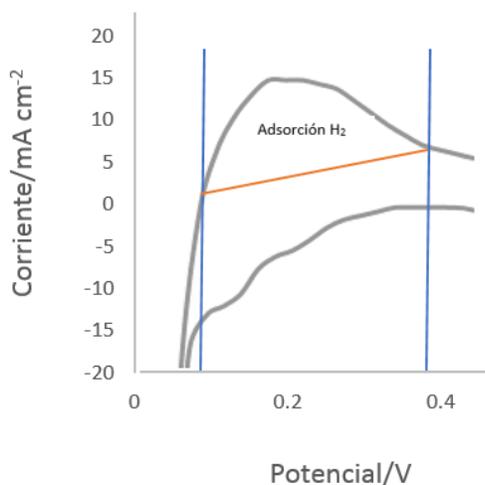


Figura 4.8 Voltamperometría cíclica para el MEA de Nafión[®].

Respecto a lo anterior, para el cálculo del área superficial electroquímicamente activa del material:

$$\text{Área de integración} = 2.7348 \text{ mA/cm}^2$$

$$\text{Rango de voltaje} = 0.389\text{V} - 0.107 \text{ V} = 0.282 \text{ V} = 282 \text{ mV}$$

$$t = \frac{(282 \text{ mV})}{(50 \frac{\text{mV}}{\text{s}})} = 5.6 \text{ s}$$

$$Q = \left(2.7348 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right) (5.6 \text{ s}) = 15.42 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2} \text{ MEA}$$

$$L = \frac{15.42 \frac{mC}{cm^2} MEA}{(210 \times 10^{-3} \frac{mC}{cm^2} Pt)(2.35 \times 10^3 \frac{cm^2 Pt}{mg Pt})}$$

$$L = 0.0312 \frac{mgPt}{cm^2 MEA} = 3.12 \times 10^{-5} \frac{gPt}{cm^2 MEA}$$

$$L = (3.12 \times 10^{-5} \frac{gPt}{cm^2 MEA})(25 cm^2 MEA) = 7.81 \times 10^{-4} gPt = 0.781 mgPt$$

Se sigue el mismo procedimiento para el cálculo de los mg Pt/cm² de todos los ensambles membrana electrodo del presente trabajo.

A continuación, se muestra la curva de polarización obtenida para el ensamble con Nafión®:

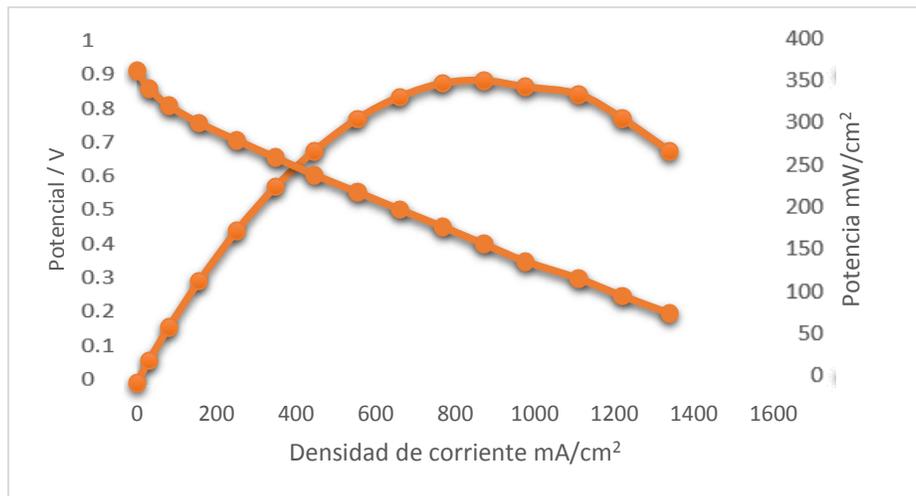


Figura 4.9 Curva de polarización MEA con Nafión®.

Posteriormente, se obtuvo con la curva de polarización del polisiloxano perarilado sulfonado y de su fracción hidrofóbica.

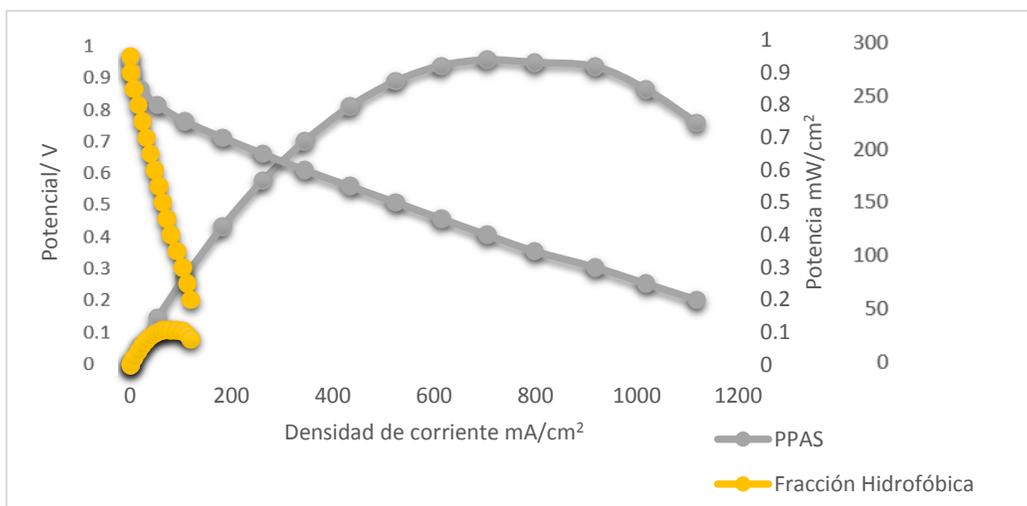


Figura 4.10 Comparativa con la curva de polarización del MEA usando el polisiloxano per arilado sulfonado y su fracción hidrofóbica.

Cabe resaltar, el comportamiento de la fracción hidrofóbica, donde se puede observar el bajo desempeño que presenta, esto debido a que no cuenta con grupos conductores de protones que le permitan tener una mayor eficiencia en la celda. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el polisiloxano tiene grupos silanoles libres, lo que genera una respuesta a la conducción del material.

Además, se presenta una comparativa de los materiales sintetizados en el presente trabajo respecto al Nafión®.

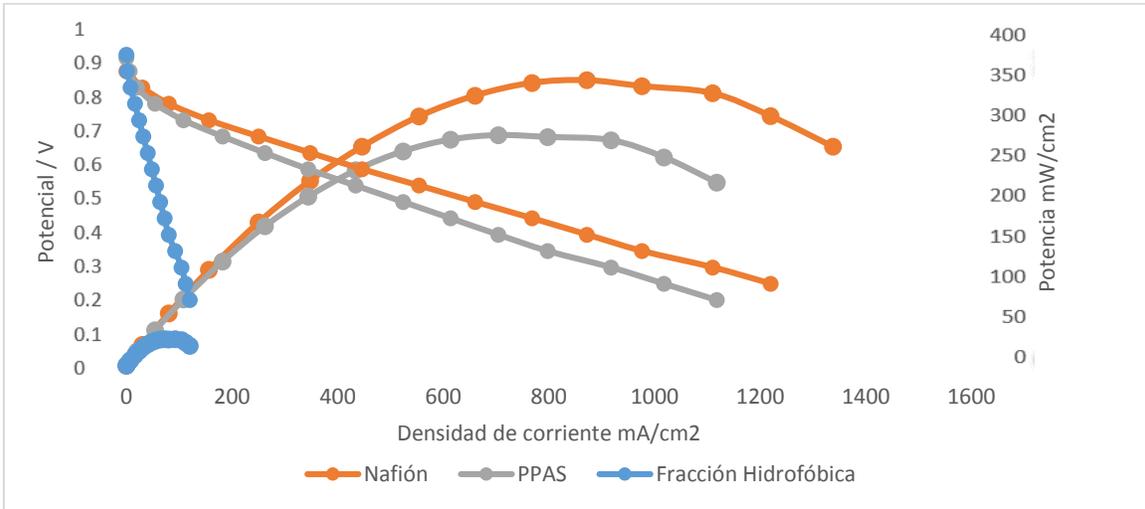


Figura 4.11 Comparativa con la curva de polarización de los MEAs obtenidos.

Los MEAs obtenidos a base del PPAS, presentan un comportamiento similar a los de Nafion®. Como se puede observar en la tabla 4.1, el PPAS presenta valores de densidad de corriente, potencia y actividad másica menores al Nafion®; 9%, 20% y 19% respectivamente. Lo anterior es alentador, debido a que por sí solo el material polisiloxano puede competir con ensambles con materiales tradicionales.

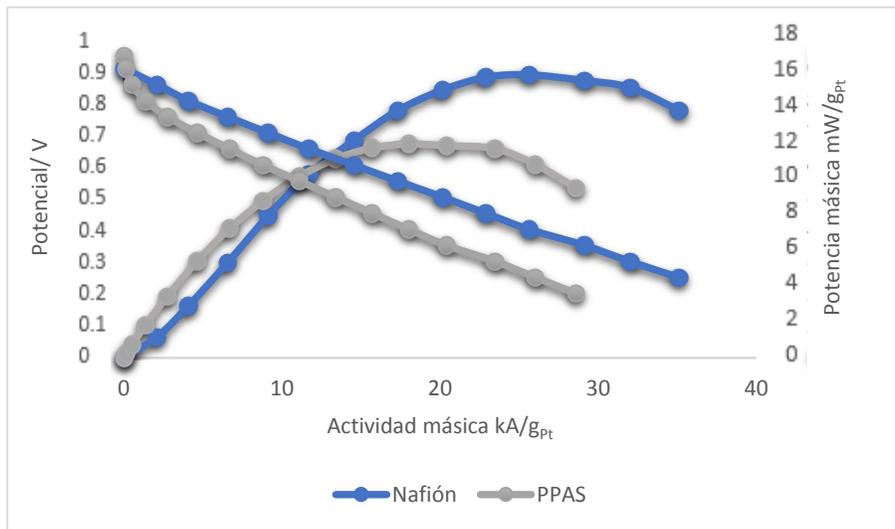


Figura 4.12 Comparativa con la curva de la actividad másica y potencia másica de los MEAs de Nafion® y PPAS.

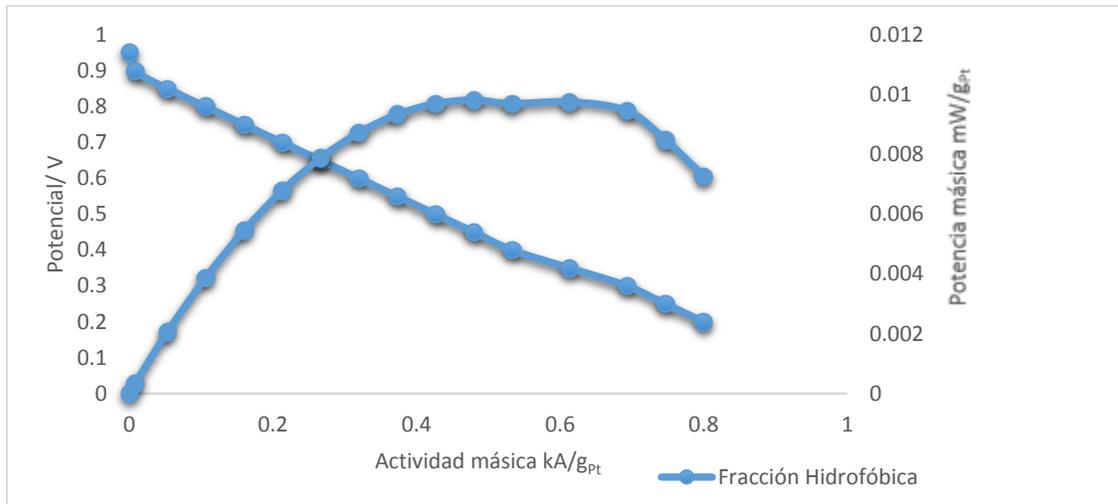


Figura 4.13 Comparativa con la curva de la actividad másica y potencia másica del MEAs de la fracción hidrofóbica del PPAS.

Finalmente, es posible hacer un estimado de la eficiencia de la celda de combustible. Para el caso de estos dispositivos, la eficiencia está definida por la ecuación 4.2.

$$\eta = \frac{v}{1.254} \quad (4.2)$$

Debido a que la eficiencia de la celda es directamente proporcional al potencial de operación, es posible encontrar una relación entre la eficiencia, la potencia y el voltaje. La Figura 4.14 presenta la eficiencia del prototipo en función de la densidad de potencia generada.

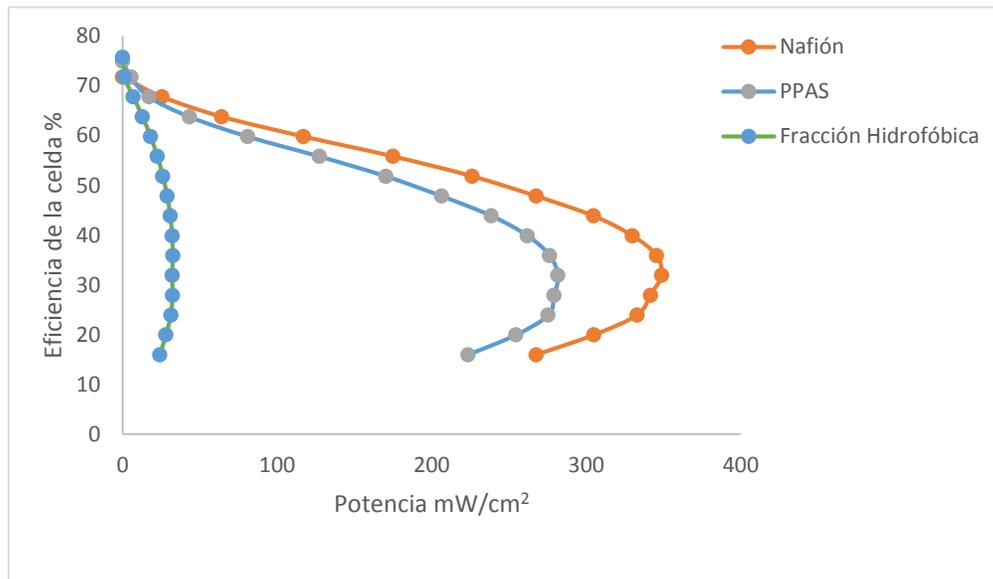


Figura 4.14 Eficiencia del prototipo de la celda de combustible.

En la curva de eficiencia se puede observar que al disminuir la densidad de corriente y aumentar el voltaje la eficiencia incrementa. Entonces, con base en estas observaciones, se concluye que la compensación radica en aumentar el área activa y reducir la densidad de corriente para obtener eficientemente una cantidad de potencia requerida, es decir que para operar a altas eficiencias, se necesita un mayor costo de capital (diseño y construcción de componentes con mayor área activa) que a su vez resultará en una reducción del costo de operación (consumo de combustible). El criterio final dependerá del tipo de aplicación y las condiciones de operación en la celda de combustible.

Posteriormente, en la tabla 4.1, se presenta un resumen de los resultados anteriormente descritos; cabe resaltar, lo prometedor que resulta el PPAS, es un material que por sí solo compite con el Nafión® como componente en las tintas catalíticas para el funcionamiento de las celdas de combustible tipo PEM.

Tabla 4.1 Resultados de los MEAs a (80-85) °C.

MEA	Carga Pt (mg/cm ²)	Potencial (V)	Densidad de corriente (mA/cm ²)	Densidad de potencia (mW/cm ²)	Actividad másica (kA/ g _{Pt})	Potencia másica (kW/g _{Pt})	Eficiencia en potencia máxima (%)
Nafión[®]	0.0312	0.412	1220	348.8	35.11	15.85	35.88
PPAS	0.0296	0.352	1118	281.6	28.59	11.98	31.89
Fracción Hidrofóbica	0.00133	0.317	108.81	32.2	0.48	0.098	27.91

Cabe mencionar, que a modo de comparativa, se han reportado altos desempeños de celdas de combustible con membrana polimérica que utilizan platino y Nafión[®] como catalizador, operando en condiciones semejantes. Los valores de potencia reportados con cargas aproximadas de platino de 0.12 mg/cm², cercanos a 0.70 W/cm² con densidades de corriente de 1.5 A/cm². [10] El desempeño logrado en el presente trabajo, se atribuye a la metodología seguida en la preparación y aplicación de la tinta que ocasiona una alta caída óhmica en el ensamble membrana-catalizador, y a la inundación de la celda con el agua formada de la reacción global.

Por último, se ha mencionado de la importancia en el desempeño del PPAS respecto al Nafión[®]; en este sentido, es de gran interés que los materiales para aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM, posean un tiempo de vida media considerable, en el que puedan ser utilizados durante varios ciclos en determinado periodo. Por lo anterior, se realizó un primer estudio preliminar, para evaluar el comportamiento del MEA fabricado con PPAS 60 y 90 días después de su primera aplicación en el prototipo de celda PEM.

A continuación, se muestra en la figura 4.15, la comparativa de curva de polarización para el PPAS a los 60 y 90 días de su primera aplicación como MEA:

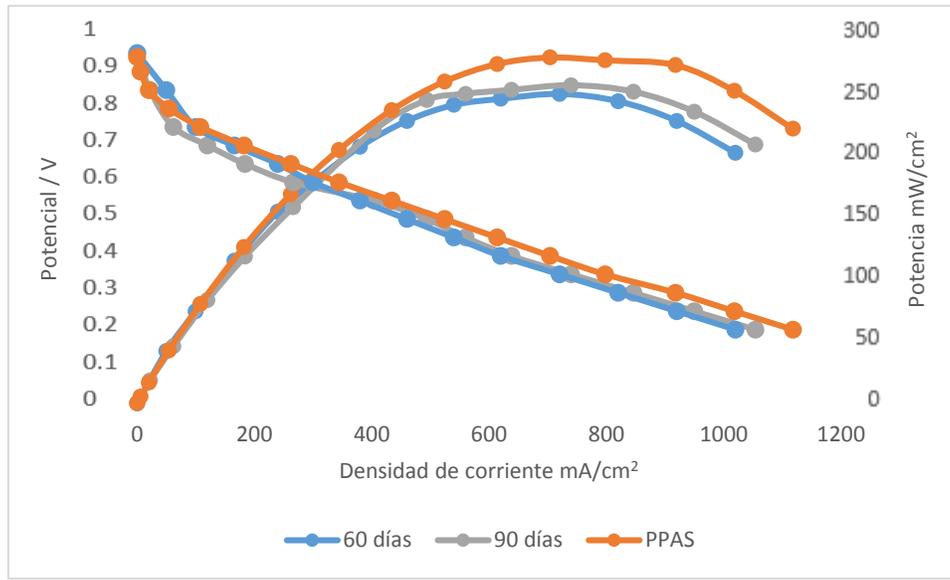


Figura 4.15 Comparativa curva de polarización del PPAS utilizado 60 y 90 días posteriores a su primera aplicación en el prototipo de celda de combustible tipo PEM.

Se puede observar que, la respuesta es muy similar al MEA del PPAS original, 90 días después el decaimiento en su densidad de potencia es del 8%, y para los 60 días del 13%. Esto representa un comportamiento alentador del PPAS, para su futura aplicación en los sistemas de almacenamiento de energía.

4.5.2 Obtención y caracterización de depósitos.

Se obtuvieron depósitos de los materiales PPAS y PPA en superficie de teflón y de vidrio, con la intención de hacer la comparativa de propiedades en la posible obtención de membranas para la aplicación en la celda de combustible tipo PEM. Los depósitos del PPAS y del PPA muestran películas homogéneas en las superficies descritas; especialmente las del polímero sin sulfonar, presentan una capa densa del material en la superficie que se adhiere, esto puede deberse a la estabilidad de las unidades que componen al polímero.

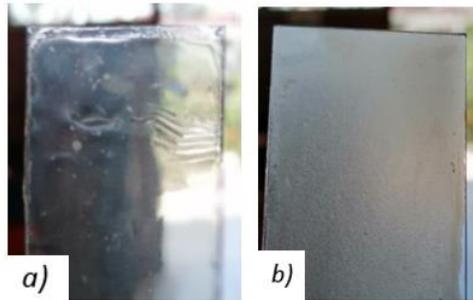


Figura 4.16 Fotografías de los depósitos en superficie de vidrio de a) PPAS y b) PPA.

Respecto a la superficie de teflón, los materiales también muestran la capacidad de generar una película. Cabe resaltar que en este caso, el material se corta en algunas regiones, lo que resulta prometedor para realizar un estudio con diferentes porcentajes de las fracciones que componen al polisiloxano.



Figura 4.17 Fotografías de los depósitos en superficie de vidrio de a) PPAS y b) PPA.

Finalmente, se realizaron pruebas para la obtención de membranas en superficie de acrílico; con la intención de evaluar la posibilidad de obtención de películas. A continuación, se muestra una fotografía del molde donde se obtuvieron las películas; cabe mencionar, que se debe realizar un estudio sobre las proporciones de las fracciones del polímero, debido a que es complejo el poder retirar las películas de la superficie.

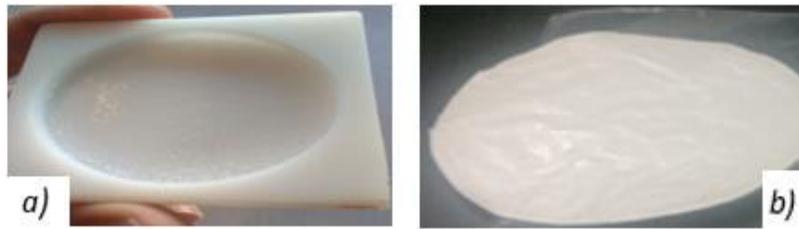


Figura 4.18 Fotografías: a) molde utilizado para la obtención de membranas, b) película PPA.

Cabe mencionar, que se realizó el cálculo aproximado del espesor de las membranas,^[11] con la formula descrita en las referencias:

$$Espesor_{membrana} = \frac{Volumen\ de\ la\ solución}{\frac{\pi}{4}(diámetro)^2} \quad (4.3)$$

Se obtuvieron espesores de 0.00237 mm respecto a las cantidades descritas en la metodología.

Cabe mencionar, que un parámetro que influye en la absorción de agua de las membranas, es su espesor. El rango aproximado de las membranas comerciales va de (10-200) μm . Además, este parámetro es de especial importancia en la resistencia y la transferencia de masa. Un descenso en el espesor de la membrana resulta en un incremento de la tasa de permeación;^[11] por esa razón, es necesario conocer el porcentaje de absorción de agua que tiene el PPAS, como se mencionó en el capítulo II.

4.5.3 Análisis de los depósitos por ángulo de contacto.

Un factor importante para que un ionómero pueda ser aplicado en una PEMFC es su capacidad de hidratarse, por lo tanto, no debe de ser de carácter hidrofóbico. Para determinar el carácter hidrofílico del PPAS y compararlo con el Nafión[®] se realizaron medidas de ángulo de contacto; se midió el ángulo formado por el plano tangente a la interface líquido-gas y el plano formado por el sólido en un contacto de tres fases sólido-líquido-gas en la membrana de PPAS soportada sobre la tela de teflón, y una membrana de Nafión[®] 117. Los resultados obtenidos de 5 mediciones se muestran en la tabla 4.2, junto con la tensión superficial, calculada a

partir del ángulo de contacto. Los valores promedio obtenidos fueron de 82° y 78° para las membranas de PPAS y Nafión® 117, respectivamente. Estos valores nos indican que el PPAS tiene propiedades hidrofílicas cercanas al Nafión®, y que puede hidratarse en una PEMFC.

Tabla 4.2 Mediciones del ángulo de contacto para la membrana hidrofóbica, Nafión® y PPAS.

Método	Nafión - 117		PPAS	
	CA (promedio) (Ángulo de contacto).	Tensión Superficial St.	CA (promedio) (Ángulo de contacto).	Tensión Superficial St.
Young/Laplace (Y/L)				
1	78.82	25.87	84.21	25.99
2	78.36	26.74	82.04	27.32
3	78.11	26.88	81.85	27.05
4	78.36	25.77	81.77	28.00
5	78.23	26.00	81.95	27.04

Por último, a continuación se muestra una fotografía de una gota de agua interaccionando con la superficie del PPAS y del PPA; en donde se puede observar que la fracción hidrofóbica que corresponde al PPA, tiene la capacidad de mantener casi por completo la forma de la gota en su superficie. Por el contrario, en la superficie del PPAS, la gota se ve más esparcida debido a que se trata de la fracción hidrofílica.

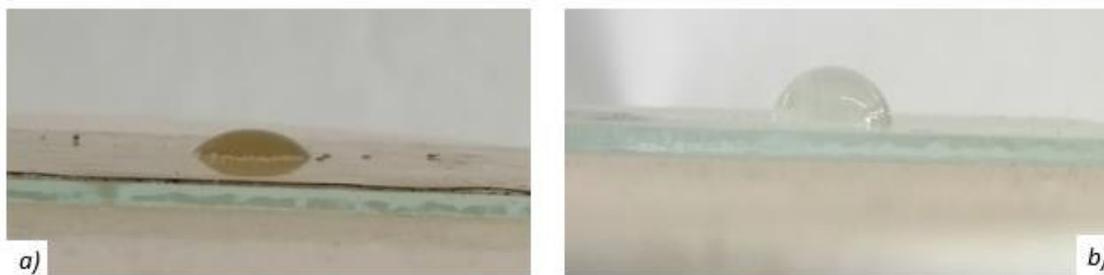


Figura 4.19 Fotografía de una gota de agua interaccionando con a) PPAS y b) PPA.

4.5.4 Microscopia SEM/EDS

Para la obtención de las micrografías de los materiales polisiloxanos, se siguió la metodología descrita en la sección 4.4.2.2. Los depósitos del material se hicieron en una superficie de acero inoxidable para poder realizar el análisis.

Una imagen general de la superficie de una placa de acero inoxidable modificada con PPAS, PPA y una mezcla en proporciones del 50% de las dos fracciones; se puede observar en la figura 4.18, que en los dos primeros casos las películas son densas y adherentes a la superficie del sustrato. Para el caso de la mezcla de fracciones, se puede apreciar que no se forma una película homogénea, con muchas grietas; como se ha mencionado anteriormente, debido a la necesidad de hacer un estudio de la cantidad de las fracciones con las que se pueda obtener un material óptimo.

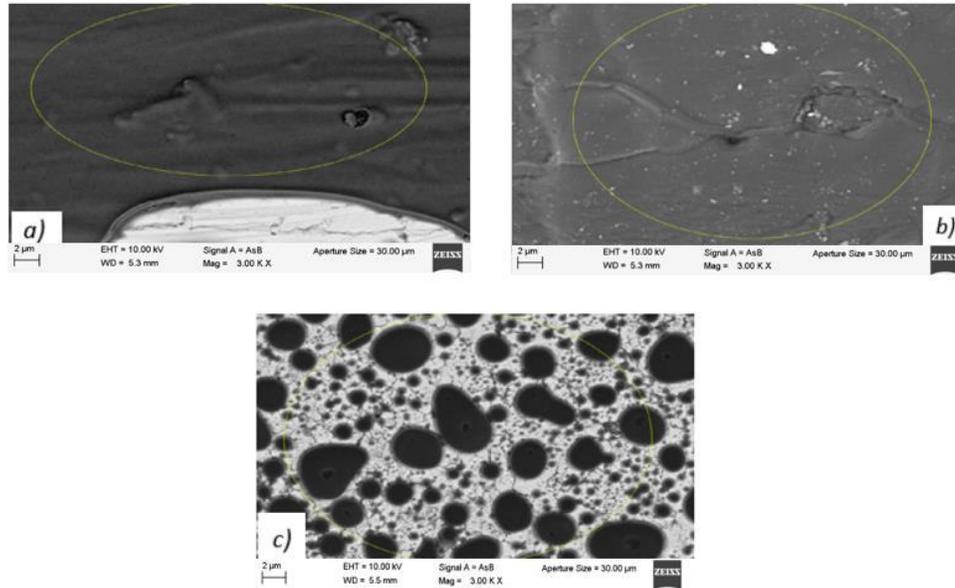


Figura 4.20 Micrografías SEM: a) PPA, b) PPAS y c) mezcla 50-50.

Se observa que no existen grietas en las películas formadas para el caso del PPAS y el PPA, por lo tanto, los procesos de adsorción desorción de hidrogeno en medio ácido son observables en presencia de las películas de los ionómeros, únicamente si existe difusión de los protones a través de la interface de la película hacia la superficie del electrodo de Pt, lo que confirma que el PPAS es un excelente material conductor de protones, con posibilidades reales de ser aplicado en celdas de combustible tipo PEMFC. Cabe mencionar que, en el caso del inciso b), se observa un pequeño orificio, que se atribuye a la manipulación de la muestra.

Es importante mencionar que, adicionalmente, se obtuvieron los análisis por medio de EDS de las películas obtenidas en acero inoxidable. Se puede apreciar que los resultados son consistentes con lo descrito para las micrografías; para el caso del PPA y el PPAS, se ven presentes las señales de las cadenas del polisiloxano, y las señales de la placa de acero inoxidable (Fe, Ni, Cr) no se observan. Por el contrario, para la película de la mezcla de las fracciones, se ve que se forma una película con grietas, esto se contrasta con el EDS que muestra las señales características de la placa de acero. Cabe resaltar, que, se observa una pequeña señal de Fe y Cr en el

caso del PPA, esto es debido al orificio que se muestra en la micrografía. Además, que se observa la señal del azufre para el PPAS, consistente con la sulfonación del material.

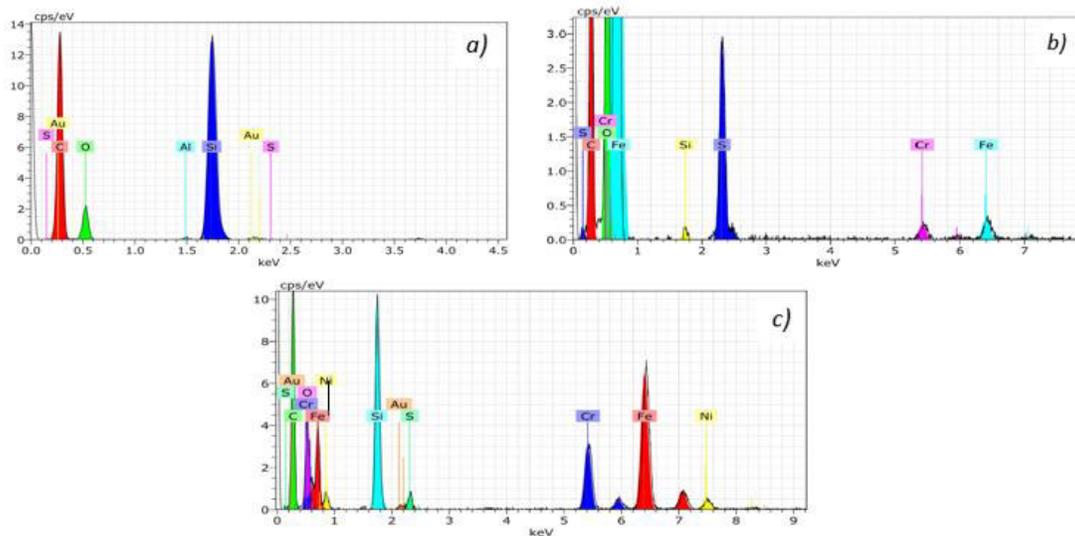


Figura 4.21 EDS Micrografías: a) PPA, b) PPAS y c) mezcla 50-50.

4.5.5 Cálculo IEC depósitos.

Las membranas PEM se caracterizan por una capacidad de intercambio iónico (IEC/mmol.gr⁻¹) que se define como el número de milimoles de H⁺ (n H⁺) por unidad de masa de membrana seca (m_{seco}) de acuerdo con la ecuación (4.4):

$$IEC = \frac{nH^+}{W_{dry}} \quad (4.4)$$

Mediante titulación ácido-base se determina el número de milimoles de H⁺ intercambiados por las membranas de PPAS, de Nafión[®] y de la fracción hidrofóbica del PPAS; a partir de este valor se estima IEC para una membrana de los materiales, soportada en la tela de teflón e impregnada con PPAS, a un 5% del ionómero.

En la tabla 4.3 se reportan los valores obtenidos de IEC para los depósitos de PPA, PPAS y para la membrana de Nafión[®].

Tabla 4.4 IEC depósito polisiloxano y membrana de Nafión®.

POLÍMERO	PESO (g)	VOLUMEN NaOH (mL)	IEC (mmol/g)
Nafion®	0.080	0.46	0.57
PPA	0.109	0.68	0.11
PPAS	0.130	0.58	0.49

Los resultados son parecidos a los reportados en la sección 3.3.3, en donde se evaluó el IEC para los polisiloxanos antes de obtener las películas. Si bien, para los depósitos disminuye un 2% el IEC, esto puede deberse a que en las membranas del material, el área activa del polisiloxano no se encuentra expuesta completamente.

Con todos los resultados mostrados hasta el momento, se puede observar que el PPAS es un material prometedor para las aplicaciones en celdas de combustible tipo PEM, siendo una potencial alternativa para el uso del Nafión®.

4.5.6 Análisis de costos.

Con la intención de poder realizar una comparativa respecto al costo-beneficio, para la síntesis y aplicación de los materiales PPAS y Nafión®, se realizó un análisis de costos enfocado al nivel del presente trabajo. Respecto a lo anterior, se tomó en cuenta la síntesis del PPAS a 24 horas de reflujo, la cual muestra un rendimiento del 83.33%.

Es importante mencionar, que por cada síntesis se agregaron 5.7992 g de precursores, y se obtuvo 4.8325 g del material. En base a esto, se presenta el siguiente análisis de costos que es necesario para obtener al polímero.

Tabla 4.5 Análisis de costos síntesis del PPAS. Costos disponibles en;
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es>

Material	Costo (en pesos mexicanos)	Número de síntesis a las que equivale el material	Costo que equivale al material para una síntesis (en pesos mexicanos)
Precursor (Ph ₂ SiCl ₂)	\$954 por 5 g	10	\$95.4
Precursor (Ph ₃ SiCl)	\$588 por 5 g	2	\$294
Precursor (PhSiCl ₃)	\$895 por 100 mL	100	\$8.95
THF	\$1816 por 250 mL	4	\$454
Sodio metálico	\$2762 por 100 g	100	\$27.62
Agua desionizada	\$250 por 20 L	330	\$0.75
Cloroformo	\$921 por 25 mL	10	\$92.7
Ácido Clorosulfónico	\$789 por 5 g	2	\$394.5

Total por síntesis \$1367.92

Con la tabla anterior, se puede concluir que por cada 5.7992 g de PPAS que se obtiene, se gastan \$1362.92 pesos mexicanos.

Tabla 4.6 Costos para la aplicación del PPAS.

Aplicación Material PPAS	Número de experimentos que el PPAS puede utilizarse por cada síntesis	Costo por cada síntesis del PPAS (en pesos mexicanos)
Ensamble Membrana electrodo	5 MEAs	\$273.58

Fabricación de membranas	15 para obtener membranas de 2.8 cm de diámetro	\$91.13
--------------------------	---	---------

Con lo anterior, se puede concluir que se necesitan \$273.58 pesos mexicanos para obtener un MEA descrito en el presente trabajo; asimismo, se necesitan \$68.14 pesos mexicanos para obtener membranas de 5.5 cm.

Por otro lado, los precios del Nafión® para ser aplicado en celdas de combustible tipo PEM son los siguientes:

Tabla 4.7 Costos de aplicación del Nafión®. Costos disponibles en; <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es>

Aplicación Nafión®	Costo (en pesos mexicanos)	Número de experimentos que el Nafión® puede utilizarse	Costo por aplicación en cada experimento (en pesos mexicanos)
MEA; solución de Nafión® en alcoholes al 5%	\$3667 por 25 mL	10	\$366.70
Membrana, unidad de 7.5 cm x 13 cm	\$2107	2	\$1053.50

Finalmente, se presenta una comparativa de los precios que se utilizan para la fabricación de MEAs y de membranas para el PPAS, respecto al Nafión.® Lo anterior, sin considerar los precios de manufactura, gasto eléctrico u otros gastos que se tienen al momento de realizar una síntesis a gran escala.

Tabla 4.8 Comparativa costos de aplicación para el PPAS y el Nafión®.

Material / Aplicación	Costo unitario por experimento (en pesos mexicanos)
PPAS / MEA	\$273.58
Nafión® /MEA	\$366.70
PPAS / Membrana	\$91.13
Nafión® / Membrana	\$1053.50

Como se puede observar en la tabla, para la aplicación en ensambles membrana electrodo, el costo del PPAS es 25.25% menor por cada experimento presentado en la metodología del presente trabajo respecto al Nafión®. Respecto a la fabricación de membranas, en los estudios preliminares del PPAS, se presenta que el costo es 91.34% menor por cada experimento respecto al Nafión®. Lo anterior muestra un comportamiento prometedor en la ruta y materiales de síntesis para la obtención y aplicación del polisiloxano per arilado sulfonado.

4.6 Conclusiones

- ✓ Se obtuvo una tinta catalítica para la fabricación de MEAs, a partir del polisiloxano per arilado sulfonado, tomando en cuenta datos bibliográficos y las del trabajo previo, para de esta manera, obtener la tinta catalítica con las mejores propiedades para la conducción de protones en la PEMFC.
- ✓ La curva de polarización del prototipo construido, mostró las zonas de activación, resistiva y de concentración. Al comparar el ensamble con PPAS y el ensamble con la fracción hidrofóbica, se puede observar que no hay conducción significativa de protones y por lo tanto, se aprecia una señal disminuida en la curva de polarización del ensamble preparado con la fracción hidrofóbica del PPAS. Esto se debe, a que la fracción hidrofóbica es

la encargada de dar soporte y propiedades mecánicas; por el contrario, la fracción hidrofílica es la encargada del transporte de protones.

- ✓ En el caso de estudio del MEA con PPAS y del MEA con Nafión[®], se observó que el ensamble con PPAS presenta una caída de voltaje en la zona resistiva mucho mayor que en el ensamble con Nafión[®], dado que las condiciones establecidas fueron las mismas de manera que el único cambio posible fuera por el tipo de ensamble, se concluyó que el ensamble fabricado es el causante del incremento en la resistencia. Las posibles razones de este decaimiento, pueden ser debidas a una aplicación no uniforme de la tinta catalítica sobre la tela de carbono, o a una variación significativa en las propiedades durante el proceso de fabricación.
- ✓ Se obtuvieron una serie de membranas a base del PPAS, en diferentes sustratos: vidrio, teflón y acero inoxidable. En este último, se realizó un análisis de microscopía SEM, en la que se pudo observar la capacidad que tiene el polisiloxano para formar películas homogéneas.
- ✓ Finalmente, con el análisis del estudio de ángulo de contacto y del IEC de las membranas en sustrato de teflón, se puede observar que el polixiloxano perarilado sulfonado presenta propiedades similares de transporte de protones y superficiales al material de referencia Nafión[®], aunque el intercambio iónico es menor en PPAS que en Nafión[®], el PPAS posee propiedades interesantes que podrán optimizarse al generar nuevas rutas de síntesis de polísiloxanos funcionalizados.

4.7 Referencias

- [1] Angmen Bernabel D. A., *“Diseño y construcción de una celda de combustible tipo PEM”*, Tesis profesional.
- [2] Juárez Robles D., *“Experimentation with PEM Fuel Cells and its Characterization via Neural Networks”*, Thesis M. I. University of Guanajuato, pp. 3-10.
- [3] T. H. Nam, J. G. Kim, Y. S. Choi, (2013), *“Electrochemical hydrogen discharge of high-strength low alloy steel for high-pressure gaseous hydrogen storage tank: Effect of discharging temperature”*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, pp. 999-1003.
- [4] Smithsonian National Museum of American History, (2006), “Collecting the History of Fuel Cells”, <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.html>.
- [5] Matt S., Cooper K., Johnson D., and Scribner L., (2005), *“Comparison of Fuel Cell Electrolyte Resistance Measurement Techniques”* Fuel Cell Magazine.***
- [6] Rico Zavala A., (2017), *“Síntesis de membranas nanocompuestas de intercambio protónico a base de polímero poliéter-éter cetona sulfonado (speek), para su aplicación en sistemas de compresión electroquímica de hidrógeno”*,
- [7] Mejía Ordaz O. J., (2009), *“Nuevos Materiales Polísiloxanos Funcionalizados: Estudio De Su Desempeño Como Membrana Intercambiadora De Protones”*. Departamento de Química, Universidad de Guanajuato.
- [8] Smithsonian National Museum of American History, (2006), “Collecting the History of Fuel Cells”, <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/index.html>.
- [9] The U.S. Fuel Cell Council's Joint Hydrogen Quality Task Force, (2004), *“Protocol on Fuel Cell Component Testing: Primer for Generating Test Plans”*, Documento No. USFCC 04-003.

[10] Mulder, J., & Mulder, J. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Publishing.

[11] Qi, Z.; Kaufman, A. J. *Power Sources* (2017). Vol. 113, pp. 37-43.

Conclusiones generales.

El principal objetivo de esta tesis doctoral, fue la síntesis y caracterización de un material alternativo al Nafión® en celdas de combustible tipo PEM. Tres estudios diferentes fueron realizados: el primer estudio fue la síntesis y sulfonación del material polisiloxano per arilado, tomando en cuenta el reactivo entrecruzante, la relación molar de los precursores y el tiempo de reflujo de la reacción. En el segundo estudio, se realizó la caracterización electroquímica y de conducción de protones del material polisiloxano, para poder realizar una comparativa con el comportamiento en conducción de protones del Nafión®. Finalmente, fueron preparados los ensambles membrana electrodo del PPAS, así como membranas del material en diferentes sustratos, para su aplicación en un prototipo de PEMFC.

El primer estudio se basó en la reacción de los precursores clorosilanos: PhSiCl_3 , Ph_2SiCl_2 y Ph_3SiCl , en donde se obtuvieron diferentes productos variando el tiempo de reflujo de la reacción. Se concluyó que para el tiempo de reflujo de 24 horas, se tiene el polisiloxano con las características estructurales deseadas, que corresponden a la formación de cadenas por las unidades T, M y D, lo anterior se comprobó mediante ^{29}Si -RMN. También se optimizó la metodología de sulfonación a partir del ácido clorosulfónico. La sulfonación del material se confirmó por análisis de IR y ^1H -RMN, se obtuvo un 12% de sulfonación del material polimérico, propiedad que le confiere la capacidad de conducción de protones. Por último, se efectuó el estudio termogravimétrico de los materiales obtenidos, en donde se puede resaltar la resistencia térmica hasta temperaturas de aproximadamente 200 °C, y se destaca que la T_g del material sulfonado no se ve afectada respecto al material sin sulfonar. Todo lo anterior, permite que el material polisiloxano se convierta en una atractiva alternativa para su uso en PEMFC.

En el segundo estudio, se evaluó la capacidad de conducción protónica de los materiales, a través de la voltamperometría cíclica y el IEC. En este aspecto, sobresale el comportamiento similar del PPAS respecto al Nafión®; se obtuvo que el área electroquímicamente activa es de 0.060 mC/cm^2 y 0.065 mC/cm^2 respectivamente. En cuanto al IEC de los materiales, se obtuvo para el Nafión® un

valor de 0.57 mmol/g y para el PPAS 0.49 mmol/g; todo lo anterior, muestra que el polisiloxano per arilado sulfonado es un candidato para competir con el Nafión® en la utilización de los componentes de una celda de combustible tipo PEM.

Cabe mencionar, que la fracción hidrofóbica del PPAS, presenta un comportamiento disminuido en las propiedades de conducción de protones, esto debido a que no cuenta con grupos activos para poder realizar el transporte. Sin embargo, existe una respuesta electroquímica y de intercambio de iones de esta fracción, que se debe a los grupos silanoles presentes en la estructura del polímero.

Por último, los MEAs preparados a base del PPAS, muestran un comportamiento similar en las curvas de polarización respecto al Nafión®, se obtuvieron valores de densidad de corriente de 1118 mA/cm² y de 1220 mA/cm², y en la densidad de potencia de 281.6 mW/cm² y de 348.8 mW/cm², respectivamente para el PPAS y el Nafión®. Esto nos permite visualizar al polisiloxano per arilado sulfonado como una alternativa importante para su aplicación en celdas tipo PEM, es un material que por sí solo puede llegar a competir con el Nafión®, e ir sustituyéndolo poco a poco en la conformación de la celda. Además, se presentó la capacidad en la formación de membranas que tiene el PPAS, se pudieron obtener depósitos del material en diferentes sustratos, y al analizarlos por SEM/EDS se pudo observar que es un material capaz de formar películas homogéneas para su aplicación en este tipo de celdas de combustible.

Si bien, falta mucho para caracterizar y producir al polisiloxano descrito en el presente proyecto, se expone como una alternativa atractiva para ser utilizado en diferentes secciones de las celdas de combustible tipo PEM.

Perspectivas.

El polisiloxano per arilado sulfonado es un material con propiedades mecánicas y de transporte de protones interesantes, lo que permite visualizar diferentes rutas de aplicación en sistemas de almacenamiento de energía. Por lo anterior, derivado de la presente tesis doctoral, se proponen las siguientes perspectivas:

- ✓ Optimizar el proceso de Sulfonación, así como estudiar las propiedades y comportamientos del material a más altos grados de sulfonación, para poder determinar la relación estereoquímica óptima de agente sulfonante.
- ✓ Completar la caracterización del polisiloxano per arilado sulfonado mediante técnicas finas que puedan determinar peso molecular, de esta manera, hacer un estudio más detallado de los mecanismos de transporte y del comportamiento derivado de las cadenas poliméricas.
- ✓ Proponer una metodología para la obtención de MEAs, en donde sea más homogéneo la aplicación de la tinta catalítica, esperando obtener mejores resultados en la evaluación de los prototipos del celda de combustible.
- ✓ Realizar un estudio de las proporciones de fracciones que componen al PPAS, para obtener una mezcla de la fracción hidrofóbica e hidrofílica que genere materiales más eficientes para su aplicación como MEAs y membranas intercambiadoras de protones.
- ✓ Obtener y caracterizar una membrana hecha con el polisiloxano con buenas propiedades mecánicas y de conducción de protones.
- ✓ Proponer una metodología para la mezcla del polisiloxano con otros materiales, como es el caso de metales, sílices mesoporosas y/o arcillas; con la intención de generar una sinergia de los materiales, para la obtención de una alternativa que pueda sustituir por completo al Nafión®.

Agradecimientos por el apoyo al proyecto.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular, por el apoyo en la caracterización SEM/EDS y de RMN. Al laboratorio Q. Fernando de Jesús Amezcuita López, por el apoyo en la caracterización de espectroscopia IR. Al Dr. Ricardo Navarro y al Q. Fernando Amezcuita, por la valiosa orientación en la experimentación y caracterización del trabajo de investigación.

A CONACYT, por el apoyo de la beca otorgada para la realización de la tesis doctoral.

Anexo I

Propiedades del Carbon Vulcan®.

En las celdas de combustible tipo PEM, el catalizador usado más extensamente consiste en platino soportado sobre un material carbonoso. Los materiales carbonosos utilizados como soportes tienen la función de reducir la fase activa, al mismo tiempo que aumentan la estabilidad y actividad del catalizador, comparando con los correspondientes catalizadores metálicos “*bulk*”. El soporte sirve como conexión eléctrica entre el catalizador disperso y la capa de difusión de gas.

Además, hace de barrera física entre las partículas de metal, disminuyendo la velocidad de degradación debida a su aglomeración.

Estos materiales carbonosos utilizados como soporte tienen que cumplir una serie de requisitos:

- Alta área superficial para conseguir una buena dispersión del catalizador.
- Estructura porosa adecuada para tener una buena difusión de los reactivos y productos hasta y desde las partículas de catalizador.
- Buena conductividad eléctrica para facilitar la transferencia de electrones entre los electrodos de la pila.
- Química superficial adecuada para facilitar la interacción entre el precursor del metal y el soporte durante el proceso de síntesis, y obtener una elevada dispersión y pequeño tamaño de las partículas de metal.
- Resistencia a la corrosión.
- Permitir la recuperación del metal.
- Ser reproducible.
- Ser barato.

Sin embargo, es difícil encontrar un material carbonoso que cumpla todas las especificaciones. Hoy en día, los soportes más utilizados en pilas de combustible PEM son los negros de carbono, debido a su elevada conductividad eléctrica, su resistencia a la corrosión, su estructura porosa y su elevada área superficial.

Hay muchos tipos de negros de carbono, como el negro de acetileno, el Vulcan XC-72R o el negro de Ketjen. Entre las propiedades de estos materiales, el área superficial tiene gran influencia en la preparación y el comportamiento del electrocatalizador. Los catalizadores soportados sobre negros de carbono con baja área superficial, como por ejemplo el negro de acetileno, presentan generalmente una dispersión muy baja. Por otro lado, soportes con elevada área superficial como el negro Ketjen, presentan una elevada resistencia óhmica y problemas de transferencia de masa durante su uso en una pila de combustible.

El Vulcan XC-72R, que está formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y 60 nm y presenta un área superficial de alrededor de 250 m²/g, se utiliza extensamente como soporte de electrocatalizadores, debido a su buen compromiso entre la conductividad eléctrica y el área superficial suficientemente elevada y accesible. De hecho, es el material con el que se preparan los electrocatalizadores comerciales que existen en este momento (E TEK y Jonson Matthey).

Uno de los problemas que presenta el Vulcan XC-72R en su aplicación como soporte de electrocatalizadores es la presencia de microporos en su estructura. Las nanopartículas metálicas que se depositan dentro de los microporos presentan una actividad electrocatalítica menor, o incluso pueden llegar a no presentar actividad, debido a la dificultad de acceso que presentan los reactivos. El diámetro de poro dentro de las partículas de soporte es demasiado pequeño para permitir el acceso del combustible, el electrolito y los iones. Por otra parte, los microporos que son más pequeños que las partículas metálicas podrían llegar a bloquearse empeorando la difusión de reactivos y productos.

G.M González. (2015). Evaluación de materiales polisiloxanos como ionomeros en celdas de combustible tipo PEM (Tesis de licenciatura), Universidad de Guanajuato. División de Ciencias Naturales y Exactas.

Anexo II

Descripción electroquímica del electrodo de Pt en H₂SO₄.

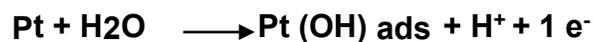
En la figura 1, se muestra el voltamperograma típico de un electrodo de Pt en H₂SO₄ 0.5 M entre 0 y 1.6 V/NHE a 100 mV/s, el cual es consistente con el reportado en la literatura bajo las mismas condiciones. Tres regiones de potencial son características en el voltamperograma: La región A (0 a 0.35 V) donde ocurre el proceso de electroadsorción-electrodesorción de hidrógeno, la región B (0.35 a 0.75 V) que corresponde a la región de la doble capa electroquímica y la región C (0.75 a 1.6 V) en donde se produce el proceso de electroadsorción-electrodesorción de oxígeno.

En la región A del voltamperograma, la electroadsorción de hidrógeno se caracteriza por los picos catódicos H_{A1} y H_{A2}, asociados con la adsorción de H sobre sitios activos de Pt con diferente energía. El pico catódico H_{A1} corresponde al hidrógeno adsorbido en los sitios activos más energéticos, mientras que H_{A2} corresponde al hidrógeno adsorbido en los sitios activos de menor energía. Los picos H_{D1} y H_{D2} son los equivalentes anódicos de H_{A1} y H_{A2}, respectivamente. El pico H_{D3} corresponde a la desorción de H a partir de sitios activos diferentes de aquellos que provienen de H_{D1} y H_{D2}. Estudios de adsorción de H en Pt sugieren que la estequiometría de adsorción de H:Pt es 1:1, de acuerdo con las siguientes reacciones.



En la región B, solo se produce corriente capacitiva asociada con la adsorción específica de aniones y moléculas de agua. Este intervalo de potencial es conocido como la región de carga de la doble capa electroquímica y sus propiedades dependen, fundamentalmente, de la composición iónica y pH del electrolito.

El proceso de electroadsorción de oxígeno (u oxidación superficial del electrodo) se produce durante el barrido de potencial anódico entre 0.75 y 1.6 V. Se ha sugerido que el proceso de oxidación superficial se describe a través del siguiente esquema de reacciones.



La electrodesorción de oxígeno o reducción superficial ($\text{PtOads} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{e}^- + \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$) se produce en el barrido inverso de potencial (barrido catódico) y se caracteriza por el pico catódico D, localizado alrededor de 0.7 V.

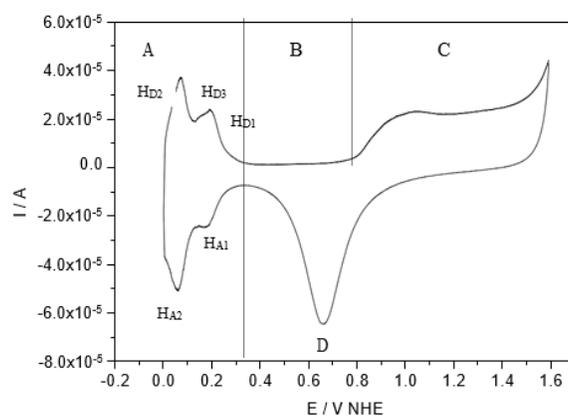


Figura 1 I vs E del electrodo de Pt en H_2SO_4 con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

A. Álvarez. (2015). *Electrodepositos de platino a partir de una sal. (Tesis de maestría). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.*

Anexo III

Cálculo de área electroquímicamente activa.

En la electroquímica de superficie, existen dos tipos de especies de hidrógeno (H) que pueden ser electroadsorbidas a la superficie de metales, el hidrógeno “*underpotential*” (H_{upd}) que es despositado en valores más positivos al valor termodinámico en el que se lleva a cabo la reacción reversible de evolución de hidrógeno, este fenómeno sucede en los metales Pt, Rh, Pd e Ir. La deposición “*overpotential*” sucede en valores más negativos con respecto a la reacción reversible de hidrógeno y sucede en todos los electrodos metálicos. La deposición upd sucede solo en los metales mencionados ya que en esos valores de potencial la electroadsorción de especies oxigenadas (O u OH) es más favorable energéticamente. La integración de la porción del voltamperograma cíclico correspondiente a la H_{upd} revela que se adsorbe hasta una monocapa antes del inicio de la HER. Dicha porción es la fracción integrada para obtener la carga asociada que se compara con la carga que corresponde a una transferencia ideal de un electrón normalizada por unidad de área (210 μC/cm²) y así obtener el valor de área que define al material estudiado.

G. Jerkiewicz. (2010). Electrochemical hydrogen adsorption ad absorption. Part 1: underpotential deposition of hydrogen. Electroatal, 1, 179-199.

S. Rudi, C. Cui, L. Gan y P. Strasser. (2014). Comparative study of the electrochemically active surface areas (ECSAs) of Pt alloy nanoparticles evaluated by H_{upd} and COstripping voltammetry. Electrocatalysis, 5, 408-418.

Anexo III

Propuesta del proceso de transporte protónico del polisiloxano per arilado sulfonado.

Con los datos de caracterización elemental y electroquímica del PPAS, en la figura A-III, se presenta una propuesta esquemática del posible mecanismo de transporte de protones que se lleva a cabo en la película de PPAS depositada, considerando la combinación de los mecanismos mencionados en el capítulo IV del presente trabajo. De acuerdo a estos modelos, la difusión vehicular se lleva a cabo por la migración de los protones de la solución ácida a través de la película de PPAS; los protones de la solución penetran en la película a través de los canales iónicos del PPAS moviéndose por las esferas de solvatación (moléculas de agua) que se encuentran aglomeradas en los grupos hidrofílicos (sulfónicos) del PPAS. La difusión Grotthuss se presenta en la región de las esferas de solvatación del agua y es relativamente rápida, llegando hasta la superficie del electrodo adsorbiéndose y desorbiéndose los protones. De esta manera, el espesor de la película y la cantidad de grupos sulfónicos determinan la cantidad de corriente que se puede generar al llevar a cabo el proceso de transporte de protones hacia el electrodo.

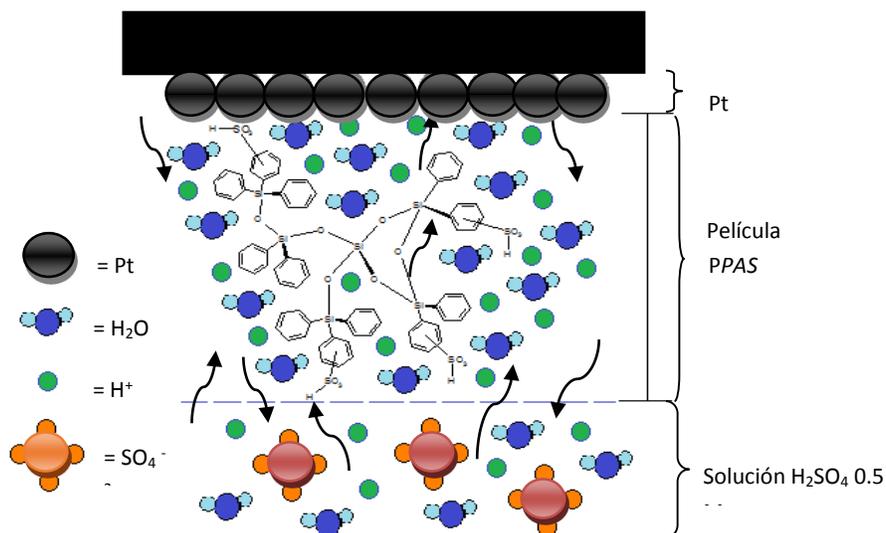


Figura A-III Esquema de transporte de protones a través del material PPAS hacia el electrodo de Pt.

Anexo IV

Productos generados del trabajo de tesis.

- **Publicación**

- ✓ González Guerra, G., Alatorre-Ordaz, A., Garcia, G., & Jaime-Ferrer, J. (2019). Synthesis and characterization of novel functionalized perarylated polysiloxane for proton exchange membrane fuel cells. *MRS Advances*, 4(64), 3579-3585. doi:10.1557/adv.2019.419

- **Congresos Internacionales**

- ✓ Euromembrane 2018; Valencia, España. 9-13 de julio, 2018. Presentación póster.

Synthesis and characterization of a novel functionalized crosslinked polysiloxane for proton exchange membrane fuel cell.

- ✓ XII Convención Internacional sobre Medio Ambiente y Desarrollo; La Habana, Cuba. 5-9 de julio, 2019. Presentación póster.

Evaluación de materiales polisiloxanos con propiedades conductoras de iones para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía.

- **Congresos Nacionales**

- ✓ IX Congreso Anual de la Sociedad de Ciencia y tecnología de Membranas; Querétaro, México. 22 y 23 de octubre 2020. Presentación oral.

Synthesis and characterization of a novel functionalized crosslinked polysiloxane for proton exchange membrane fuel cell.

- ✓ XLI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química; evento virtual. 22 al 24 de octubre. Presentación oral.

Evaluación de materiales polisiloxanos con propiedades conductoras de iones para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía.

- **Memorias en Extenso**

- ✓ G.M. González Guerra, M.A. Alatorre Ordaz, G. González García, J.A. Lambert. (2018). Synthesis and characterization of a novel functionalized crosslinked polysiloxane for proton exchange membrane fuel cell. p.1392-1393, ISBN: 978-84-09-03247-1.
- ✓ G.M. González Guerra, M.A. Alatorre Ordaz, G. González García, S.J. Ferrer. (2019). XII Convención Internacional sobre Medio Ambiente y Desarrollo. ISBN: 978-959-300-145-8